



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA

“METOXICARBONILACIÓN DE ESTIRENO, CATALIZADA POR COMPLEJOS DE PALADIO II CON LIGANDOS FÓSFORO NITRÓGENO”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUIMICO

GONZALO ANDRÉS VALDEBENITO ACUÑA

Profesor Guía: Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Profesor Patrocinante: Dr. Santiago Zolezzi Carvallo.

Santiago, Chile 2015

*Dedicado a María Acuña y Juan
Valdebenito.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Pedro Aguirre, quien ha sido fundamental en el desarrollo de esta memoria de título, en mi formación profesional y personal. Además de ser un docente que ha sabido entregar su conocimiento y ayuda, no solo como profesor y guía, sino que también como un gran amigo.

A Wasilli Carrillo, Romina Landerer, Karina Zuñiga, Benjamín Jorquera, Pablo López, Javiera Campos, Francisco Vera y Cesar Morales, por seguir compartiendo su amistad conmigo a pesar de que han pasado tantos años y porque han sido para mí verdaderos amigos.

A Nicolas Zuñiga, quien ha sido un amigo y fiel compañero, y quien ha compartido conmigo horas de estudio y entretención a lo largo de toda esta carrera. A José Gaete, Nathaly Godoy, Mario Medina, Alicia López, Jacqueline Fuentes, Paulo Cariaga, Jocelyn Cisternas, Lucas Prusanidis, Tiare Moreno, Raúl Fuentealba y Karla Ulises, por haber compartido conmigo grandes momentos y haber formado parte de este ciclo que finaliza con este trabajo.

A María de los Ángeles Cortes, Luis Honda, Gabriela Arriagada y Diego Pino, por haber sido un apoyo durante la primera etapa del programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile. Por esas interminables tardes de estudio y sufrimiento de las cuales salimos airosos.

Como olvidar el apoyo entregado por Gabriel Abarca, quien me brindo su amistad y ayuda al integrarme al staff del laboratorio de catálisis homogénea, y quien a la distancia, sigue enseñándome de la hermosa química que realizamos en nuestro querido laboratorio 407. A Patricio Cancino, por haberme brindado su apoyo y ayuda a lo largo de este proceso, a Camila Negrete, por compartir su conocimiento y por su constante preocupación en mi desarrollo profesional, a Catalina Sandoval por su preocupación por mi persona y por el buen humor compartido, a Braulio Aranda, con quien he compartido gratos momentos y quien ha sido el compañero de laboratorio que nunca falla. A Eryck García, Bárbara del Carpio, Mario Medina, Tiare Moreno, Paulo Cariaga y Lucas Prusanidis, quienes han compartido gratos momentos conmigo en nuestro laboratorio.

A mi familia, a mi madre, María Acuña, a mi padre, Juan Valdebenito y mi hermano, Nicolás Valdebenito, quienes han sido apoyo fundamental a lo largo de

toda mi vida. A mis padres quienes me han educado e incentivado a sacar adelante mi carrera. Porque han sido ejemplo de respeto y educación, porque han tenido paciencia y me han corregido, y porque a ellos les debo mis logros y aciertos.

A Macarena Hernández, quien me ha entregado su amor de forma incondicional, porque ha sido compañera fiel y mi mejor amiga. Porque me ha amado tal cual soy y me ha acompañado durante todos estos años.

Finalmente, doy gracias a Dios por haberme permitido conocer a este inmenso grupo de personas, con las cuales he pasado grandes momentos y quienes han sido un apoyo fundamental a lo largo de mi vida. Por ser mí aliento y quien me ha dado la fuerza y capacidad de querer seguir avanzando en este amado mundo de la Química.

INDICE DE CONTENIDOS.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Catalizador y catálisis.	1
1.2 Carbonilación.	5
1.3 Monofosfina, difosfina y ligandos hemilabiles fósforo-nitrógeno.	9
1.4 Ligandos fósforo-nitrógeno (P-N).	11
1.5 Actividad y selectividad.	12
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	15
2.1 Hipótesis.	15
2.2 Objetivos generales.	15
2.3 Objetivos específicos.	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS.	16
3.1 Materiales.	16
3.1.1 Solventes y reactivos.	16
3.1.2 Equipos.	16
3.2 Métodos.	17
3.2.1 Síntesis de ligandos P-N.	17
3.2.1.1 Síntesis de N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina (L1).	18
3.2.1.2 Síntesis de N-(difenilfosfino) picolinamida (L2).	19
3.2.1.3 Síntesis de N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3).	21
3.2.2 Síntesis de complejos de Pd (II) con ligandos P-N.	22

3.2.2.1 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina) (Cl) ₂ (C1).	22
3.2.2.2 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)(Cl) ₂ (C2).	23
3.2.2.3 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida) (Cl) ₂ (C3).	25
3.2.3 Reacciones catalíticas.	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	28
4.1 Resonancia Magnética Nuclear ¹ H-RMN y ³¹ P-RMN.	28
4.2 Espectroscopia Infrarroja IR.	31
4.3 Análisis Elemental.	31
4.4 Resultados Catalíticos.	33
4.4.1 Estudio de la influencia de la estructura de los ligandos P-N N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina (L1), N-(difenilfosfino) picolinamida (L2) y N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3), en la reacción de metoxicarbonilación de estireno.	33
4.4.2 Estudio de la influencia del ligando auxiliar en la reacción de metoxicarbonilación de estireno.	38
4.4.2.1 Influencia del ligando auxiliar PPh ₃ .	39
4.4.2.2 Reemplazo del ligando auxiliar PPh ₃ por el ligando P-N N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina (L1) y N-(difenilfosfino) picolinamida (L2).	44
5. CONCLUSIÓN.	48
6. REFERENCIAS.	49
7. ANEXOS.	51

INDICE DE ILUSTRACIONES.

FIGURA 1: Perfil de energía para una reacción sin la presencia de un catalizador y para una reacción catalizada.	3
FIGURA 2: Principales reacciones de carbonilación de olefinas.	6
FIGURA 3: Mecanismos de reacción para la alcoxycarbonilación.	7
FIGURA 4: Ligandos P-N: (L1) N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina; (L2) N-(difenilfosfino) picolinamida; (L3) N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida.	11
FIGURA 5: Catalizadores de paladio con ligandos P-N: (C1) Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina) (Cl) ₂ ; (C2) Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)(Cl) ₂ ; (C3) Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)(Cl) ₂ .	12
FIGURA 6: Hidroformilación de etileno.	13
FIGURA 7: Hidroformilación de 1-alqueno.	14
FIGURA 8: Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina.	19
FIGURA 9: Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) picolinamida.	20
FIGURA 10: Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida.	22
FIGURA 11: Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina) (Cl) ₂ .	23
FIGURA 12: Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)(Cl) ₂ .	24

FIGURA 13: Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)(Cl) ₂ .	25
FIGURA 14: Esquema para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd(II) con ligandos P-N.	26
FIGURA 15: Cromatograma para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd (II).	27
FIGURA 16: Equilibrio tautomerico: (a) N-(difenilfosfino) picolinamida (L2) y (b) N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3).	29
FIGURA 17: Formación del complejo [Pd(L1)(SO(CH ₃) ₂)]Cl ₂ .	30
FIGURA 18: Gráfico de conversión: conversión vs. tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno.	34
FIGURA 19: Reacciones laterales para la reacción de metoxicarbonilación de estireno. (a) Adición de metanol y (b) hidrogenación.	38
FIGURA 20: Presencia del ligando L en los intermediarios catalíticos de la reacción de metoxicarbonilación.	40
FIGURA 21: Gráfico de conversión: conversión vs. tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por el complejo C1 sin fosfina, 1 mol de fosfina y 2 moles de fosfina.	40
FIGURA 22: Gráfico de conversión: conversión vs. tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por el complejo C2 sin fosfina, 1 mol de fosfina y 2 moles de fosfina.	41
FIGURA 23: Complejo Pd(P-N)(PPh ₃) ₂ Cl ₂ .	43
FIGURA 24: Gráfico de conversión: conversión vs. tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por el complejo C1 empleando 1 mol de fosfina y 1 mol de ligando L1.	44

FIGURA 25: Gráfico de conversión: conversión vs. tiempo para la reacción de metoxycarbonilación de estireno catalizada por el complejo C2 empleando 1 mol de fosfina y 1 mol de ligando L2. 45

FIGURA 26: Complejo Pd(P-N)₂Cl₂. 47

INDICE DE TABLAS.

TABLA 1: Tiempos de retención para los productos de la reacción de metoxicarbonilación de estireno.	27
TABLA 2: Metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd (II).	34
TABLA 3: Metoxicarbonilación de estireno empleando el complejo C1 y PPh ₃ como ligando auxiliar.	41
TABLA 4: Metoxicarbonilación de estireno empleando el complejo C2 y PPh ₃ como ligando auxiliar.	42
TABLA 5: Metoxicarbonilación de estireno utilizando ligando L1 y PPh ₃ como ligando auxiliar.	45
TABLA 6: Metoxicarbonilación de estireno utilizando ligando L2 y PPh ₃ como ligando auxiliar.	46

RESUMEN

En este trabajo, se investigó la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno (N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina, N-(difenilfosfino) picolinamida y N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida). Tanto los ligandos, como los complejos sintetizados fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{31}P -RMN), espectroscopia infrarroja (IR) y análisis elemental.

Los estudios muestran que los complejos $\text{Pd}(\text{N}(\text{difenilfosfino})(\text{piridin-2-il})\text{metanamina})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{N}(\text{difenilfosfino})\text{picolinamida})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{N}(\text{difenilfosfino})\text{pirazina-2-carboxamida})\text{Cl}_2$ son activos como catalizadores en la reacción de metoxicarbonilación de estireno, empleando relaciones equimolares de trifenilfosfina (PPh_3) y ácido p-toluensulfónico (TsOH). La reacción permite obtener 2-fenilpropanoato de metilo y 3-fenilpropanoato de metilo en una mezcla de solventes tolueno/MeOH. Los catalizadores propuestos mostraron conversiones del 93% con selectividades del 97% para el isómero ramificado después de 15 h de reacción. Además, se realizó un estudio de la influencia del ligando auxiliar PPh_3 , en la metoxicarbonilación de estireno empleando relaciones catalizador/ PPh_3 de 1:0, 1:1 y 1:2. Se encontró que los mejores resultados catalíticos se obtienen con una relación catalizador/ PPh_3 de 1:1. Por otra parte, cuando se utilizó como ligando auxiliar un ligando fósforo-nitrógeno los sistemas catalíticos mostraron nula o muy baja actividad.

STYRENE METHOXYCARBONYLATION CATALYZED BY METAL COMPLEXES OF Pd (II) WITH PHOSPHORUS-NITROGEN LIGANDS

In this work, the catalyzed reaction of methoxycarbonylation of styrene by palladium (II) complexes with phosphorus-nitrogen ligands (N-(diphenylphosphino) (pyridin-2-yl) methanamine, N-(diphenylphosphino) picolinamide, and N-(diphenylphosphino) pyrazine-2-carboxamide) was investigated. The synthesized ligands and complexes were characterized by proton and phosphorus nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$ and $^{31}\text{P-NMR}$), infrared spectroscopy (IR) and elemental analysis.

The results showed that Pd (N-(diphenylphosphino) (pyridin-2-yl) methanamine) Cl_2 , Pd (N-(diphenylphosphino) picolinamide) Cl_2 and Pd (N-(diphenylphosphino) pyrazine-2-carboxamide) Cl_2 complexes are active as catalysts in the methoxycarbonylation reaction of styrene using an equimolar ratio of triphenylphosphine (PPh_3) and p-toluenesulfonic acid (TsOH). The reaction allows to obtain methyl 2-phenylpropanoate and methyl 3-phenylpropanoate in a solvent mixture toluene/MeOH. The proposed catalysts showed around of conversions of 93% with 97% of selectivity for the branched ester after 15 h. of reactions. Further, a study of the PPh_3 influence when it is used as auxiliary ligand was carried out, using catalyst/ PPh_3 ratios of 1:0, 1:1 and 1:2 in the methoxycarbonylation reaction of styrene. The best co phosphorus-nitrogen ligand conversions were obtained with a catalyst/ PPh_3 ratio of 1:1. Moreover, when a phosphorus-nitrogen ligand was used as auxiliary ligand the systems showed no or very low activity.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Catalizadores y catálisis.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio sin consumirse en dicha reacción. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en los productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico [1]. El término catalizador fue introducido por J. J. Berzelius en 1835, para referirse a cualquier sustancia que con su mera presencia provoca reacciones químicas, que de otro modo no ocurrirían. Más tarde, en 1902 W. Ostwald dio una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso. En 1981 finalmente, la definición aceptada por la IUPAC es la siguiente: *“un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”*.

Los catalizadores son muy utilizados en la industria química; se estima que contribuyen a la sexta parte del valor de todas las mercancías manufacturadas de los países industrializados. Por ejemplo, un paso clave en la producción de ácido sulfúrico, es la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 . El amoníaco, otro producto químico esencial para la industria y la agricultura, se produce por

reducción catalítica del N_2 con H_2 . Los catalizadores inorgánicos se utilizan para la producción de productos químicos orgánicos como esteroides, ácidos carboxílicos y aldehídos, además de productos derivados del petróleo tales como combustibles, productos petroquímicos y plásticos de polialquenos. Por otra parte, los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la obtención de un medio ambiente más limpio, permitiendo la destrucción de contaminantes mediante el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos [2].

El efecto de un catalizador es puramente cinético, acelerando una reacción que termodinámicamente es posible. Sin embargo, un catalizador puede afectar la distribución de productos catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes. Un catalizador incrementa la velocidad de los procesos al generar nuevas rutas de reacción con energías de activación menores (figura 1). Al ser ΔG una función de estado, el catalizador no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción total (ΔG^0).

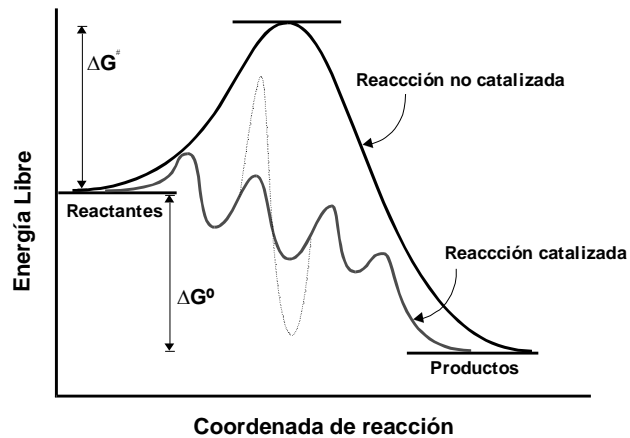


Figura 1. Perfil de energía para una reacción sin la presencia de un catalizador y para una reacción catalizada.

Dentro de los tipos de catalizadores podemos distinguir dos familias: los catalizadores heterogéneos y los catalizadores homogéneos. Los catalizadores heterogéneos están presentes en una fase diferente a la de los reactivos. En los procesos de catálisis heterogénea, el catalizador está presente generalmente en fase sólida y los reactantes en fase líquida o gas, por lo que la reacción catalítica ocurre en la interface, es decir, en la superficie del catalizador. Por otra parte, los catalizadores homogéneos si se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto significa que en una mezcla de reacción líquida no se puede distinguir el catalizador de los sustratos.

Los procesos catalíticos homogéneos se caracterizan por tener elevada actividad y selectividad en condiciones suaves de temperatura. El mayor problema de los procesos catalíticos homogéneos en su aplicación industrial es la separación del catalizador. Sin embargo en la última década este problema se ha mejorado con los procesos bifásicos en líquidos iónicos. A pesar del crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea en la industria, la cantidad de productos así obtenidos es muy inferior a la obtenida mediante procesos heterogéneos [1].

Los procesos catalíticos homogéneos tardaron más en desarrollarse que los procesos heterogéneos. En un comienzo se trabajó con catalizadores sumamente simples; un ejemplo es el catalizador de hidroformilación descubierto accidentalmente por Roelen en los años 30 ($\text{CoH}(\text{CO})_4$) mientras se investigaba la reacción de Fischer-Tropsch. Otro ejemplo, es el proceso de hidroformilación Rurhchemie/Rhône-Poulenc, el cual utiliza un catalizador de rodio ($\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2$), en donde el TPPTS es la sal sódica de un ligando trifenilfosfina trisulfonada. Este tipo de ligandos fosfina permite operar en condiciones más suaves de presión y temperatura, obteniendo mejor selectividad que el anterior catalizador de cobalto desarrollado para procesos de hidroformilación. Posteriormente, Wilkinson y colaboradores descubrieron el catalizador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ utilizado en la hidrogenación de alquenos. Este descubrimiento supone un punto de inflexión en el desarrollo de la catálisis homogénea, abriendo paso a un boom en la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores.

1.2 Carbonilación.

Las reacciones de carbonilación catalizadas por metales de transición son muy importantes en síntesis orgánica así como en la producción industrial, ya que permiten la obtención de una gran variedad de compuestos carbonilados. Por ejemplo, actualmente la hidroformilación de propeno para producir butanal es uno de los procesos químicos más importantes que emplea catalizadores homogéneos. En la síntesis vía catálisis asimétrica, la hidroformilación y otras hidrocarbonilaciones de olefinas se han estudiado ampliamente. Este tipo de procesos son promovidos solo por catalizadores homogéneos y su principal importancia se debe al hecho de que los productos que se pueden obtener (aldehídos ópticamente activos, ácidos carboxílicos, ésteres y sus derivados) son de gran interés industrial. Este tipo de catalizadores son la llave para obtener intermediarios para varios fármacos, agroquímicos y otros productos importantes en química fina [3]. Las reacciones de carbonilación involucran la reacción de sustratos insaturados, tales como olefinas, dienos y acetilenos con monóxido de carbono y un segundo reactivo (H_2 , agua, alcohol, amina primaria o secundaria), permitiendo la síntesis de aldehídos (por hidroformilación con gas de síntesis), de ácidos (hidrocarboxilación), de ésteres (alcoxicarbonilación) y de amidas (aminocarbonilación) [4].

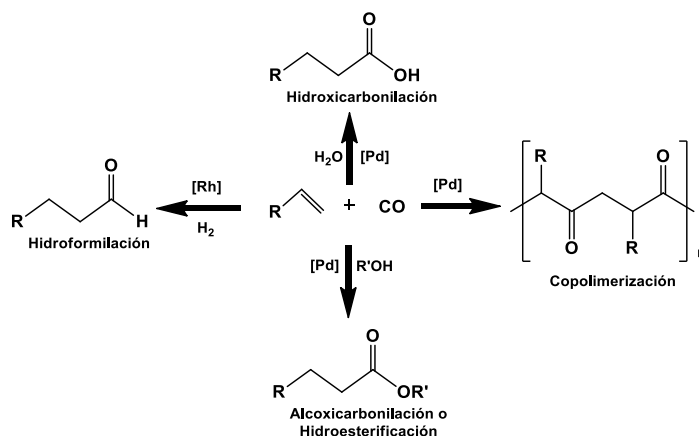


Figura 2. Principales reacciones de carbonilación de olefinas.

Los procesos de carbonilación en los cuales se usan alcoholes como reactantes dan lugar a la obtención de ésteres como productos. Estos compuestos se utilizan principalmente como esencias artificiales de frutas, condimentos, componentes para perfumes, disolventes en las preparaciones de lacas, plastificantes y agentes fumigantes [5]. Los procesos de carbonilación donde se emplea metanol se conocen con el nombre de metoxycarbonilación. Existen algunos estudios del uso de complejos de metales de transición como catalizadores para la reacción de metoxycarbonilación de olefinas, sin embargo la gran mayoría se basa en complejos de paladio [6]. Catalizadores de paladio (II) muestran moderadas actividades en esta reacción, debido a que el catalizador se descompone bajo alta presión de monóxido de carbono.

El paladio es un metal que tiene dos estados de oxidación estables (Pd^0 y Pd^{+2}), por lo que presenta una gran facilidad de intercambio redox entre ellos. Por este motivo, es el metal más apropiado para ser utilizado en reacciones catalíticas donde existen intermediarios de reacción en los cuales el metal cambia sus estados de oxidación [7]. La estabilidad relativa de estos intermedios

catalíticos es crucial durante el transcurso de la reacción catalítica, por lo cual se requieren ligandos que permitan modular las propiedades redox del metal.

Los compuestos vinil aromáticos como el estireno, son de principal interés como materiales de partida, ya que conducen a productos de valor comercial utilizando sustratos de bajo costo. Ejemplo de ello son los antiinflamatorios no esteroideos (ibuprofeno y naproxeno). En esta reacción se forman dos ésteres, uno lineal y otro ramificado. La regioselectividad depende del sistema catalítico empleado, así como de las condiciones de reacción utilizadas [8].

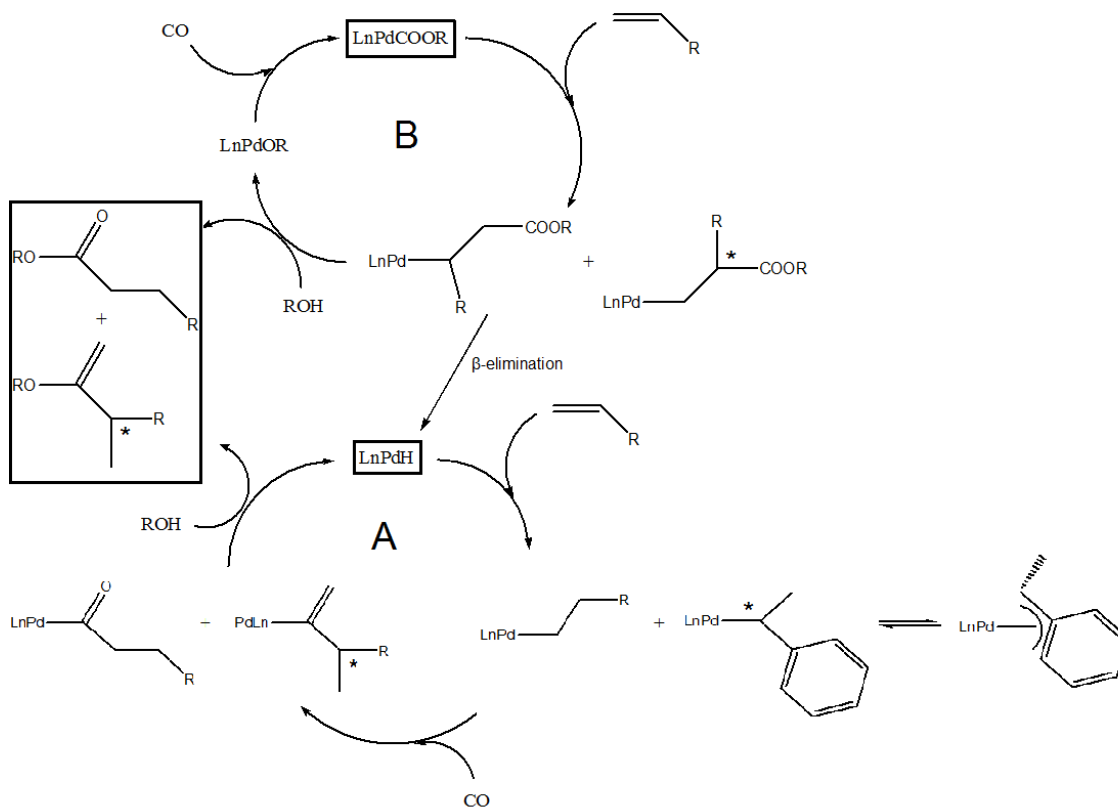


Figura 3: Mecanismos de reacción para la alcoxicarbonilación.

Es sabido que la reacción de alcoxicarbonilación podría proceder a través de dos mecanismos diferentes (figura 3), vía paladio-hidruro o paladio-alcoxicarbonil [9]. Se ha informado que la inserción de estireno en un enlace metal acilo conduce a productos ramificados, mientras que la inserción en hidruros conduce a productos lineales [10]. La reacción catalítica puede iniciarse, ya sea a través de un complejo paladio-hidruro (ciclo A), o a través de una especie paladio-alcoxicarbonil (ciclo B). En el ciclo de hidruro, el primer paso es la inserción del alqueno en el enlace Pd-H para formar un complejo alquilo, seguido de la coordinación y la inserción migratoria de CO para producir una especie Pd-acilo. La alcoholisis del complejo Pd-acilo regenera el complejo Pd-H y produce el éster. En el ciclo alcoxicarbonilo, el alqueno se inserta en el enlace Pd-carbono del complejo paladio-alcoxicarbonilo, seguido de la alcoholisis, para producir un complejo paladio-alcoxi y el éster. La coordinación y la inserción migratoria de CO regeneran el complejo inicial paladio-alcoxicarbonilo. Se ha demostrado que la producción de las especies Pd-H de los complejos formados en el ciclo B, se producen a través de una β -eliminación de un éster insaturado después de la inserción de un alqueno. Cuando el sustrato es un vinilareno por ejemplo, el intermediario alquilo ramificado puede ser estabilizado a través de la formación de una especie π -bencílica con dos complejos en equilibrio. Se cree que la existencia de este equilibrio podría desempeñar un papel importante en la regioselectividad de la reacción catalítica [11].

1.3 Monofosfina, difosfina y ligandos hemilábiles fósforo-nitrógeno.

I. del Rio y colaboradores estudiaron la influencia de ligandos del tipo monofosfina y difosfina en la regioselectividad de la reacción de hidroxycarbonilación de estireno. Tanto las monofosfinas como las difosfinas mostraron conversiones elevadas (cerca del 100%), sin embargo, la regioselectividad es influenciada por el tipo de fosfina. En el caso de las monofosfinas, el producto de reacción mayoritario resultó ser el ácido 2-fenilpropiónico (regioselectividad 95%) el que corresponde al ácido carboxílico ramificado, mientras que mediante el uso de ligandos difosfina se obtuvo como producto mayoritario el ácido 3-fenilpropiónico (regioselectividad 88%) que corresponde al ácido carboxílico lineal. Finalmente los autores concluyeron que los ligandos monofosfina y difosfina son capaces de controlar la regioselectividad de la reacción de hidroxycarbonilación, ya que las fosfinas monodentadas orientan la reacción hacia productos ramificados, mientras que las fosfinas bidentadas orientan la reacción a la formación de productos lineales [12].

Como alternativa a los ligandos fosforados monodentados y bidentados extensamente estudiados se propone en esta tesis el uso de ligandos hemilábiles fósforo-nitrógeno, los cuales en el último tiempo han despertado gran interés en aplicaciones catalíticas homogéneas. Este tipo de ligandos conjugan las propiedades estéricas y electrónicas del fósforo y nitrógeno. Una de las razones más importantes de este hecho, es que este tipo de ligandos reúne al mismo tiempo propiedades de un átomo σ -dador y π -aceptor (átomo de fósforo) y de un átomo σ -dador (átomo de nitrógeno). Estas propiedades de fósforo y nitrógeno pueden definir la manera de coordinación del ligando sobre el centro metálico (mono-bidentado, cis-trans, etc.), y al mismo tiempo modular las propiedades

estéricas y electrónicas de los dos átomos dadores durante el proceso catalítico. De esta manera, la presencia de dos átomos en el ligando con diferente capacidad coordinante puede influir en la reactividad y la estabilidad de los intermedios del ciclo catalítico [7].

Una aplicación de este tipo de ligandos ha sido desarrollada por Dekker y colaboradores, mostrando un estudio de la inserción de CO sobre el enlace metal-CH₃, etapa clave en la reacción de alcoxicarbonilación, utilizando catalizadores de paladio y platino que contienen ligandos hemilábiles fósforo-nitrógeno [13,14]. Por otra parte, Chelucci estudio la etoxicarbonilación de estireno con una selectividad total hacia el éster ramificado con un exceso enantiomérico superior al 20%, cuando se usó un precursor del tipo PdCl₂(P-N). En vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta las condiciones de trabajo utilizadas, los autores concluyeron que el ligando se coordinaba de una manera monodentada al centro metálico en lugar de una forma bidentada [15,16]. Los antecedentes encontrados y las características descritas para este tipo de ligandos los hace sumamente atractivos para ser estudiados en nuevas reacciones de carbonilación.

1.4 Ligandos fósforo-nitrógeno (P-N).

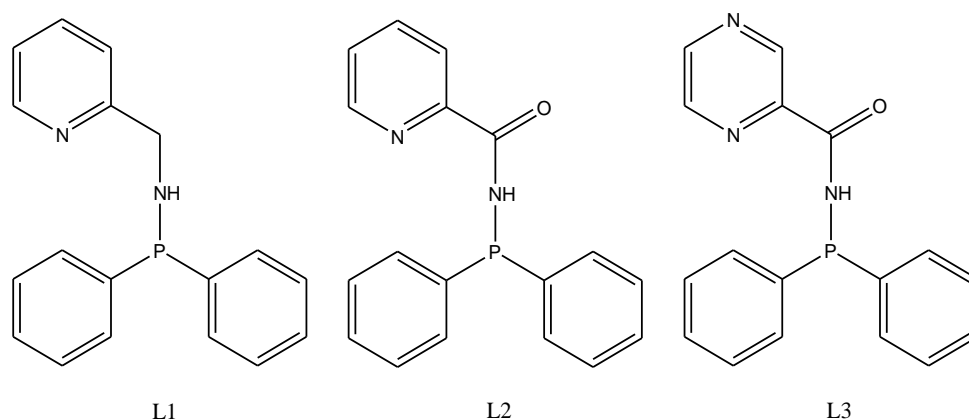


Figura 4. Ligandos P-N: (L1) N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina; (L2) N-(difenilfosfino) picolinamida; (L3) N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida.

En esta Memoria de Título se propone la síntesis y caracterización de nuevos ligandos fosforo-nitrógeno (figura 4) y sus complejos de Pd (II) (figura 5). El punto fundamental en estos estudios ha sido el diseño de nuevos compuestos de paladio (II), los cuales representan una alternativa como catalizadores en la reacción de metoxicarbonilación de olefinas.

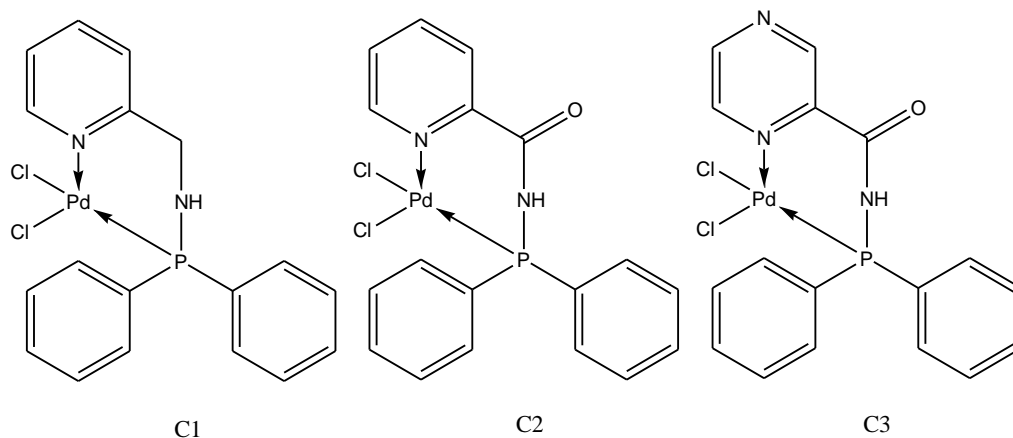


Figura 5. Catalizadores de paladio con ligandos P-N: (C1) Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina)(Cl)₂; (C2) Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)(Cl)₂; (C3) Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)(Cl)₂.

1.5 Actividad y selectividad.

Una propiedad importante en un catalizador es su actividad, estabilidad y selectividad, la que puede ser definida de las siguientes maneras.

El número de ciclos o Turnover Number (TON): Expresa el número de moles de productos obtenidos por mol de catalizador, y proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción.

$$TON = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles obtenidos de producto}}{\text{moles de catalizador}}$$

La frecuencia de repetición o Turnover Frequency (TOF): Se define como la cantidad de moles de producto formados por unidad de tiempo dividida por la

cantidad de moles de catalizador y es una medida de la actividad en una unidad de tiempo determinada.

$$TOF = \frac{n^{\circ} \text{ de moles obtenidos de producto}}{\text{tiempo} \times \text{moles de catalizador}}$$

Selectividad: Se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para producir un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados.

En una reacción química en general, y en particular en una reacción catalítica, se pueden considerar diferentes aspectos de la selectividad. Se describen a continuación los conceptos de quimio- y regio-selectividad.

Una reacción es quimioselectiva si un grupo funcional (éster, ácido, aldehído, alcohol, alcano o alqueno) se obtiene preferentemente en lugar de otros. La figura 6, muestra la hidroformilación de etileno. Si no se forma etano y sólo se obtiene el propanal, se dice que la reacción es quimioselectiva en el aldehído.

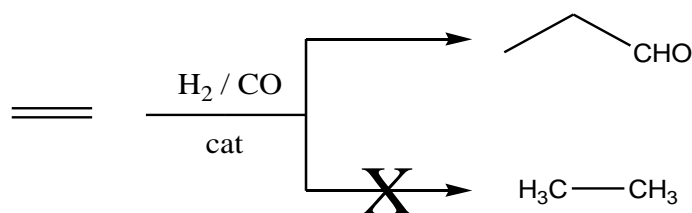


Figura 6: Hidroformilación de etileno.

Cuando una reacción puede dar lugar a varios isómeros estructurales y produce sólo uno de ellos se dice que es regioselectiva. La figura 7, muestra un ejemplo de este tipo de reacciones.

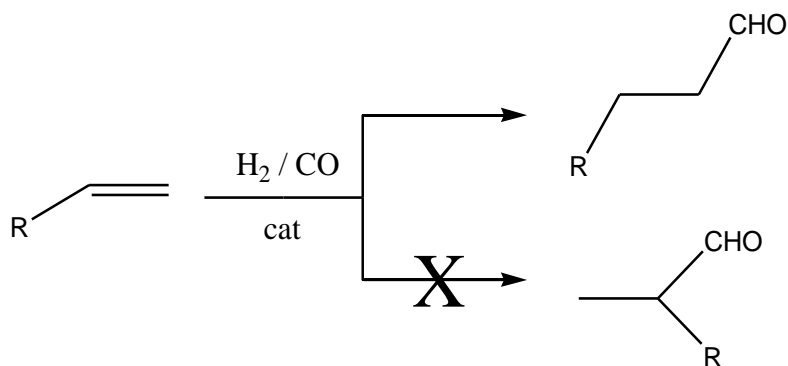


Figura 7: Hidroformilación de 1-alkeno.

En la hidroformilación de un 1-alkeno (figura 7) se pueden formar dos isómeros estructurales, uno lineal y otro ramificado. Si se obtiene uno de ellos exclusivamente, se dice que la reacción es regioselectiva en ese isómero. Si se obtiene uno de ellos de forma mayoritaria, se suele expresar la regioselectividad de la reacción en tanto por ciento de ese isómero respecto al total de isómeros formados [1].

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.

2.1 Hipótesis.

Los efectos electrodonadores de los heteroátomos nitrógeno y fósforo de los ligandos fósforo-nitrógeno (P-N), estabilizarán estados de oxidación bajos en el átomo de paladio, favoreciendo la formación de intermediarios hidruros y carbonilos activos en la reacción de metoxycarbonilación de estireno.

2.2 Objetivos generales.

1. Sintetizar y caracterizar nuevos ligandos y complejos de Pd (II), conteniendo ligandos mixtos P-N, para ser estudiados como catalizadores en la reacción de metoxycarbonilación de estireno en fase homogénea.

2.3 Objetivos específicos.

1. Síntesis y caracterización de ligandos mixtos fósforo-nitrógeno (P-N).
2. Síntesis y caracterización de complejos metálicos de Pd (II), conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno (P-N).
3. Realizar un estudio comparativo de la conducta catalítica de catalizadores de Pd (II) con ligandos fósforo-nitrógeno en la reacción de metoxycarbonilación de estireno.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1 Materiales.

3.1.1 Solventes y reactivos.

Todos los disolventes y estireno fueron obtenidos en Merck. Los disolventes fueron purificados previamente a su uso siguiendo procedimientos descritos en la literatura [17].

Los reactivos 2-aminometilpiridina, picolinamida, pirazinacarboxamida, clorodifenilfosfina, trietilamina, cloruro de paladio (II) y ácido paratoluensulfónico fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich y utilizados sin purificar.

3.1.2 Equipos.

Los análisis de resonancia magnética nuclear de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz perteneciente a la Universidad de Chile. El procesamiento de los espectros fueron realizados mediante el software MestReNova 6.02[©].

Los análisis de espectrofotometría infrarroja fueron realizados en KBr en un equipo FT-IR Spectrometer Spectrum Two en la Universidad de Chile. El

procesamiento de los datos fue realizado mediante el software Chem Sketcht ACD 1D NMR Manager.

Los análisis elementales fueron realizados en el Instituto de Investigación Química (IIQ) del CSIC en Sevilla, utilizando un equipo LECO TruSpec HCN Elemental Analyzer.

El análisis de los productos de las reacciones catalíticas fueron realizados en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo Clarus 580 GC con detector FID, utilizando una columna capilar Elite-5, de dimensiones: 30mx0.32mmx1.0µm.

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en un reactor Parr de alta presión, acero inoxidable, equipado con un controlador de temperatura PID, termocupla, válvula de alimentación de gases, válvula para muestreo y seguridad.

3.2 Método.

3.2.1 Síntesis de ligandos P-N.

Los tres ligandos P-N utilizados en este trabajo fueron sintetizados siguiendo procedimientos descritos por nuestro grupo en la literatura para ligandos similares [18]. Todos los compuestos fueron sintetizados empleando la técnica Schlenk. Los ligandos propuestos fueron caracterizados mediante resonancia

magnética nuclear (^1H -RMN y ^{31}P -RMN), análisis elemental y espectroscopia infrarroja.

3.2.1.1 Síntesis de N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina (L1).

En un tubo Schlenk se adicionó 2-aminometilpiridina (1,5 g: 13,87 mmol) en THF (20 mL) y se agitó por unos segundos hasta lograr una solución homogénea. Luego sobre esta solución se agregó trietilamina (3,87 mL: 27,74 mmol) y se agitó durante unos minutos. Una vez formada esta solución, se sumergió en hielo con la finalidad de alcanzar una temperatura de 0°C . Posteriormente, se agregó gota a gota y muy lentamente durante un periodo mínimo de 4 h clorodifenilfosfina (2,49 mL: 13,87 mmol) bajo agitación, cuidando que la temperatura no supere los 0°C . Una vez terminada la adición de clorodifenilfosfina se obtuvo una solución amarillenta-marrón, la cual fue calentada a reflujo durante un periodo de 2 a 3 h. Producto de esta reacción se obtuvo un precipitado de color blanco correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Luego la solución obtenida fue separada del clorhidrato de trietilamina mediante filtración, y evaporada a sequedad. Como resultado se obtuvo un aceite de color amarillo pálido, el cual fue precipitado en una mezcla cloroformo/hexano. Una vez obtenido el compuesto puro este fue secado al vacío (figura 8).

^1H RMN 300 MHz (CDCl_3): δ 8,38 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,37$ Hz, H_a , 1H), δ 7,44-7,23 (m, H_b , PPh₂ 11 H), δ 6,96 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6,97, 6,96$ Hz, H_c , 1H), δ 6,64 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,63$ Hz, H_d , 1H), δ 4,66 (t, $J_{\text{H-H}} = 4,66$ Hz, H_e , 2H), δ 4,1 (s, $J_{\text{H-H}} =$ Hz, NH, 1H). **^{31}P RMN 300 MHz (CDCl_3):** δ 62,57 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm^{-1}):** 3437, 1586 (NH); 3049, 744 (CH); 2915, 1433 (CH_2); 1072 (C-N); 859 (P-N). **AE $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ Calculado**

(experimental): C: 73,96 (71,29); H: 5,86 (5,50); N: 9,58 (5,28). **Rendimiento:** 29,94%.

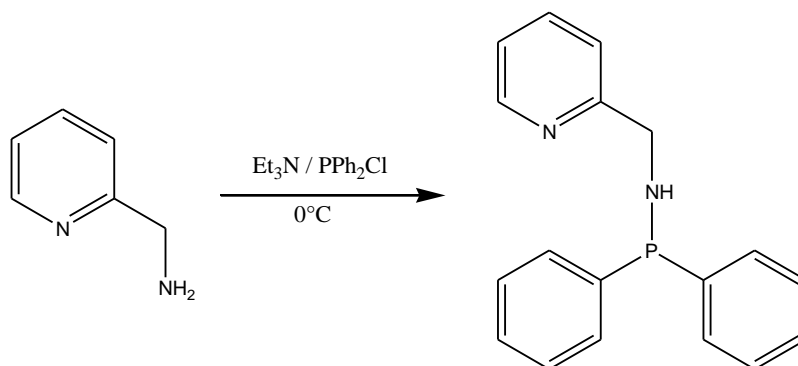


Figura 8. Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina.

3.2.1.2 Síntesis de N-(difenilfosfino) picolinamida (L2).

En un tubo Schlenk se adicionó picolinamida (1,5 g: 12,28 mmol) en THF (20 mL) y se agitó por unos segundos hasta lograr una solución homogénea. Luego sobre esta solución se agregó trietilamina (3,42 mL: 24,56 mmol) y se agitó durante unos minutos. Una vez formada esta solución se sumergió en hielo con la finalidad de alcanzar una temperatura de 0°C. Posteriormente se agregó gota a gota y muy lentamente durante un periodo mínimo de 4 h. clorodifenilfosfina (2,20 mL: 12,28 mmol) bajo agitación, cuidando que la temperatura no supere los 0°C. Una vez terminada la adición se obtuvo una solución amarillenta-marrón, la cual fue calentada a reflujo durante un periodo de 2 a 3 h. Producto de esta reacción se obtuvo un precipitado de color blanco correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Luego la solución obtenida fue separada del clorhidrato de trietilamina mediante filtración, y evaporada a sequedad. Como resultado se

obtuvo un aceite de color amarillo pálido, el que fue precipitado en una mezcla cloroformo/hexano. Una vez obtenido el compuesto puro, este, fue secado al vacío (figura 9).

^1H RMN 300 MHz (CDCl_3): δ 8,66 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,66$ Hz, OH, 1H), δ 8,55 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,54$ Hz, Ha, 1H), δ 8,26 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,24$ Hz, Hd, 1H), δ 7,89-7,83 (dt, $J_{\text{H-H}} = 7,88$ -7,87 Hz, Hc, 1H), δ 7,54-7,37 (m, Hb, PPh_2 , 11H), δ 7,11 (s, NH, 1H). **^{31}P RMN 300 MHz (CDCl_3):** δ 23,69 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm^{-1}):** 3300, 1452 (N-H), 3059, 698 (C-H); 1692 (C=O); 1412 (C-N); 817 (P-N). **AE $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OP}$ Calculado (experimental):** C: 70,58 (70,80); H: 4,94 (5,23); N: 9,15 (9,18). **Rendimiento:** 47,11%.

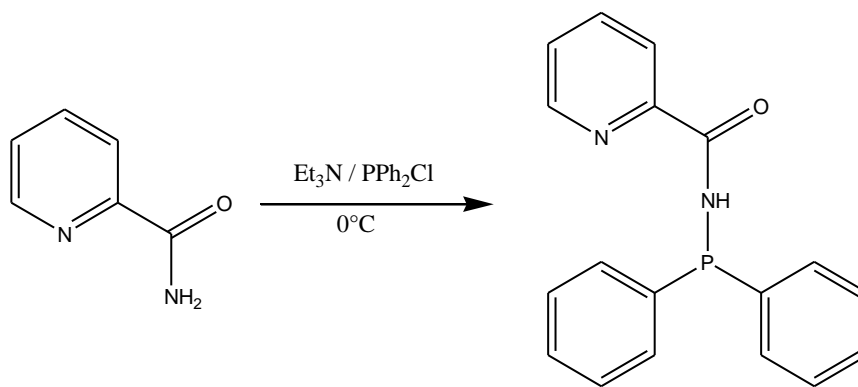


Figura 9. Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) picolinamida.

3.2.1.3 Síntesis de N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3).

En un tubo Schlenk se adicionó pirazinacarboxamida (1,5 g: 12,18 mmol) en THF (20 mL) y se agitó por unos segundos hasta lograr una solución homogénea. Luego sobre esta solución se agregó trietilamina (3,4 mL: 24,37 mmol) y se agitó durante unos minutos. Una vez formada esta solución se sumergió en hielo con la finalidad de alcanzar una temperatura de 0°C. Posteriormente se agregó gota a gota y muy lentamente durante un período mínimo de 4 h, clorodifenilfosfina (2,19 mL: 12,18 mmol) bajo agitación, cuidando que la temperatura no supere los 0°C. Una vez terminada la adición se obtuvo una solución amarillenta-marrón, la cual fue calentada a reflujo durante un periodo de 2 a 3 h. Producto de esta reacción se obtuvo un precipitado de color blanco correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Luego la solución obtenida fue separada del clorhidrato de trietilamina mediante filtración, y evaporada a sequedad. Como resultado se obtuvo un aceite de color amarillo pálido, el cual fue precipitado en una mezcla cloroformo/hexano. Una vez obtenido el compuesto puro fue secado al vacío (figura 10).

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 9,46 (d, J_{H-H}= 9,46 Hz, H_c, 1H), δ 8,78 (d, J_{H-H}= 8,77 Hz, H_b, 1H), δ 8,53 (c, J_{H-H}= 8,54-8,53 Hz H_a, 1H), δ 8,33 (d, J_{H-H}= 8,32 Hz, OH, 1H), δ 7,53-7,38 (m, PPh₂, 10 H), δ 5,78 (s, NH, 1H). **³¹P RMN 300 MHz (CDCl₃):** δ 22,95 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm⁻¹):** 3238, 1452 (N-H), 3054, 698 (C-H); 1667 (C=O); 1131 (C-N); 810 (P-N). **AE C₁₇H₁₄N₃OP Calculado (experimental):** C: 66,45 (61,71); H: 4,59 (4,44); N: 13,67 (13,62). **Rendimiento:** 62,14%.

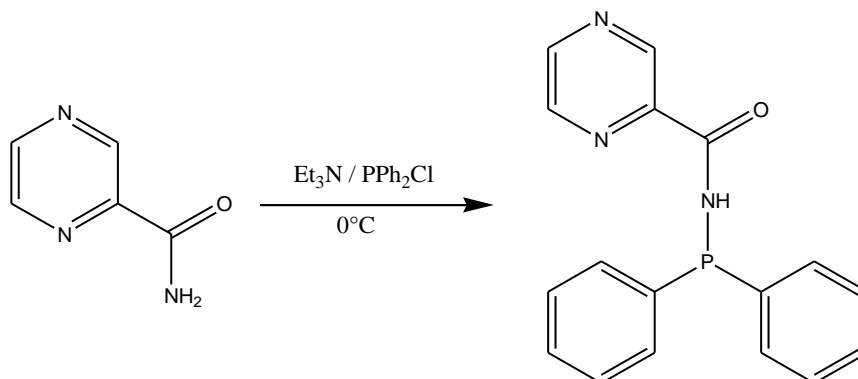


Figura 10. Esquema de síntesis para la obtención de N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida.

3.2.2 Síntesis de complejos de Pd (II) con ligandos P-N.

3.2.2.1 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina)(Cl)₂ (C1).

En aproximadamente 20 mL de acetonitrilo, se reflujo cloruro de paladio (II) (0,5 g: 2,81 mmol), hasta lograr la disolución completa de este. Luego se agregó L1 (0,82 g: 2,81 mmol) sobre esta solución y se dejó reflujar por 2 h. Como resultado se obtuvo un precipitado amarillo, el cual se filtró y lavó con acetonitrilo. Una vez obtenido el compuesto puro fue secado al vacío (figura 11).

^1H RMN 300 MHz (DMSO- d^6): δ 7,96 (d, $J_{\text{H-H}}=7,95$ Hz, H_a , 1H), δ 7,90-7,59 (m, PPh₂ 10 H), δ 7,42-7,36 (dt, $J_{\text{H-H}}=7,41, 7,40$ Hz, H_b , 1H), δ 7,04-7,00 (dd, $J_{\text{H-H}}=7,02-7,01$ Hz, H_c , 1H), δ 6,57 (d, $J_{\text{H-H}}=6,56$ Hz, H_d , 1H), δ 5,76 (s, NH, 1H), δ 4,49 (t, $J_{\text{H-H}}=4,51$ Hz, H_e , 2H). **^{31}P RMN 300 MHz (DMSO- d^6):** δ 31,95 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm^{-1}):** 3439,1481 (N-H); 3055, 692 (C-H); 1436 (CH₂); 1107 (C-N); 813 (P-N). **AE C₁₈H₁₇Cl₂N₂PPd Calculado (experimental):** C: 46,03 (48,36); H: 3,65 (3,50); N: 5,96 (3,61). **Rendimiento:** 73,48%.

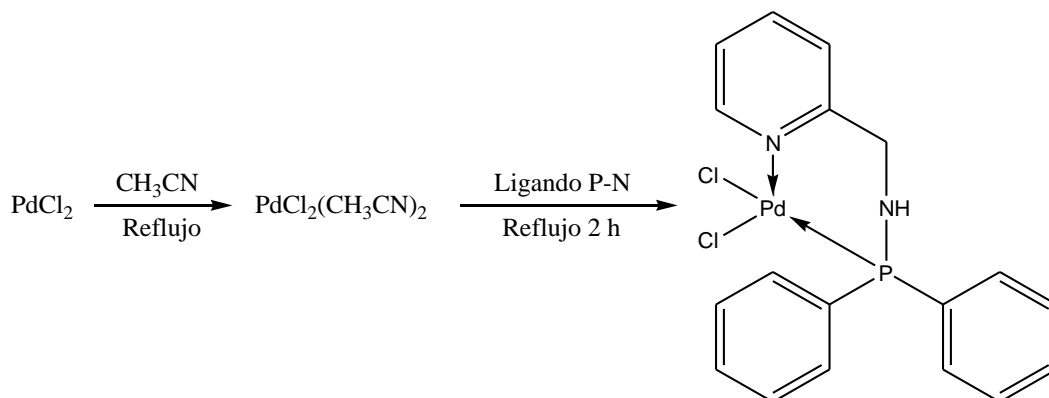


Figura 11. Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina)(Cl)₂.

3.2.2.2 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)(Cl)₂ (C2).

En aproximadamente 20 mL de acetonitrilo, se reflujo cloruro de paladio (II) (0,5 g: 2,81 mmol), hasta lograr la disolución completa de este. Luego se agregó L2 (0,86 g: 2,81 mmol) sobre esta solución y se dejó refluja por 2h. Como resultado se obtuvo un precipitado amarillado verdoso, el cual se filtró y lavó con acetonitrilo. Una vez obtenido el compuesto puro fue secado al vacío (figura 12).

^1H RMN 300 MHz (DMSO- d^6): δ 8,85 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,84$ Hz, NH, 1H), δ 8,64 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,63$ Hz, Ha, 1H), δ 8,14 (señal ancha, Hb, 1H), δ 8,00 (señal solapada, Hc, 1H), δ 8,04 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8,04$, 806 Hz, Hd, 1H), δ 7,87-7,39 (m, PPh₂, 10H);. **^{31}P RMN 300 MHz (DMSO- d^6):** δ 78,84 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm^{-1}):** 3232,1446 (N-H); 3056, 746 (C-H); 1695 (C=O); 1392 (C-N); 1101 (P-N). **AE C₁₈H₁₅Cl₂N₂OPd**
Calculado (experimental): C: 44,70 (53,77); H: 3,13 (3,69); N: 5,79 (6,92).
Rendimiento: 36,26%.

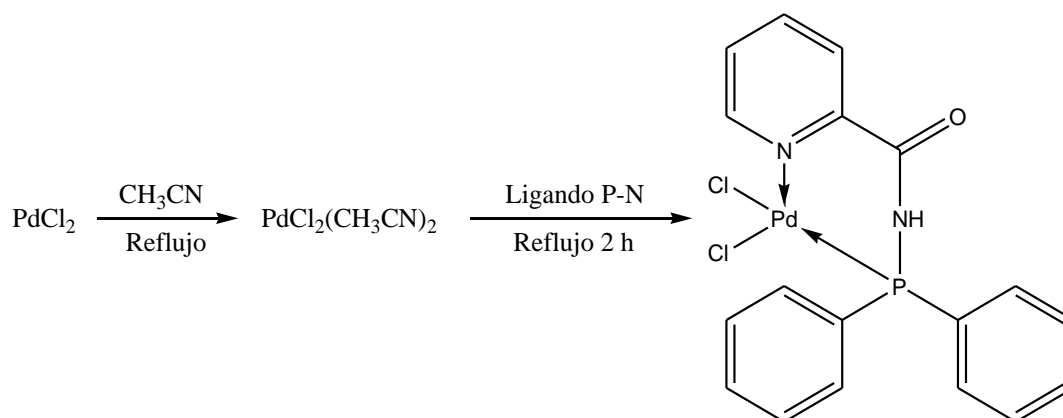


Figura 12. Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino)picolinamida)(Cl)₂.

3.2.2.3 Síntesis de Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)(Cl)₂ (C3).

En aproximadamente 20 mL de acetonitrilo, se reflujo cloruro de paladio (II) (0,5 g: 2,81 mmol), hasta lograr la disolución completa de este. Luego, se agregó L3 (0,87 g: 2,81 mmol) sobre esta solución y se dejó reflujar por 2 h. Como resultado se obtuvo un precipitado amarillo, el cual se filtró y lavó con acetonitrilo. Una vez obtenido el compuesto puro fue secado al vacío (figura 13).

¹H RMN 300 MHz (DMSO-d⁶): δ 10,55 (s ancho, H, 1H); δ 9,19-8,62 (m, Hc, Hb, 2H); δ 8,27 (s, Ha, 1H); δ 8,05-7,40 (m, PPh₂, 10 H), δ 6,66 (s ancho, NH, 1H). **³¹P RMN 300 MHz (DMSO-d⁶):** δ 82,29 (s, 1P). **IR (KBr, λ cm⁻¹):** 3435, 1436 (N-H); 3094, 689 (C-H); 1688 (C=O); 1381 (C-N); 1107 (P-N). **AE C₁₇H₁₄Cl₂N₃OPPd Calculado (experimental):** C: 42,13 (41,95); H: 2,91 (2,85); N: 8,67 (9,28). **Rendimiento:** 81,38%.

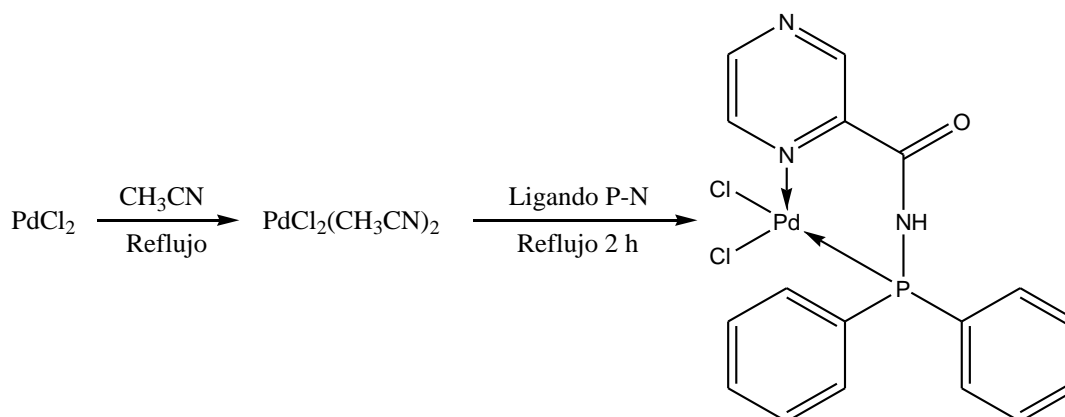


Figura 13. Esquema de síntesis para la obtención de Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)(Cl)₂.

3.2.3 Reacciones catalíticas.

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en un reactor Parr con una relación sustrato/catalizador de 400/1 en una mezcla tolueno/metanol 15/5. Además se requiere la adición de ácido p-toluensulfónico (p-TsOH) como co-catalizador y trifenilfosfina (PPh₃) en relación p-TsOH/PPh₃/catalizador de 10/1/1 para cada sistema. La mezcla preparada previamente utilizando la técnica Schlenk, fue transferida al reactor mediante una jeringa. Una vez cargada al reactor, este fue llevado a una presión de 50 bar de monóxido de carbono y calentado a una temperatura de 75°C (figura 14).

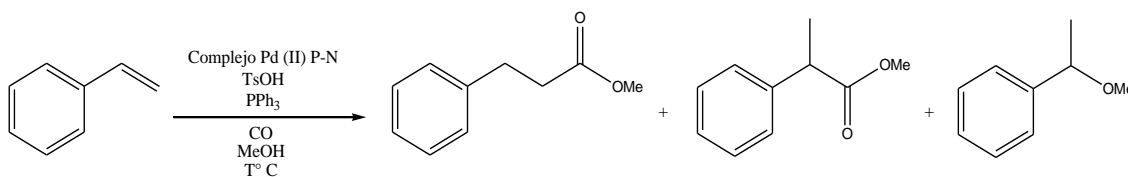


Figura 14. Esquema para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd (II) con ligandos P-N.

La reacción catalítica fue monitoreada mediante cromatografía gaseosa, empleando un programa de temperatura ya establecido con anterioridad por nuestro grupo [7]. Los tiempos de retención para los productos de esta reacción y un cromatograma ilustrativo se presentan en la tabla 1 y figura 15.

Tabla 1. Tiempos de retención para los productos de la reacción de metoxicarbonilación de estireno.

Tiempo de retención (min).	Producto.
5,47	1-(1-metoxietil) benceno
6,61	2-fenilpropanoato de metilo
7,20	3-fenilpropanoato de metilo

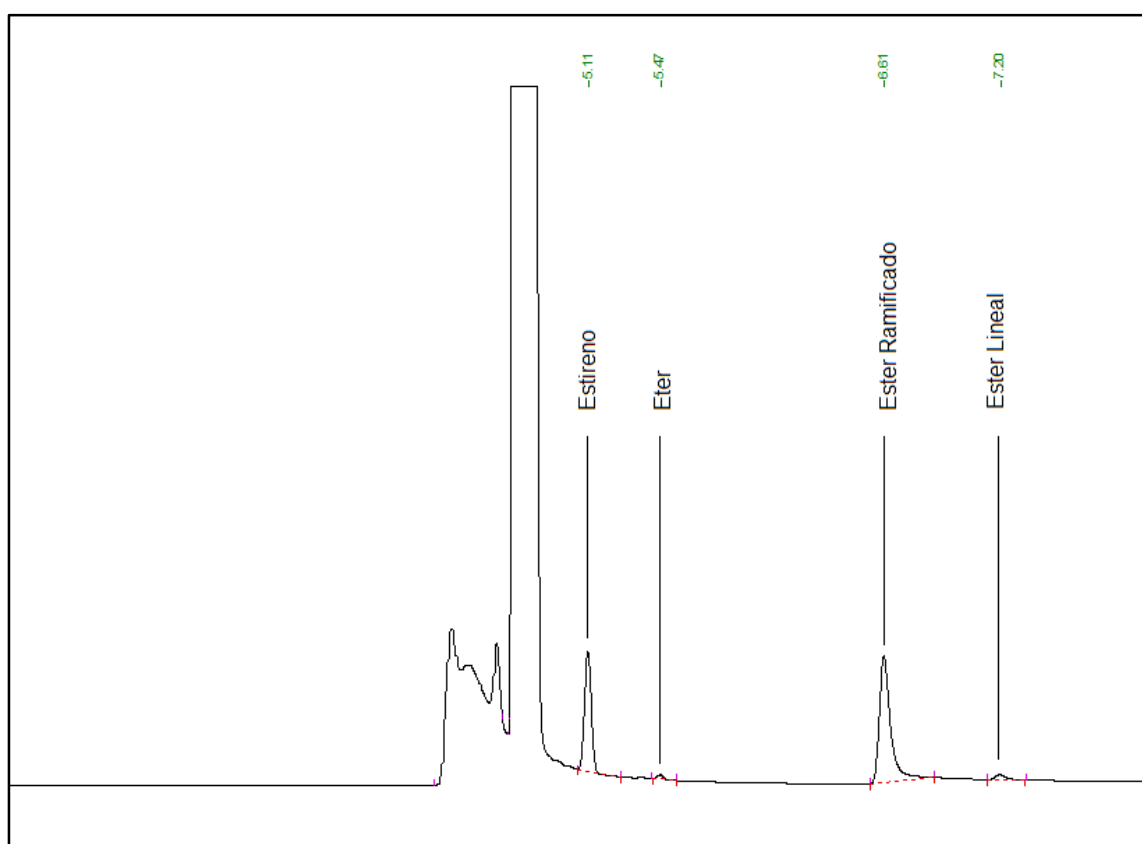


Figura 15. Cromatograma para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd (II).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN y ^{31}P -RMN.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y de fósforo (^{31}P -RMN) de los ligandos, son consistentes con las estructuras propuestas. Por ejemplo los ligandos L1, L2 y L3 muestran señales características de fósforo en δ 62,57, δ 23,69 y δ 22,95 ppm respectivamente. Para los espectros de resonancia magnética nuclear de protones se observan dos grupos de señales correspondientes al grupo piridínico y pirazínico, con señales entre δ 6,63 y δ 9,46, y un grupo de señales en δ 7,54 y δ 7,23 ppm correspondientes al grupo fosfina. Debido a la presencia de un grupo carbonilo y amino en los ligandos L2 y L3 es posible observar dos señales en δ : 8,66 y δ : 8,33 ppm, y en δ : 7,11 y δ : 5,78 ppm correspondiente al grupo $-\text{OH}-$ y $-\text{NH}-$ respectivamente. Para los ligandos L2 y L3, es posible observar un equilibrio tautomérico (figura 16) que hace que la señal NH no integre correctamente al producirse un intercambio rápido con el grupo carbonilo a temperatura ambiente. La asignación completa se puede verificar en el apartado 3.2 METODO y en la sección 6 ANEXOS.

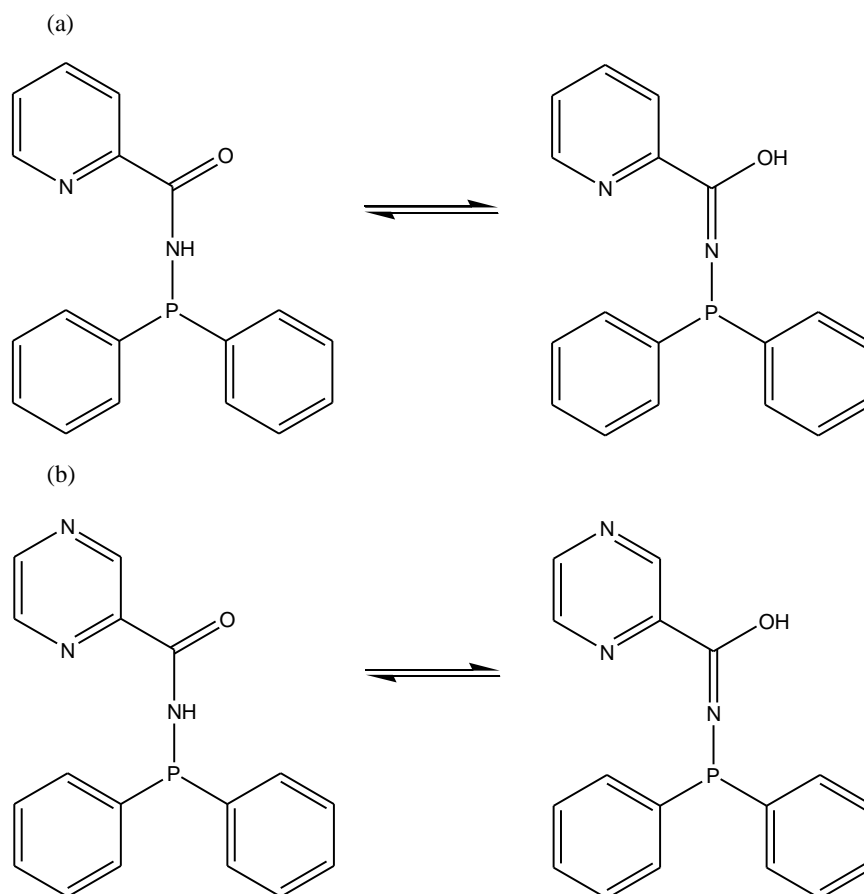


Figura 16. Equilibrio tautomérico: (a) ligando N-(difenilfosfino) picolinamida (L2) y (b) ligando N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3).

La caracterización de los complejos por resonancia magnética nuclear fue más difícil de realizar que los respectivos ligandos, esto debido a que los complejos mostraron baja solubilidad en la gran mayoría de los solventes comerciales disponibles. A pesar de ello, fue posible realizar una caracterización por resonancia magnética nuclear utilizando dimetilsulfoxido como disolvente. Habitualmente este disolvente deuterado reacciona con el complejo formando una nueva especie, la cual es más soluble que el complejo original (figura 17).

Los espectros de resonancia magnética nuclear son consistentes con las estructuras propuestas para cada uno de ellos, observándose un desplazamiento de las señal de fósforo y protones a bajo campo, debido al efecto de coordinación. Las señales más características de fósforo se encuentran entre δ : 31,95 y δ : 82,29 ppm, los protones de los anillos piridínicos y pirazínicos los que se encuentran entre δ : 9,19 y δ : 6,56 ppm, y las señales correspondientes a los protones de los grupos fosfina con desplazamientos entre δ : 8,05 y δ : 7,39 ppm. Las asignaciones y espectros de resonancia magnética nuclear para cada complejo se encuentran en el apartado 3.2 METODO y en la sección 6 ANEXOS.

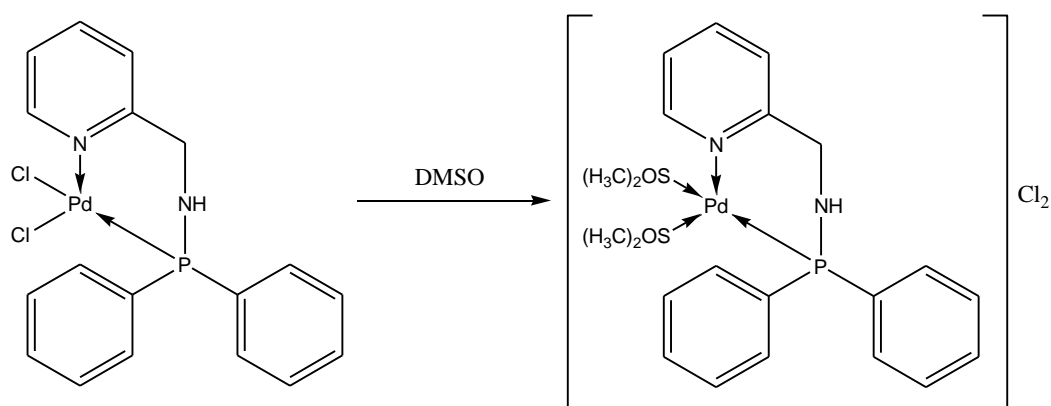


Figura 17. Formación del complejo $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{SO}(\text{CH}_3)_2)]\text{Cl}_2$.

4.2 Espectroscopia Infrarroja IR.

Los espectros infrarrojo (IR) obtenidos para los ligandos y complejos son consistentes con las estructuras propuestas, ya que estos describen las señales características de los grupos que podemos encontrar en cada ligando y complejo. Las señales más destacadas que comparten estas especies son el “stretching” y “bending” del enlace N-H el que se encuentra entre $3439-3300\text{ cm}^{-1}$ y $1589-1436\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El “stretching” C-H aromática entre 3094 y 3049 cm^{-1} , el “stretching” C-N entre 1412 y 1072 cm^{-1} , el “stretching” P-N entre 810 y 1107 cm^{-1} y el “stretching” del carbonilo (C=O) entre 1695 y 1667 cm^{-1} correspondientes a las amidas secundarias de los ligandos L2 y L3, y a los complejos C2 y C3. Para más detalles se puede revisar la información contenida en la sección 3.2 METODO y 6 ANEXOS.

4.3 Análisis Elemental.

Los resultados obtenidos para los ligandos sintetizados concuerdan con las fórmulas propuestas, observándose desviaciones menores al 3% entre el análisis calculado y encontrado, comparando el análisis con una segunda muestra analizada. Solamente para el ligando L1 y L3 es posible observar una anomalía en el análisis. En el caso del ligando L1, este reporto un bajo contenido de nitrógeno (4,3 %). Después de analizar este resultado tanto la muestra como contra muestra poseen variaciones similares, atribuyéndose este error a la presencia de disolvente de recristalización. Para el ligando L3, también se observa un efecto similar con la concentración de carbono, esto también es atribuible a la presencia de disolvente de cristalización. A pesar de esto las

estructuras de estos ligandos han sido confirmadas de forma satisfactoria mediante resonancia magnética nuclear tanto de fosforo, como de protones.

Los complejos obtenidos mostraron análisis elementales que concuerdan parcialmente con el valor calculado, solamente el compuesto C3 muestra un análisis elemental con errores bajos (Δ nitrógeno 0,61 %, Δ hidrogeno=0,06% y Δ carbono= 0,16%). Para el compuesto C1 es posible observar que los análisis están dentro de los valores razonables, encontrándose una variación máxima en el nitrógeno de 2,35 % y para carbono de 2,06 %. Esta variación podría deberse a la presencia de disolvente de cristalización. El compuesto C2 por otra parte muestra un elevado contenido de carbono, manteniéndose el resto de los análisis en un valor aceptable (Δ hidrogeno= 0,56% y Δ nitrógeno = 1,13%). Esta diferencia observada puede ser corregida por la presencia de solventes utilizados en la preparación del compuesto. Por otra parte debe considerarse que el análisis de compuestos organometálicos no es siempre concluyente, debido a que estos compuestos son difíciles de quemar, por lo cual estos análisis son poco confiables. Cuando comparamos los análisis elementales con los análisis de RMN es posible observar que se obtuvieron los compuestos propuestos con éxito, solo en el complejo C2 es posible observar una señal de óxido del ligando, debido a una descomposición del compuesto durante el proceso de análisis de RMN.

4.4 Resultados Catalíticos.

Los complejos de Pd (II) anteriormente sintetizados fueron estudiados como potenciales catalizadores en la reacción de metoxicarbonilación de olefinas, mostrando altas conversiones. Se describen a continuación, los resultados obtenidos para una familia de compuestos de Pd (II) que contienen ligandos fosforo-nitrógeno.

4.4.1 Estudio de la Influencia de la estructura de los ligandos P-N N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina (L1), N-(difenilfosfino) picolinamida (L2) y N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida (L3), en la reacción de metoxicarbonilación de estireno.

Los resultados para la reacción de metoxicarbonilación de estireno se muestran en la figura 18 y tabla 2, donde es posible observar una alta actividad y selectividad después de 15 horas de reacción. En todos los casos la quimioselectividad es superior al 90 % y la regioselectividad está orientada a la formación del éster ramificado. Mientras que la conversión se encuentra por sobre el 90% para los complejos C1 y C3.

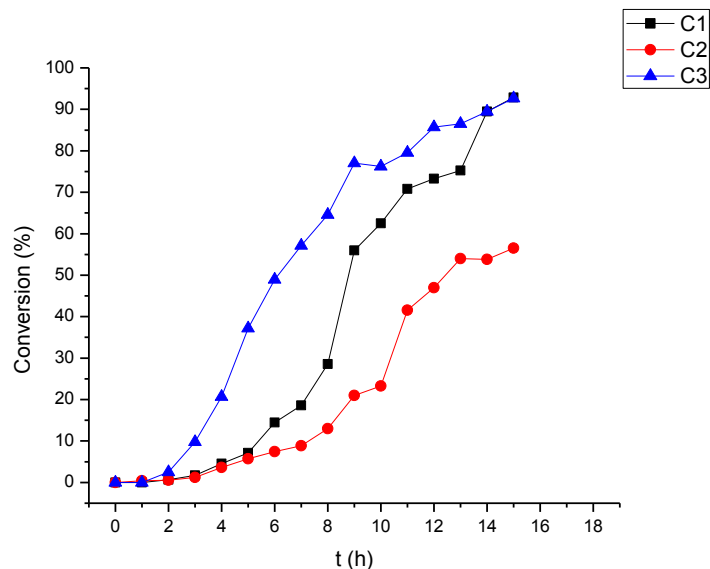


Figura 18. Gráfico de conversión: conversión vs tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno.

Tabla 2. Metoxicarbonilación de estireno catalizada por complejos de Pd (II).

Entrada	Catalizador	Conversión ^a	Quimio selectividad ^b	Regio selectividad ^c	TON ^d	TOF ^e
1	C1	93	97	96	372	25
2	C2	57	97	95	228	15
3	C3	93	98	97	372	25

^a Conversión en porcentaje sobre el total de producto obtenido.

^b Quimioselectividad en porcentaje, referida a los esteres formados.

^c Regioselectividad en porcentaje, referido al éster ramificado.

^d TON referido a los moles de éster obtenidos.

^e TOF referido a los moles de éster obtenidos.

La reacción de metoxicarbonilación se ve favorecida por la presencia de ligandos dadores como lo son los ligandos fósforo-nitrógeno, esto debido a que las especies iniciales que se forman en el ciclo catalítico Pd-COOMe y Pd-H (figura 3) se favorecen por la presencia de ligandos electrodonadores. A partir de la literatura se sabe que al aumentar la densidad electrónica sobre el centro metálico las conversiones aumentan, mientras que éstas disminuyen si la densidad electrónica es baja [16,17]. Los resultados obtenidos muestran que los tres sistemas catalíticos estudiados muestran mayor actividad que el cloruro de paladio (II) (el cual no es activo como catalizador) [5], confirmando que el metal es estabilizado por el ligando fósforo-nitrógeno reduciendo la formación de paladio metálico a lo largo de la reacción. La figura 18 muestra la actividad catalítica para estos compuestos bajo las mismas condiciones de reacción. Claramente es posible observar que el compuesto C3 muestra durante las primeras horas de reacción la mejor actividad, esto se debe fundamentalmente a que se ve estructuralmente favorecido, puesto que el anillo pirazínico contiene dos átomos de nitrógeno, lo que le permite entregar una mayor densidad electrónica al metal. Además presenta un grupo atractor de electrones, como lo es el grupo carbonilo de la amida; éstas dos características estructurales le entregan al catalizador estabilidad y permite que el carácter hemilábil del ligando se vea favorecido durante el transcurso de la reacción. Cuando han transcurrido más de 10 h de reacción el catalizador C1 alcanza conversiones similares a las del catalizador C3, pero con una velocidad de conversión menor, lo que se puede atribuir al hecho de que el ligando que compone este catalizador contiene un anillo piridínico unido a un grupo electrodonador como lo es el $-CH_2-NH-$, lo que le permite entregar una mayor densidad electrónica al paladio, logrando una mejor estabilidad del metal, pero favoreciendo de menor manera el carácter hemilábil del ligando en el complejo. Por otra parte el compuesto C2 es el que muestra menor actividad. Esto podría deberse a que el ligando presenta un anillo piridínico unido a un grupo atractor de densidad electrónica, como lo es el carbonilo del

grupo amida, haciendo que el ligando entregue una menor densidad electrónica al paladio, desfavoreciendo su capacidad catalítica. Adicionalmente es posible observar que es menos estable en solución, considerando las dificultades encontradas para obtener su espectro de RMN, en la cual se observa una pequeña descomposición en solución.

En la reacción de metoxicarbonilación se pueden obtener regioselectividades hacia el éster ramificado o al éster lineal, lo cual depende de tres factores. El primero, son las propiedades del ligando. Usualmente, el éster ramificado se obtiene con monofosfinas y el éster lineal con difosfinas [18,19]. La ventaja principal de los ligandos fósforo nitrógeno es que estos son ligandos bidentados hemilábiles, lo que les permite descoordinar uno de sus brazos del centro metálico, permitiéndole adoptar características de ligandos monodentados. Esta es una característica que comparten los tres ligandos estudiados. Como segundo punto, la regioselectividad depende de la naturaleza del sustrato. Para vinilarenos, la regioselectividad puede ser explicada en términos de la estabilización π bencílica del estireno en el fragmento estirilpaladio obtenido después de la inserción del alqueno (figura 3) [20,21]. En tercer lugar, el control de la regioselectividad de la reacción tiene un origen estérico, por lo que va a depender directamente del grupo unido a la olefina, donde alquenos más impedidos producirán altos rendimientos del producto ramificado. La regioselectividad se explica según la posición que adopta el grupo alqueno del estireno al producirse la inserción en los intermediarios catalíticos. Cuando el estireno se inserta sobre el enlace metal-acilo a través del carbono α del alqueno y cuando se inserta sobre el enlace metal-hidruro a través del carbono β del alqueno, se obtiene el producto ramificado, mientras que si el estireno se inserta sobre el enlace metal-acilo a través del carbono β del alqueno y cuando se inserta sobre el enlace metal-hidruro a través del carbono α del alqueno, se obtiene el

producto lineal [10, 22]. En base a los resultados obtenidos, podemos observar que para los tres catalizadores la regioselectividad está fuertemente desplazada hacia el éster ramificado (tabla 2). Esto puede atribuirse al impedimento estérico entre el grupo fenilo del estireno y la fosfina coordinada al centro metálico, lo que conlleva a la inserción del estireno sobre el intermediario paladio-hidruro y paladio-alcoxicarbonil favoreciendo la formación del producto ramificado [23]. Además, la obtención de los productos ramificados también se ve favorecida por el carácter hemilábil de los ligandos, lo que le permite actuar como un ligando monodentado.

Los factores que podrían orientar la quimioselectividad dependen de las reacciones secundarias que puedan generarse durante el transcurso de la reacción catalítica. Dentro de las reacciones laterales se encuentra una reacción de eterificación [24], la cual es producida por una adición del MeOH sobre el estireno catalizada por el ácido. También es posible obtener otro subproducto derivado de una hidrogenación. Este proceso ocurriría, debido a la presencia de una pequeña cantidad de agua contenida en el ácido p-toluenosulfónico utilizado en la reacción, el cual es difícil de secar, ya que es bastante hidroscópico [28]. Esta pequeña cantidad de agua reaccionaría con el monóxido de carbono generando hidrógeno, a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua (Water-gas shift reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) (figura 19).

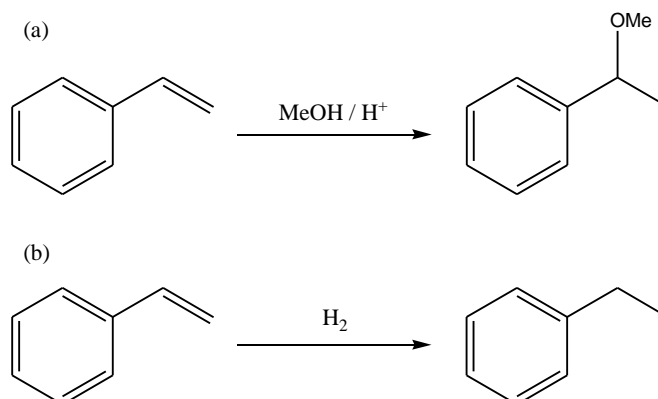


Figura 19. Reacciones laterales para la reacción de metoxycarbonilación de estireno. (a) Adición de metanol y (b) hidrogenación.

Como se puede apreciar de la tabla 2, las quimioselectividades obtenidas para estos tres catalizadores resultaron ser altas, encontrándose por sobre el 97%, esto se debe a las condiciones adecuadas de reacción empleadas.

4.4.2 Estudio de la influencia del ligando auxiliar en la reacción de metoxycarbonilación de estireno.

El complejo C3 mostró la mejor actividad en la reacción de metoxycarbonilación bajo las condiciones descritas. Con el objetivo de mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores C1 y C2 se modificó la cantidad de ligando auxiliar. Para ambos casos, se estudió como variaba la conversión en ausencia de fosfina y al agregar el doble de fosfina, para finalmente tener tres sistemas catalíticos a comparar. Además, se tomó el mejor sistema catalítico obtenido en la experiencia anterior y se reemplazó la cantidad de fosfina

empleada, por el ligando correspondiente al complejo utilizado, de tal manera que al complejo C1, en lugar de fosfina se le adicione ligando L1 (de igual forma para el complejo C2).

4.4.2.1 Influencia del ligando auxiliar PPh₃.

El empleo de PPh₃ es de suma importancia en la estabilización de los intermediarios de reacción formados durante el transcurso de la reacción catalítica, ya que permite satisfacer el número de coordinación del Pd (II) en las diversas especies químicas formadas. Su función es entrar y salir de la esfera interna de coordinación impidiendo que el centro metálico compuesto por Pd (II), se reduzca a Pd⁰ y ocurra la inactivación del catalizador. El uso del ácido p-toluensulfónico, también juega un rol importante en la estabilización del paladio, ya que el anión del ácido actúa como contraión del complejo durante la reacción. Por ejemplo, durante la inserción del fragmento alcohoxicarbonil, el ligando auxiliar L (que en nuestro caso corresponde a PPh₃) es desplazado por el alqueno, permitiendo la interacción de este con el centro metálico. Una vez lograda la inserción del fragmento alcohoxicarbonil, el sitio disponible es ocupado por el ligando L, manteniendo estable el catalizador para la posterior alcoholisis (figura 20). Debido a esto es interesante estudiar cual es la influencia del aumento o disminución de la cantidad de PPh₃ en el medio de reacción.

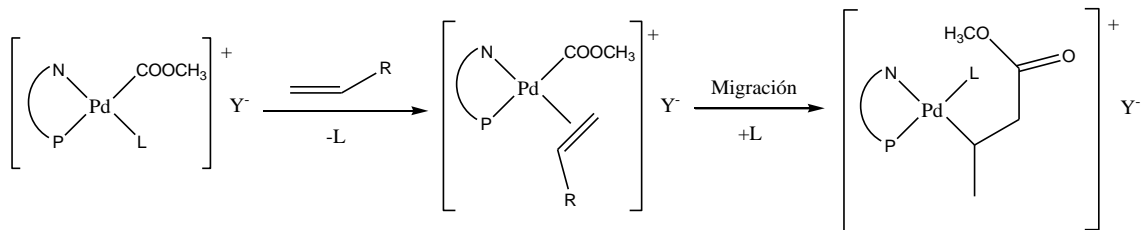


Figura 20. Presencia del ligando L en los intermediarios catalíticos de la reacción de metoxicarbonilación.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en este estudio.

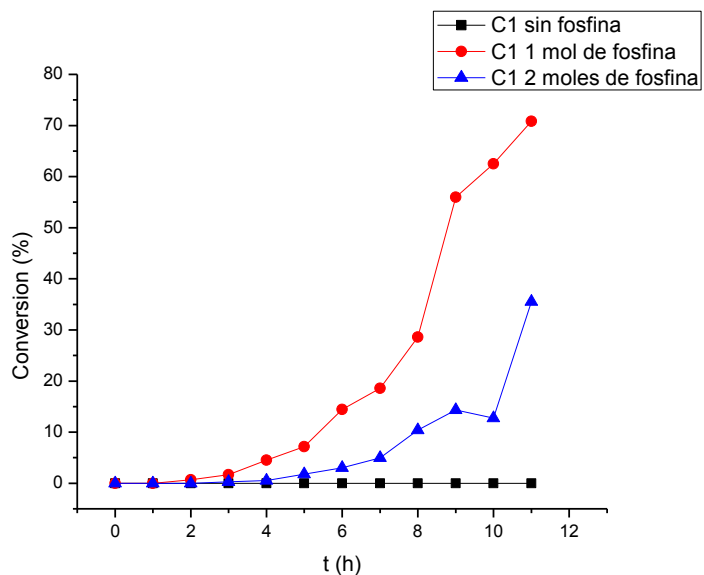


Figura 21. Gráfico de conversión: conversión vs tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por el complejo C1 sin fosfina, 1 mol de fosfina y 2 moles de fosfina.

Tabla 3. Metoxycarbonilación de estireno empleando el complejo C1 y PPh₃ como ligando auxiliar.

Entrada	Cantidad de PPh ₃ (mol)	Conversión ^a	Quimio selectividad ^b	Regio selectividad ^c	TON ^d	TOF ^e
1	0	0	0	0	0	0
2	1	93	97	96	372	25
3	2	37	91	91	148	10

^a Conversión en porcentaje sobre el total de producto obtenido.

^b Quimioselectividad en porcentaje, referida a los esteres formados.

^c Regioselectividad en porcentaje, referido al éster ramificado.

^d TON referido a los moles de éster obtenidos.

^e TOF referido a los moles de éster obtenidos.

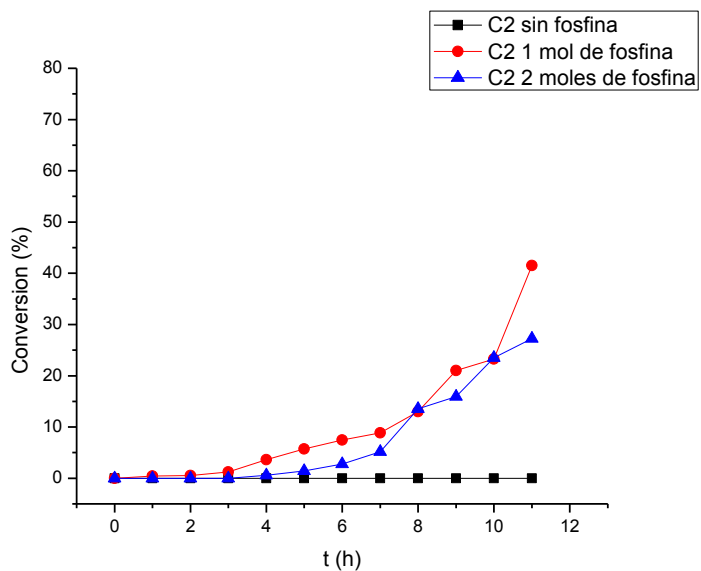


Figura 22. Gráfico de conversión: conversión vs tiempo para la reacción de metoxycarbonilación de estireno catalizada por el complejo C2 sin fosfina, 1 mol de fosfina y 2 moles de fosfina.

Tabla 4. Metoxycarbonilación de estireno empleando el complejo C2 y PPh₃ como ligando auxiliar.

Entrada	Cantidad de PPh ₃ (mol)	Conversión ^a	Quimio selectividad ^b	Regio selectividad ^c	TON ^d	TOF ^e
1	0	0	0	0	0	0
2	1	57	97	95	228	15
3	2	28	27	87	112	7

^a Conversión en porcentaje sobre el total de producto obtenido.

^b Quimioselectividad en porcentaje, referida a los esteres formados.

^c Regioselectividad en porcentaje, referido al éster ramificado.

^d TON referido a los moles de éster obtenidos.

^e TOF referido a los moles de éster obtenidos.

Como se puede apreciar de las figuras 21 y 22, y tablas 3 y 4, el mejor sistema catalítico (para ambos catalizadores) es aquel que contiene un mol PPh₃, considerándose esta cantidad como la óptima dentro de este estudio.

En ambos casos, tanto para el complejo C1 y C2, la reacción se tornó más lenta al agregar dos moles de PPh₃ como ligando auxiliar, presentando una menor conversión en comparación al sistema catalítico que empleaba solo un mol de PPh₃. Es sabido que la PPh₃ ayuda en la estabilización del catalizador [25, 26], por lo que se esperaba un aumento de la conversión, además de un menor tiempo de reacción. Sin embargo, el exceso de fosfina desfavorece la conversión (tablas 3 y 4), debido a la posible formación de una especie de paladio Pd(P-N)(PPh₃)₂Cl₂, P-N= Ligando fosforo-nitrógeno (figura 23). G. Cavinato y colaboradores han informado estudios catalíticos para la reacción de

alcohoxicarbonilación de α,β -cetociclo olefinas en donde se ha variado la cantidad de PPh_3 agregada al sistema catalítico, observando que un aumento de esta, disminuye la conversión. Este fenómeno se debe a que la PPh_3 compite con los sustratos por las vacancias disponibles en el centro metálico, haciendo que la reacción se torne más lenta, debido a la dificultad que tienen los sustratos para coordinarse al centro metálico [26]. Además, Ivan J. V. Lin y colaboradores, han encontrado bajas conversiones al aumentar la cantidad de PPh_3 en la reacción de hidroesterificación de 1-octeno [27].

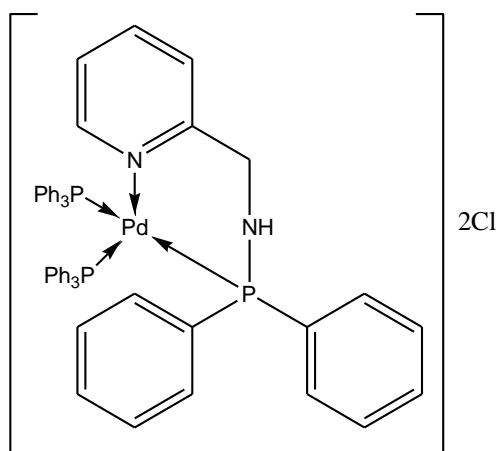


Figura 23. Complejo $\text{Pd}(\text{P-N})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

Por otra parte, el no uso de PPh_3 se traduce en la inviabilidad del sistema catalítico, el cual no genera producto (tablas 3 y 4). Como se mencionó anteriormente, es necesario el empleo de un ligando auxiliar en la reacción catalítica. En este caso la ausencia de PPh_3 en el sistema catalítico, provoca la descomposición del catalizador, hecho que se puede corroborar por la presencia de una gran cantidad de paladio metálico en el fondo del reactor [26, 28].

4.4.2.2 Reemplazo del ligando auxiliar PPh_3 por el ligando N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina (L1) y N-(difenilfosfino) picolinamida (L2).

El mejor sistema catalítico obtenido de la experiencia antes descrita, fue el que contenía un mol de PPh_3 , por lo que se tomó este y se modificó agregando un mol de ligando L1 o L2 (según correspondiera) en lugar de PPh_3 .

Para este estudio se esperaba obtener conversiones similares a las obtenidas con el empleo de PPh_3 , sin embargo los sistemas catalíticos estudiados bajo estas condiciones presentaron nula conversión (figuras 24 y 25, y tablas 5 y 6).

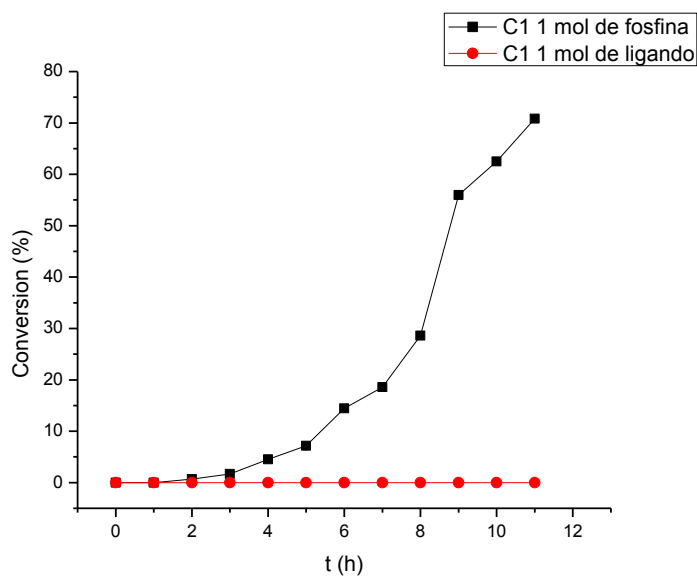


Figura 24. Gráfico de conversión: conversión vs tiempo para la reacción de metoxicarbonilación de estireno catalizada por el complejo C1 empleando 1 mol de fosfina y 1 mol de ligando L1.

Tabla 5. Metoxycarbonilación de estireno utilizando ligando 1 y PPh₃ como ligando auxiliar.

Ligando Auxiliar	Cantidad de PPh ₃ (mol)	Conversión ^a	Quimio selectividad ^b	Regio selectividad ^c	TON ^d	TOF ^e
L1	0	0	0	0	0	0
PPh ₃	1	93	97	96	372	25

^a Conversión en porcentaje sobre el total de producto obtenido.

^b Quimioselectividad en porcentaje, referida a los ésteres formados.

^c Regioselectividad en porcentaje, referido al éster ramificado.

^d TON referido a los moles de éster obtenidos.

^e TOF referido a los moles de éster obtenidos.

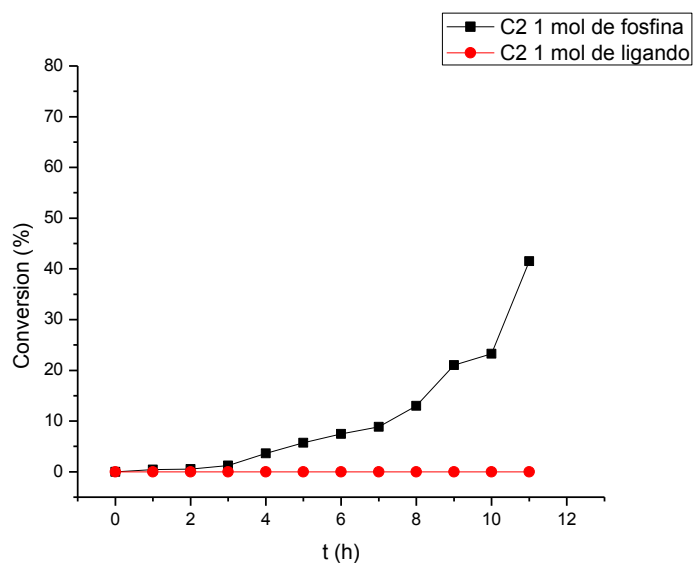


Figura 25. Gráfico de conversión: conversión vs tiempo para la reacción de metoxycarbonilación de estireno catalizada por el complejo C2 empleando 1 mol de fosfina y 1 mol de ligando L2.

Tabla 6. Metoxycarbonilación de estireno utilizando ligando 2 y PPh₃ como ligando auxiliar.

Ligando Auxiliar	Cantidad de PPh ₃ (mol)	Conversión ^a	Quimio selectividad ^b	Regio selectividad ^c	TON ^d	TOF ^e
L2	0	0	0	0	0	0
PPh ₃	1	57	97	95	228	15

^a Conversión en porcentaje sobre el total de producto obtenido.

^b Quimioselectividad en porcentaje, referida a los esteres formados.

^c Regioselectividad en porcentaje, referido al éster ramificado.

^d TON referido a los moles de éster obtenidos.

^e TOF referido a los moles de éster obtenidos.

Cuando la reacción catalítica fue estudiada empleando un ligando fósforo-nitrógeno como ligando auxiliar, fue posible observar que el catalizador es inactivo, lo que indica la posible formación de un compuesto del tipo Pd(P-N)₂Cl₂ con PN= ligandos fosforo-nitrógeno (figura 26), el cual es estable, impidiendo la descoordinación de uno de los ligandos (o de algún fragmento del ligando) para liberar posiciones de coordinación en torno al centro metálico, lo que impide el ingreso del sustrato.

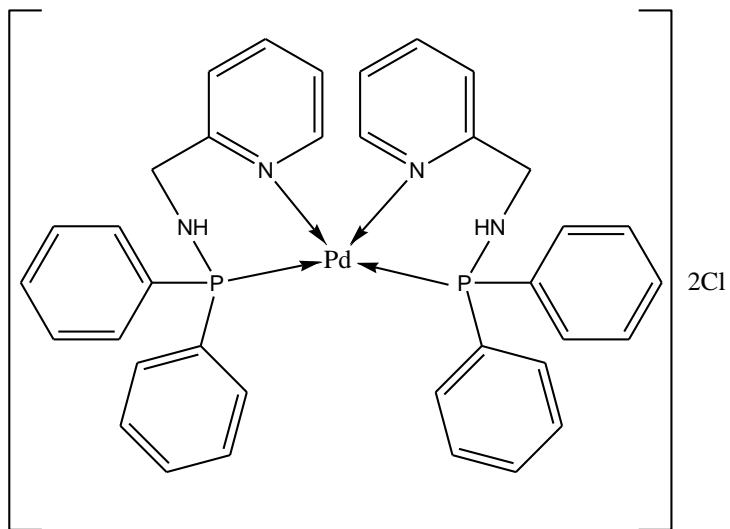


Figura 26. Complejo $\text{Pd}(\text{P-N})_2\text{Cl}_2$.

5. CONCLUSIONES.

Los ligandos N-(difenilfosfino) (piridin-2-il) metanamina, N-(difenilfosfino) picolinamida y N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida fueron sintetizados y caracterizados mediante las técnicas habituales en química de coordinación.

Los complejos Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina)Cl₂, Pd(N-(difenilfosfino)picolinamida)Cl₂ y Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)Cl₂ fueron sintetizados y caracterizados mediante técnicas habituales en química de coordinación.

Los ligandos fósforo-nitrógeno demostraron ser capaces de estabilizar estados de oxidación bajos del átomo de paladio, permitiendo que la reacción catalítica de metoxicarbonilación de estireno se llevara a cabo.

Los sistemas catalíticos estudiados resultaron ser activos en la reacción de metoxicarbonilación de estireno, obteniéndose un 93% de conversión para los catalizadores Pd(N-(difenilfosfino)(piridin-2-il) metanamina)Cl₂ y Pd(N-(difenilfosfino) pirazina-2-carboxamida)Cl₂, y un 57% de conversión para el catalizador Pd(N-(difenilfosfino) picolinamida)Cl₂.

Los catalizadores estudiados presentaron altos valores de quimioselectividad y regioselectividad, encontrándose valores sobre el 95%.

Un aumento de la concentración de PPh₃ en el sistema catalítico estudiado, provoca que la reacción catalítica se torne más lenta, debido a la competencia que se genera entre esta especie con los sustratos de la reacción. Por otra parte, la ausencia de PPh₃, provoca la inactividad del sistema catalítico.

El intercambio de PPh₃ por ligandos fósforo-nitrógeno, provoca la inactividad del sistema catalítico, debido a la formación de un compuesto de paladio (II) con dos ligandos fósforo-nitrógeno altamente estable.

Finalmente la hipótesis y los objetivos de este trabajo de tesis han sido corroborados satisfactoriamente.

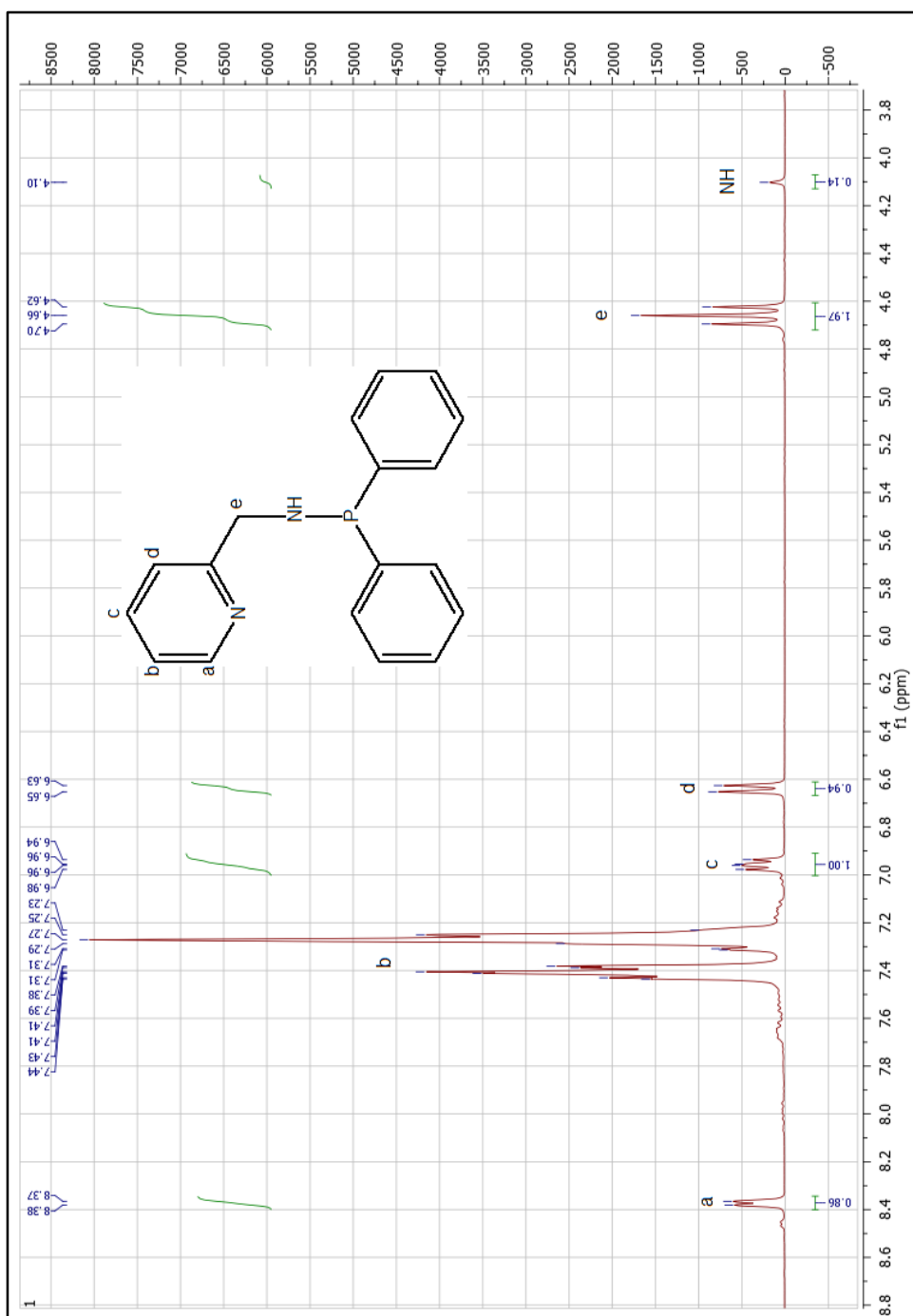
6. REFERENCIAS.

- [1] Juan Carlos Bayón, Pedro T. Gomes. Sergio A. Moya. Luis A. Oro Merlín Rosales. Roberto Sánchez Delgado. Eduardo N. dos Santos. Eduardo Sola. Hugo Torrens. Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea. Zaragoza 2000. Ch. 1.
- [2] D. F. Shriver. P. W. Atkins. C.H. Langford. Química Inorgánica. Ed. Reverte, S. A. España 1998, Vol. 2, Ch. 17.
- [3] K. Nozaki, I. Ojima. Catalytic Asymmetric Synthesis, 2nd ed.; Ojima, I., Ed. Wiley: New York, 2000, p 429.
- [4] S. Castellón, E. Fernández, P. Van Leeuwen y C. Claver, (Eds), Kluwer Academic Publishers, 2000, p 145.
- [5] J. Falbe. Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlín, 1970, p. 25.
- [6] L. Kollár, P. Sándor, G. Szalontai, B. Heil. *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, p. 331-344.
- [7] Gabriel Nelson Abarca Anjarí. Memoria Doctor en Química, Universidad de Chile, 2013, p. 5, 95.
- [8] M. C. Bonnet, A. L. Monteiro, I. Tkatchenko. *J. Mol. Catal.* **1999**, 143, 131-136.
- [9] M. Kawana, S. Nakamura, E. Watanabe, H. Urata. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, p. 185-189.
- [10] C. Pisano, A. Mezzetti, G. Consiglio. *Organometallics.* **1992**, 11, p. 20-22.
- [11] C. Godard, B. K. Muñoz, A. Ruiz y C. Claver. *Dalton Trans*, **2008**, 7, p. 853–860.
- [12] I. del Río, N. Ruiz, C. Claver, A. Lars. van der Veen, Piet W.N.M. van Leeuwen. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, **2000**, 161, p. 39–48.
- [13] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. Van Leeuwen. *Organometallics*, **1992**, 11, 1598-1603.

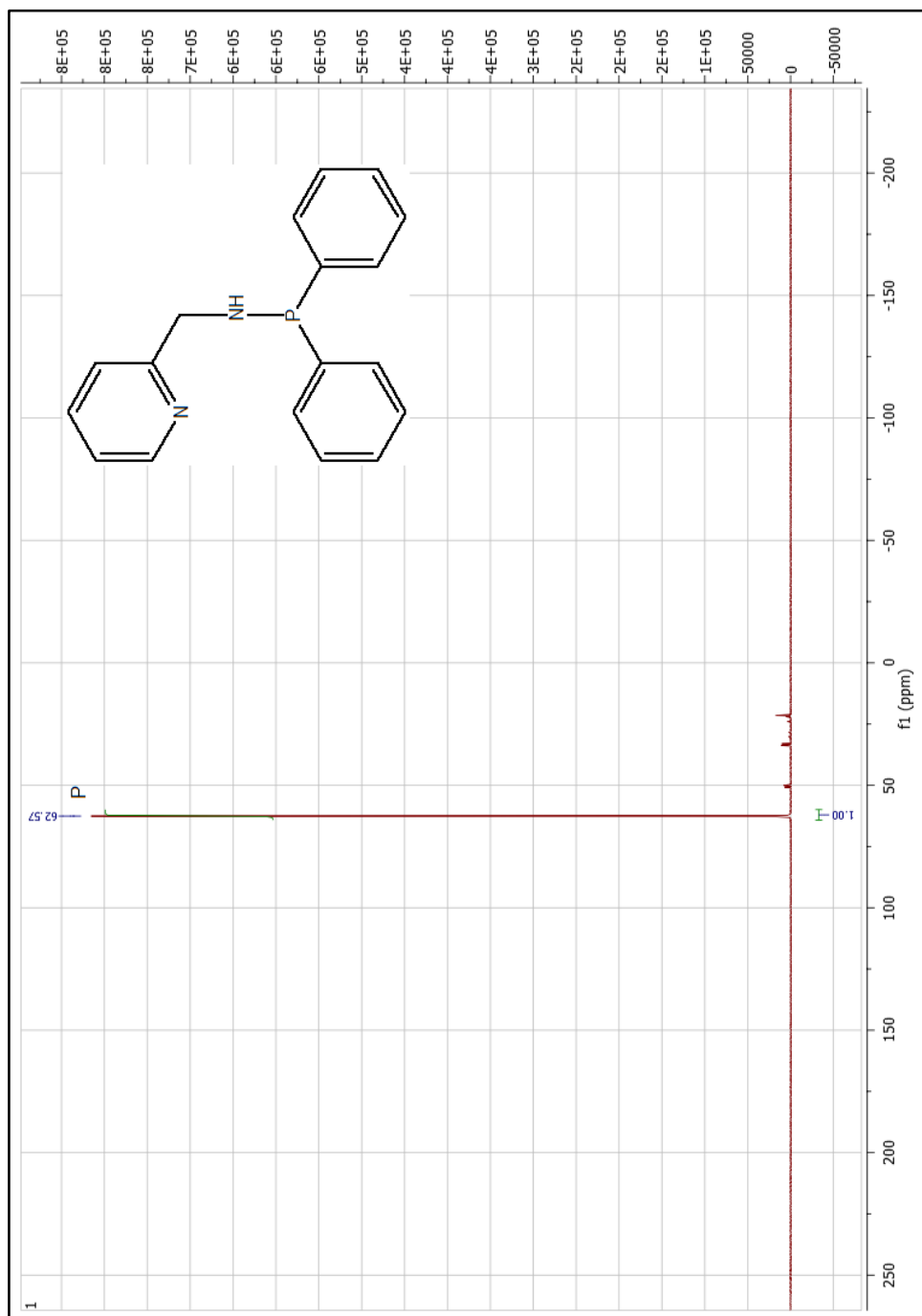
- [14] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. Van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam. *Organometallics* **1992**, 11, p. 1937-1948.
- [15] G. Chelucci, M. A. Cabras, C. Botteghi, C. Basoli, M. Marchetti. *Tetrahedron Asymmetr.* **1996**, 7, p. 885-895.
- [16] E. Guiu, M. Caporali, B. Muñoz, C. Muller, M. Lutz, A. L. Spek, C. Claver, P. W. N. M. Van Leeuwen. *Organometallics*, **2006**, 25, p. 3102-3104.
- [17] W.L. Armarego, D.D. Perrin, D.R. Perin. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, 1966.
- [18] P. Aguirre, C. A. Lagos, S. A. Moya, C. Zúñiga, C. Vera-Oyarce, E. Sola, G. Peris Y J. C. Bayón. *Dalton Trans*, **2007**, 46, p. 5419-5426.
- [19] C. Zúñiga, S.A. Moya Y P. Aguirre. *Catalysis Letters*, **2009**, 130, p 373-379.
- [20] I. Toth y C. J. Elsevier. *Organometallics*, **1994**, 13, p. 2118-2122.
- [21] M. Portnoy y D. Milstein. *Organometallics*, **1994**, 13, p. 600-609.
- [22] B. El Ali y H. Alper. *J. Mol. Catal*, **1993**, 80, p. 377-381.
- [23] T. Fuchikami, K. Ohishi y I. Ojima. *J. Org. Chem*, **1983**, 48, p. 3803-3807.
- [24] M. B. Smith, J. March. *Wiley-VCH*, 2001, 5th Ed.
- [25] P.C.M Guido Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen y C. F. Roobeek. *J. Org. Chem.*, **1992**, 430, p. 357-372.
- [26] G. Cavinato, L. Toniolo. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 104, p. 221-227.
- [27] I. J. B. Lin, J. C. Liao, C. C. J. Chuang. *Chin. Chem. Soc.* **1991**, 38, p. 483-486.
- [28] Gabor Kiss. *Chem. Rev.* **2001**, 101, p. 3435-3456.

7. ANEXOS.

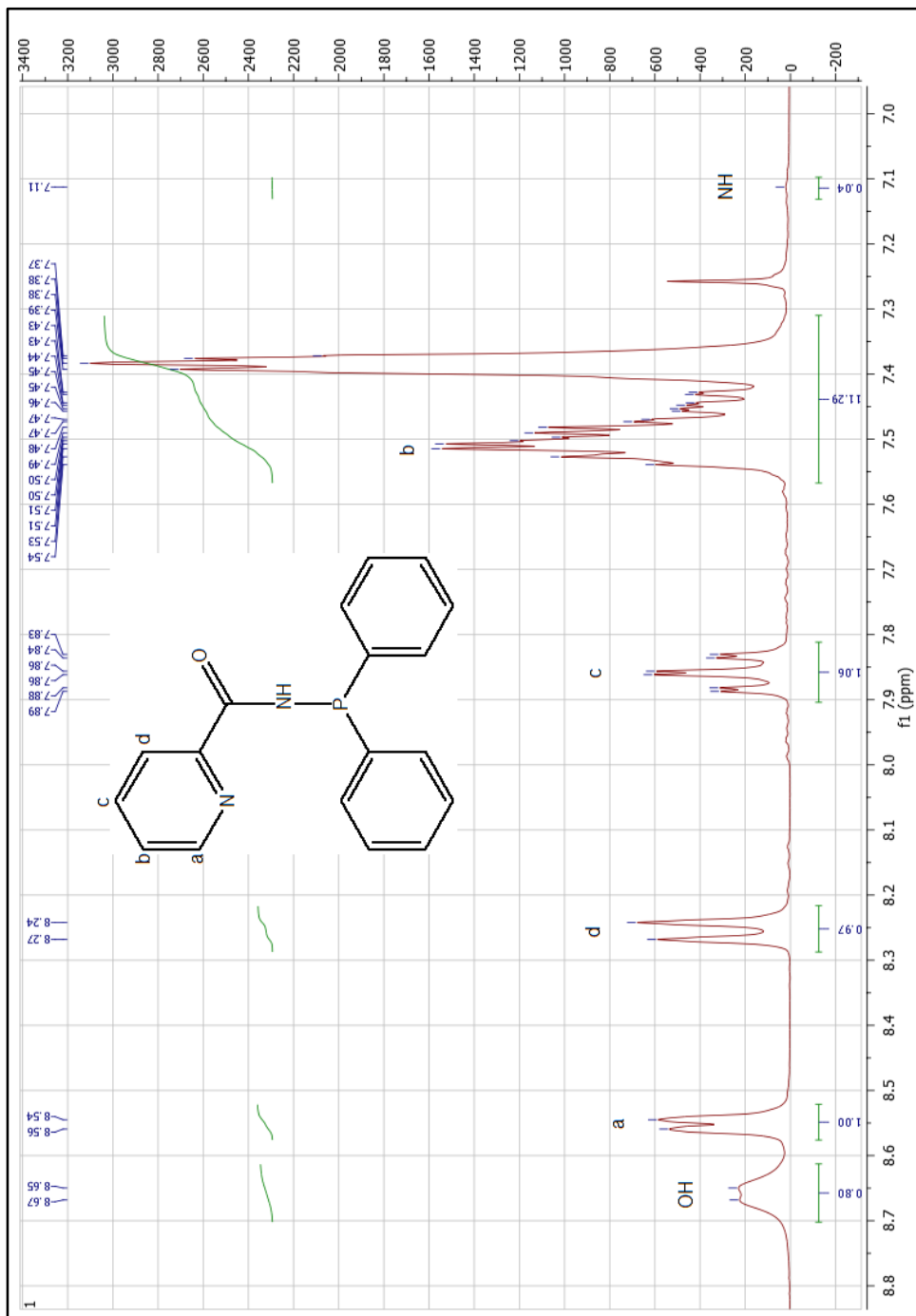
Espectros ^1H -RMN para el ligando L1.



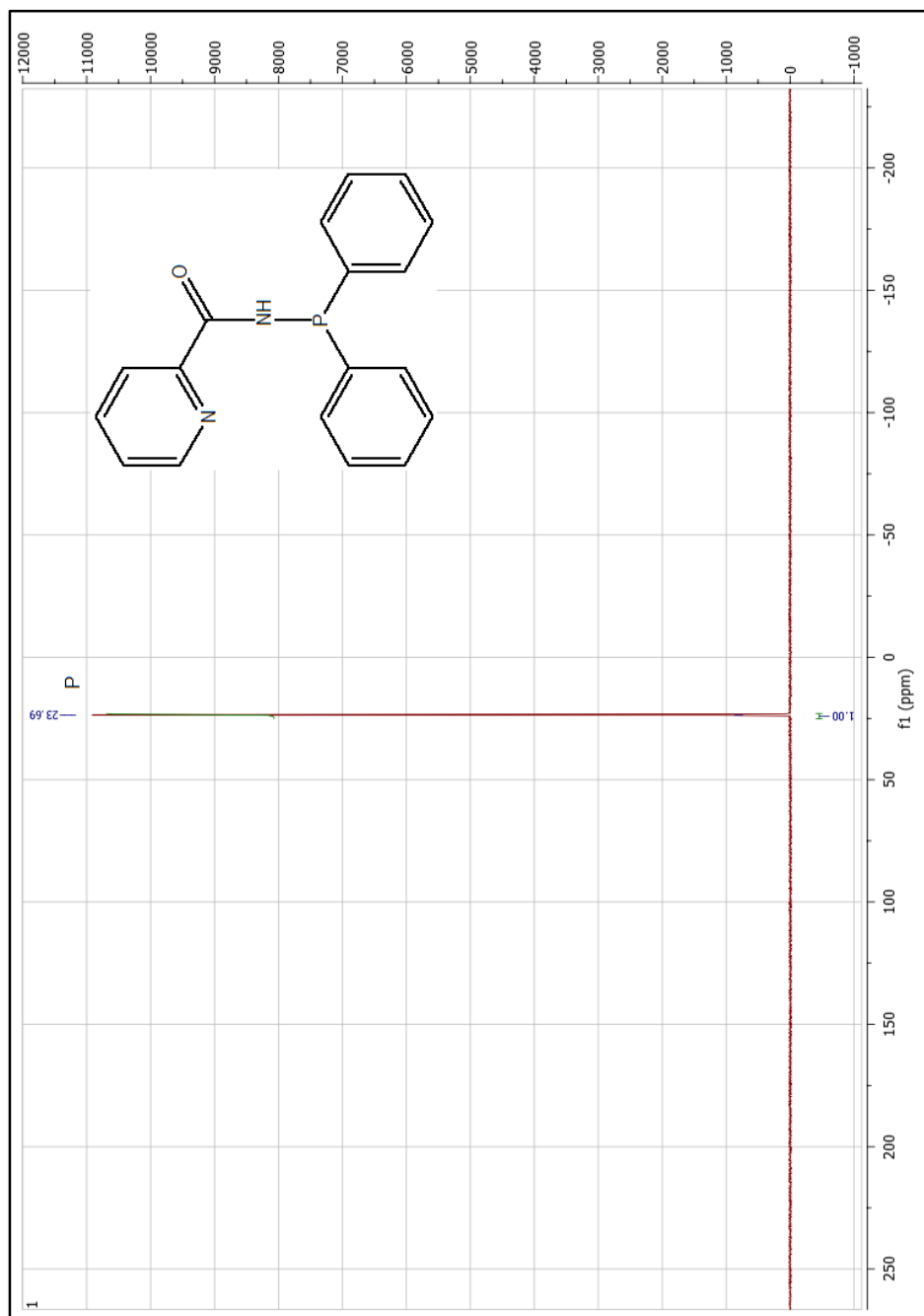
Espectros ^{31}P -RMN para el ligando L1.



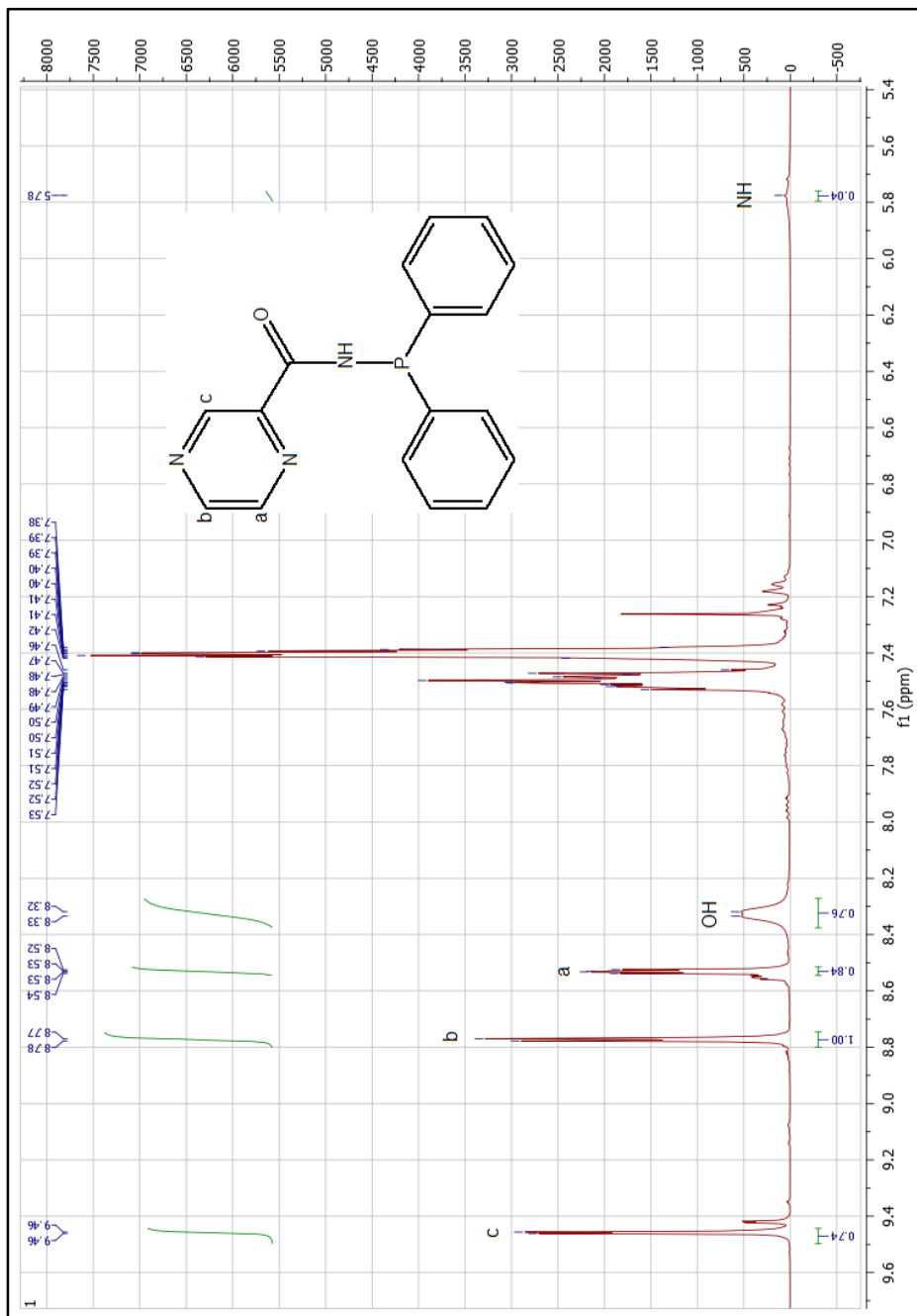
Espectros ^1H -RMN para el ligando L2.



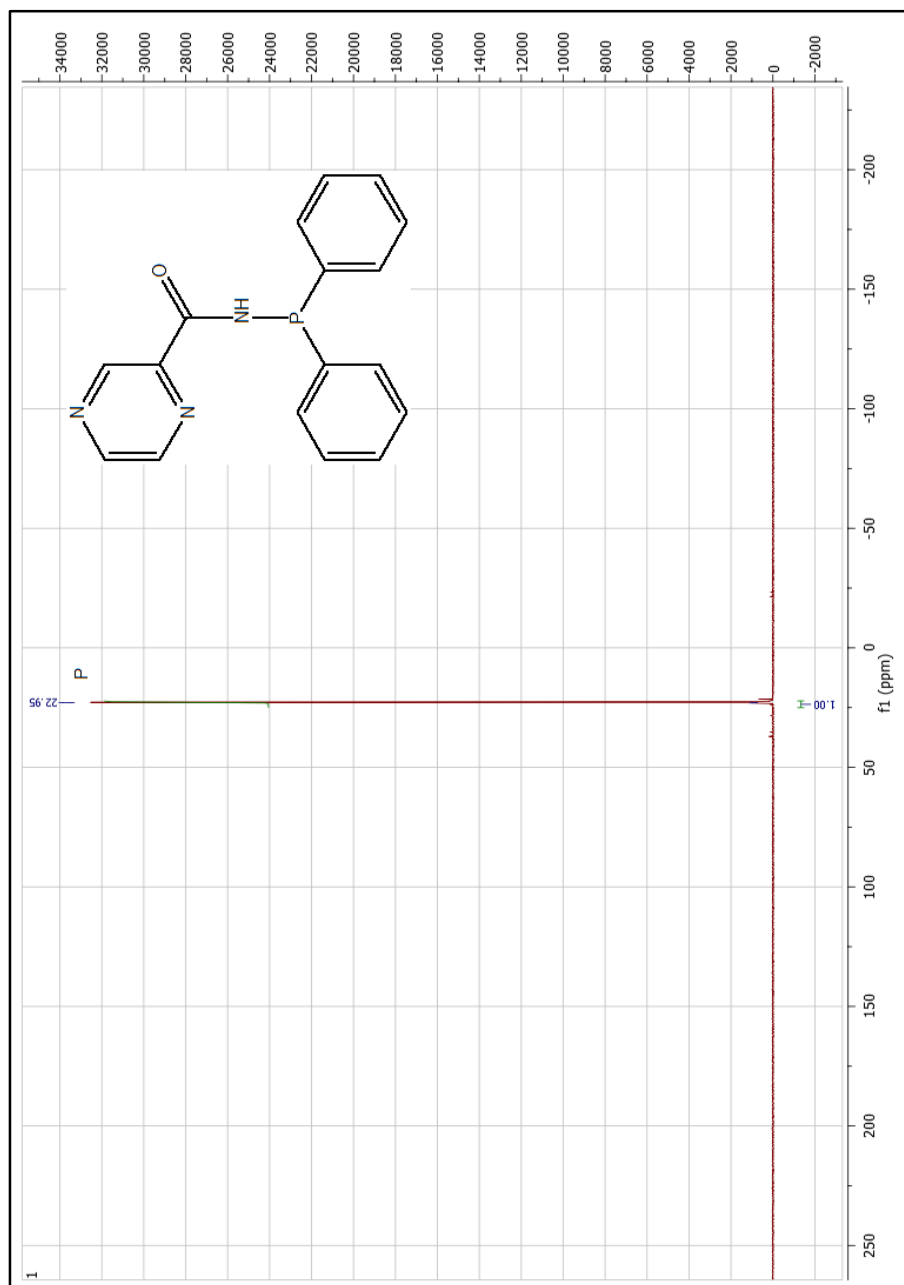
Espectros ^{31}P -RMN para el ligando L2.



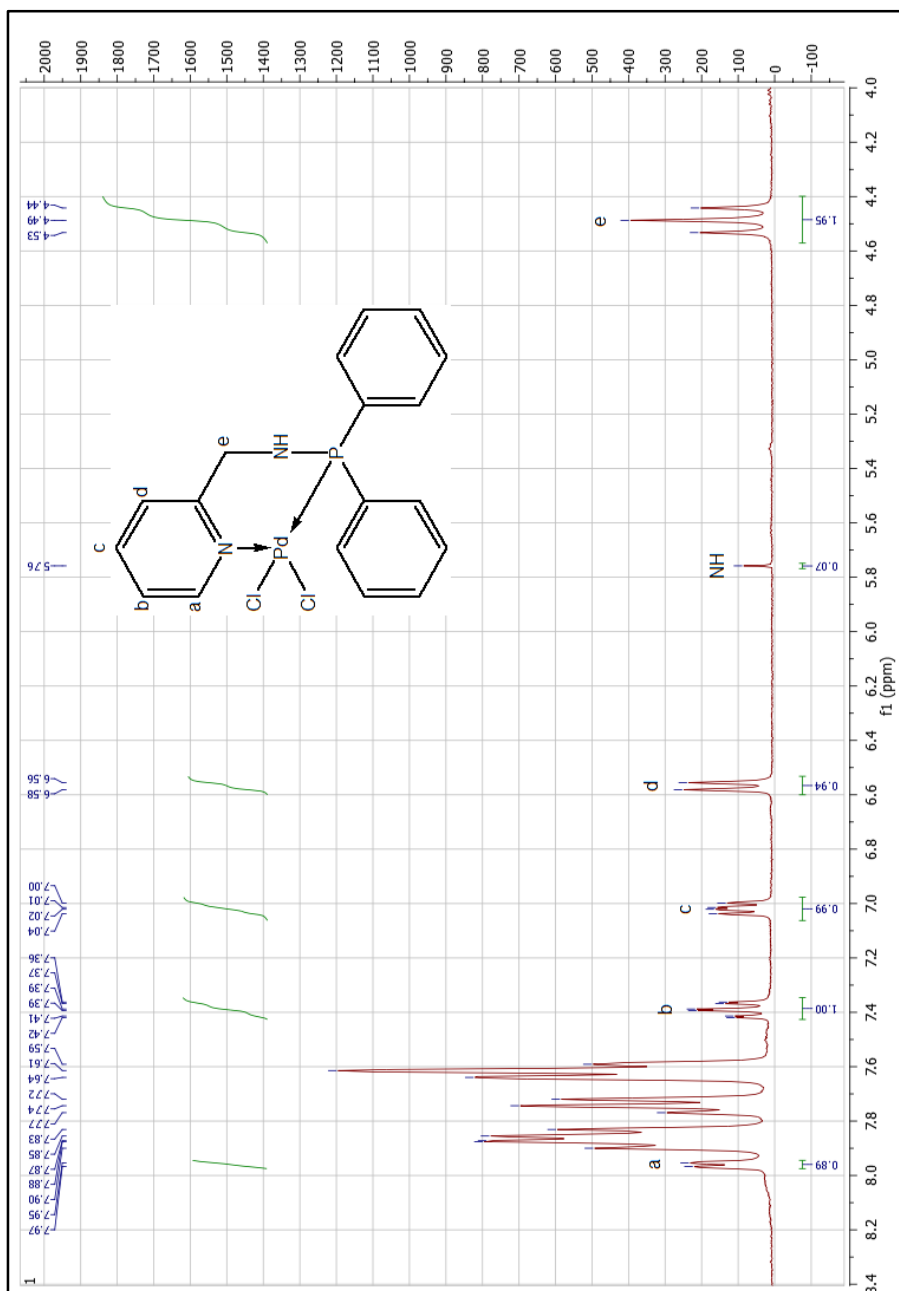
Espectros ^1H -RMN para el ligando L3.



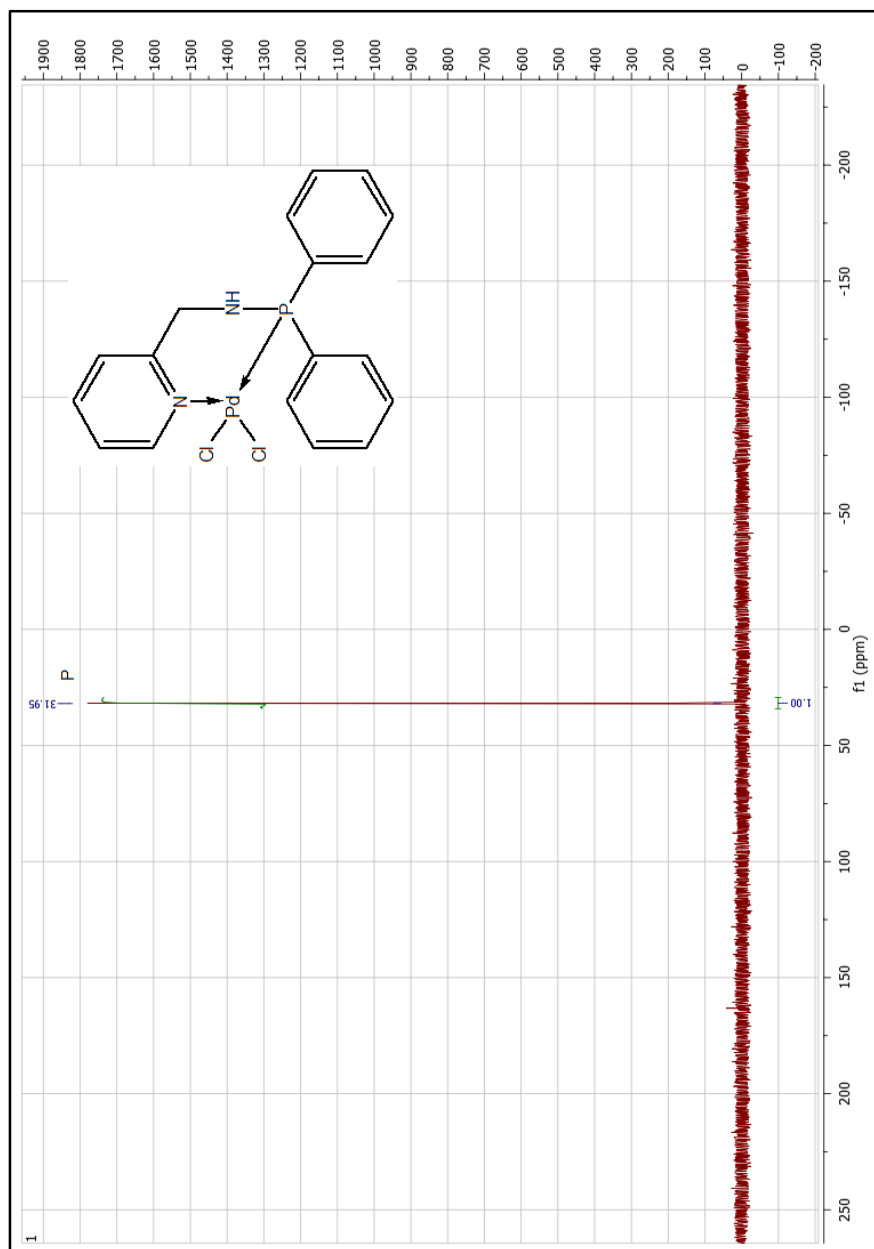
Espectros ^{31}P -RMN para el ligando L3.



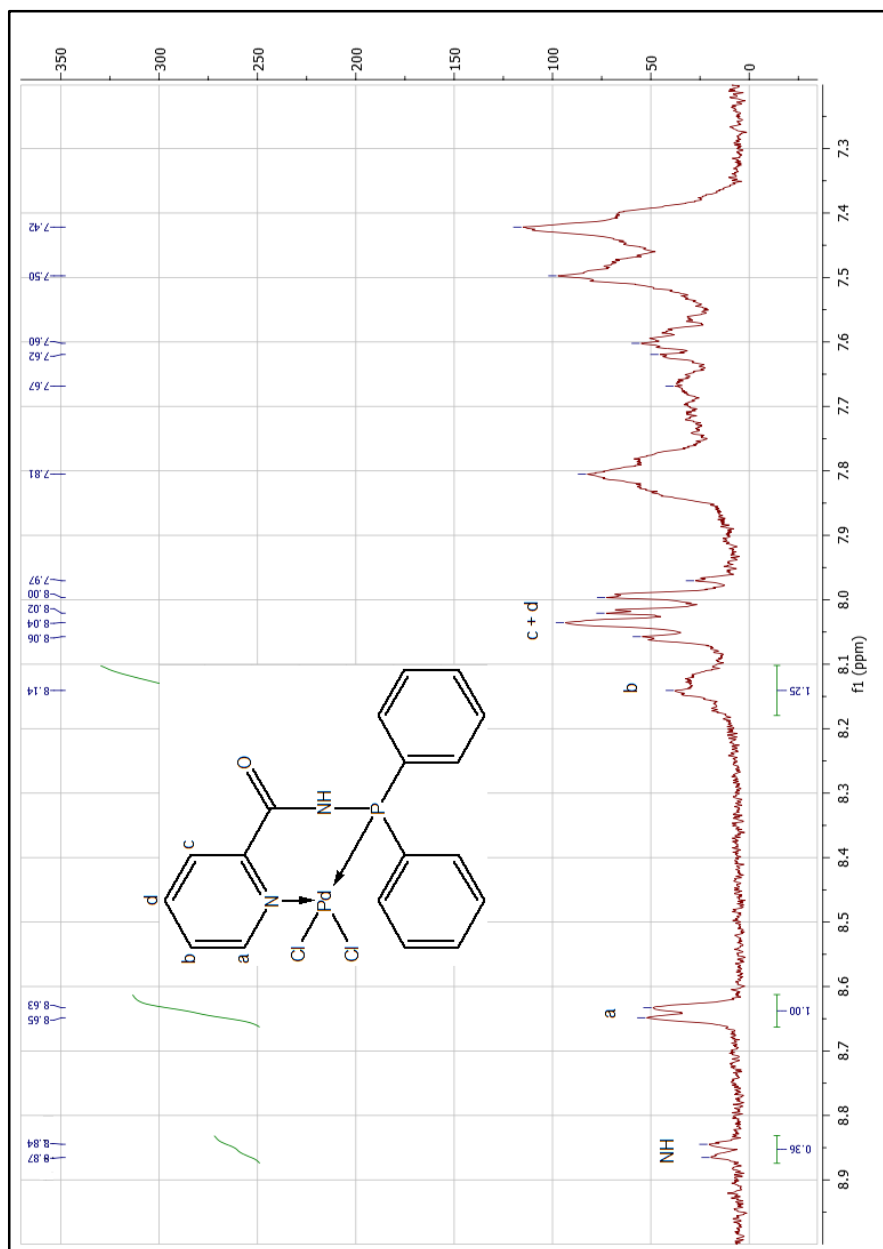
Espectros ^1H -RMN para el complejo C1.



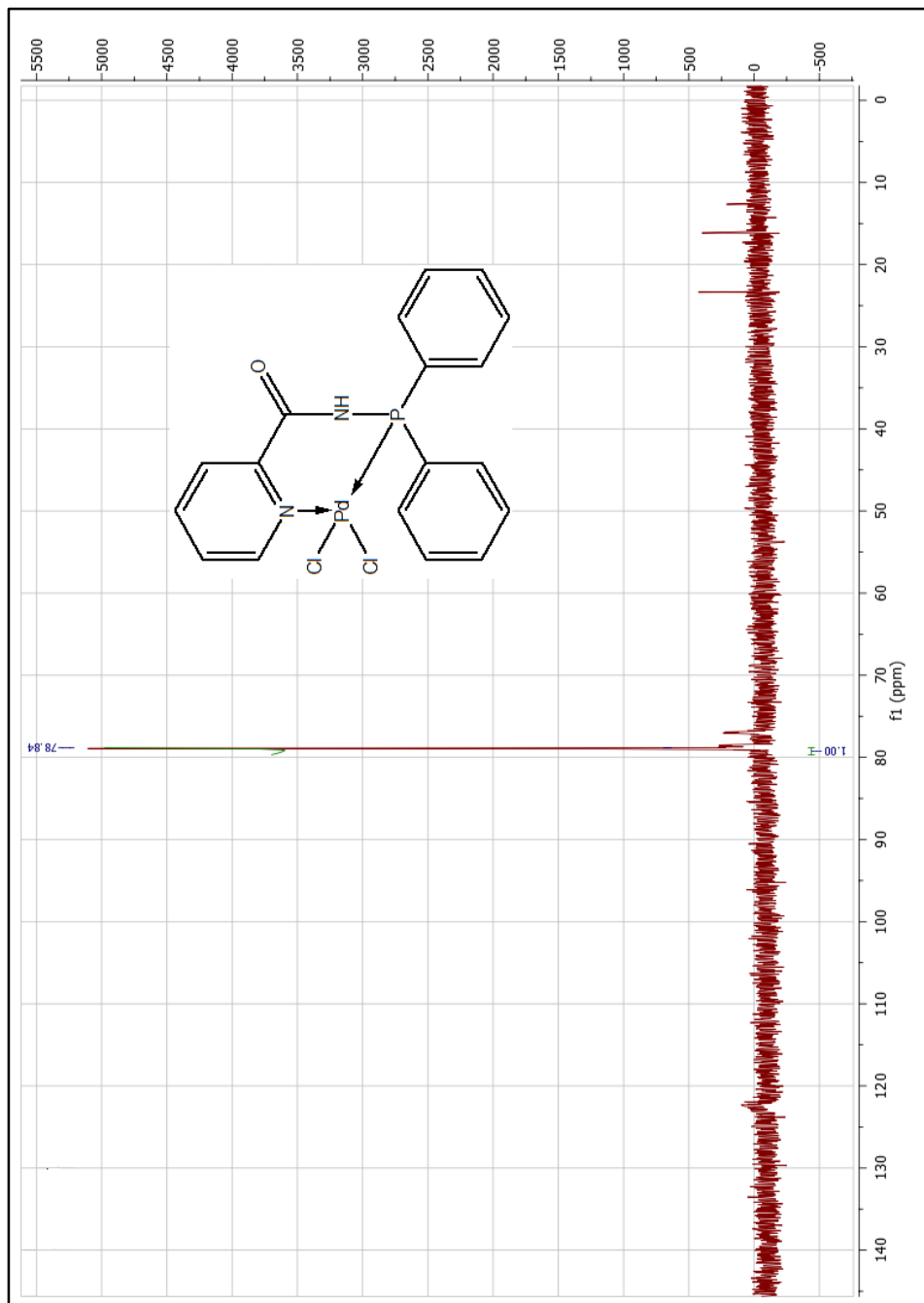
Espectros ^{31}P -RMN para el complejo C1.



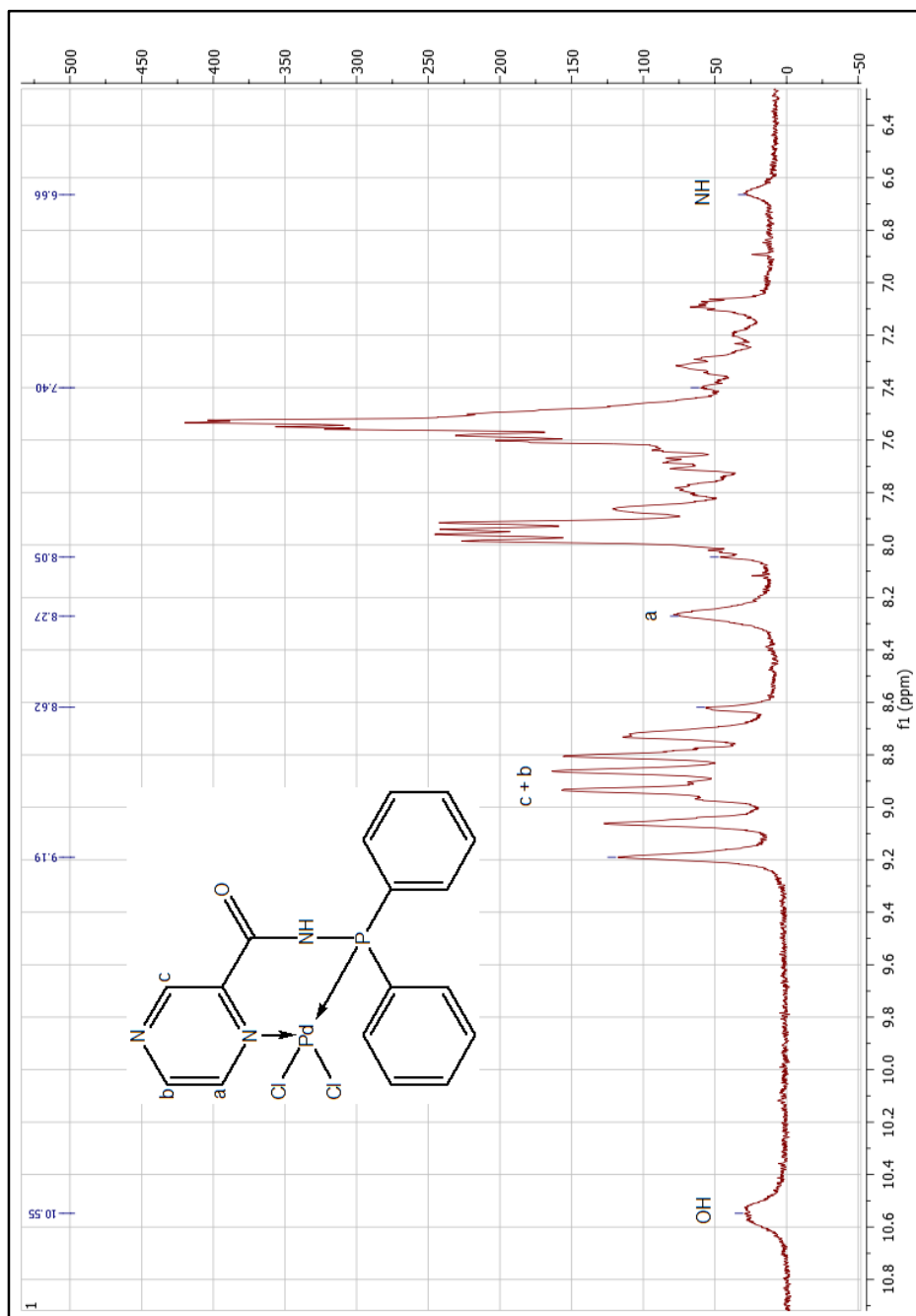
Espectros ^1H -RMN para el complejo C2.



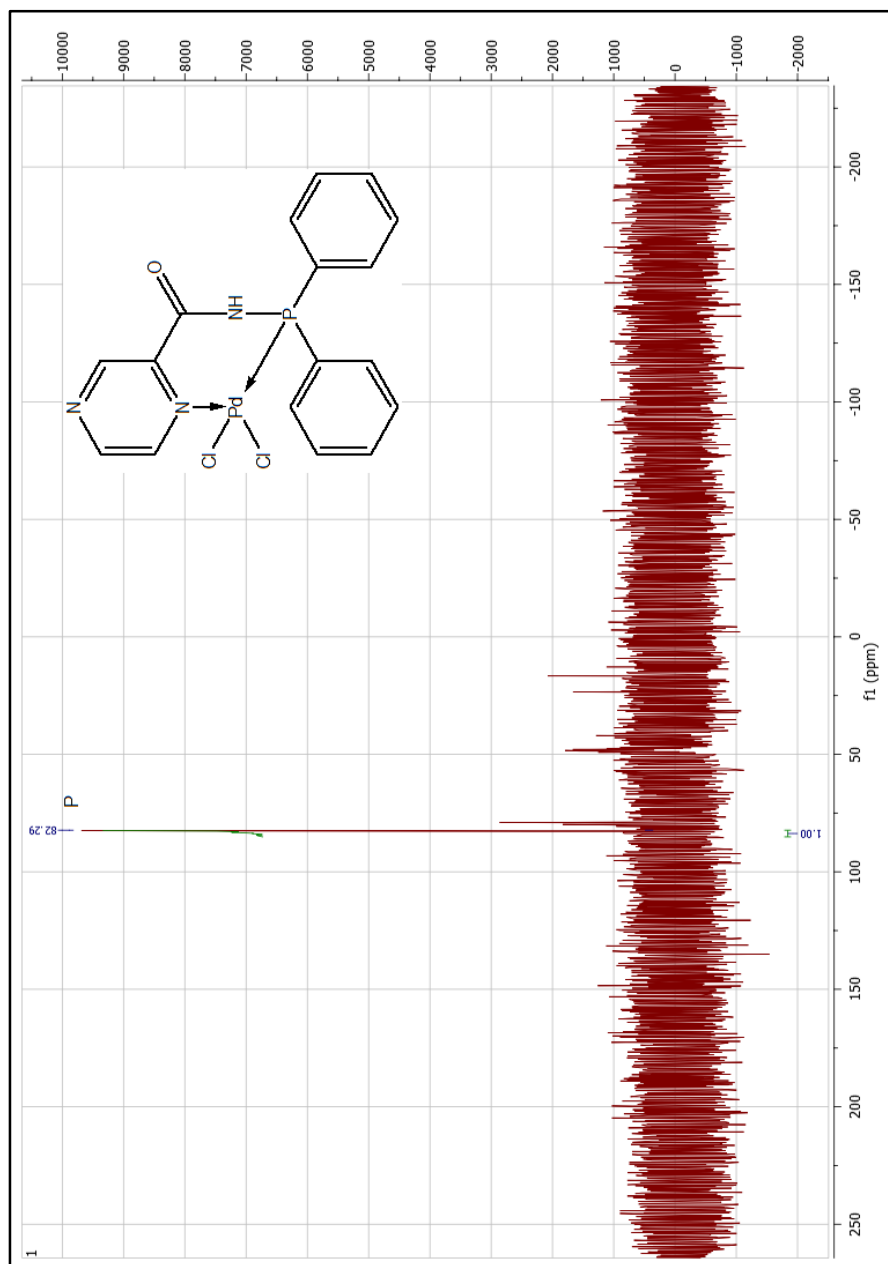
Espectros ^{31}P -RMN para el complejo C2.



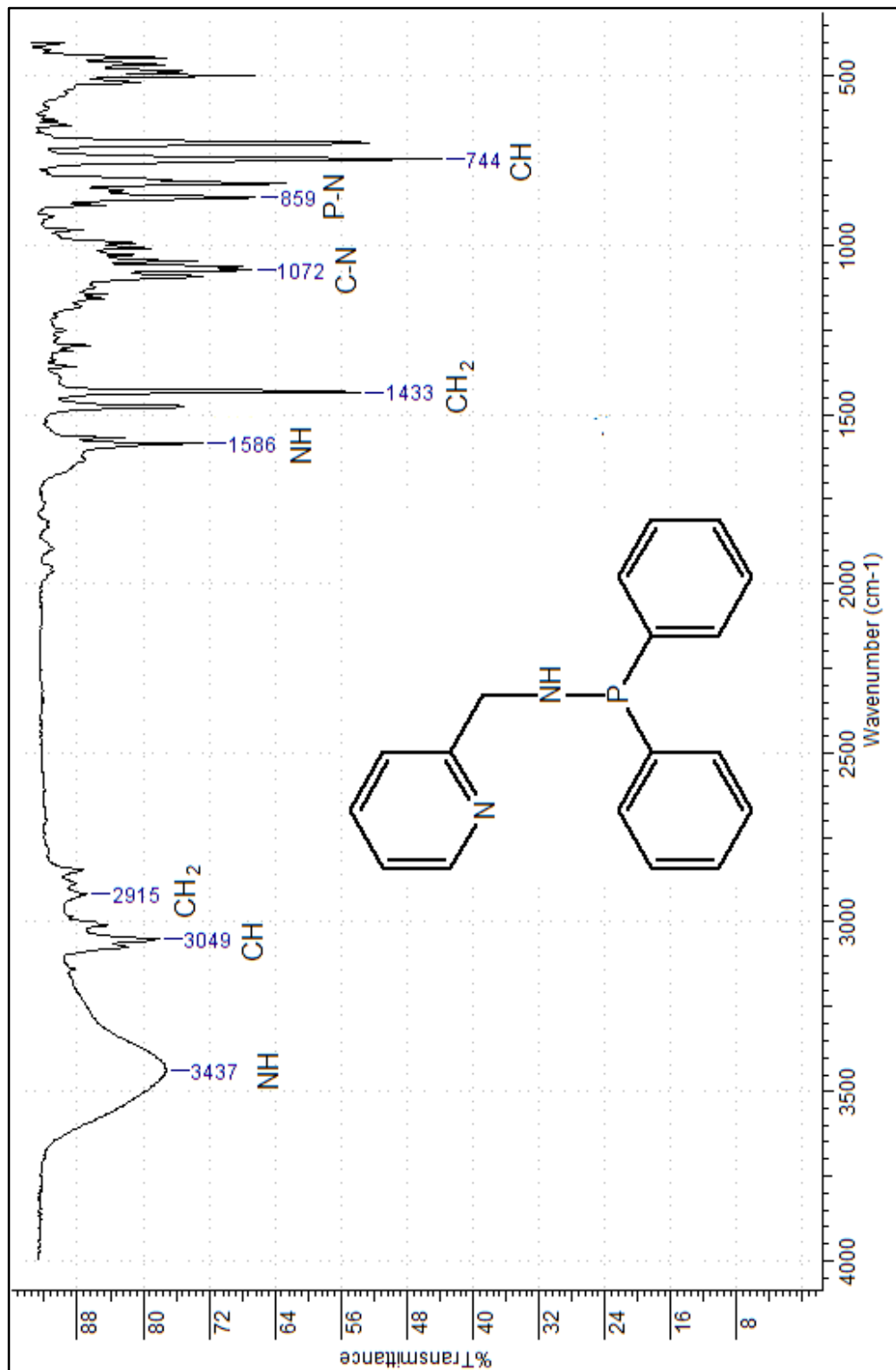
Espectros ^1H -RMN para el complejo C3.



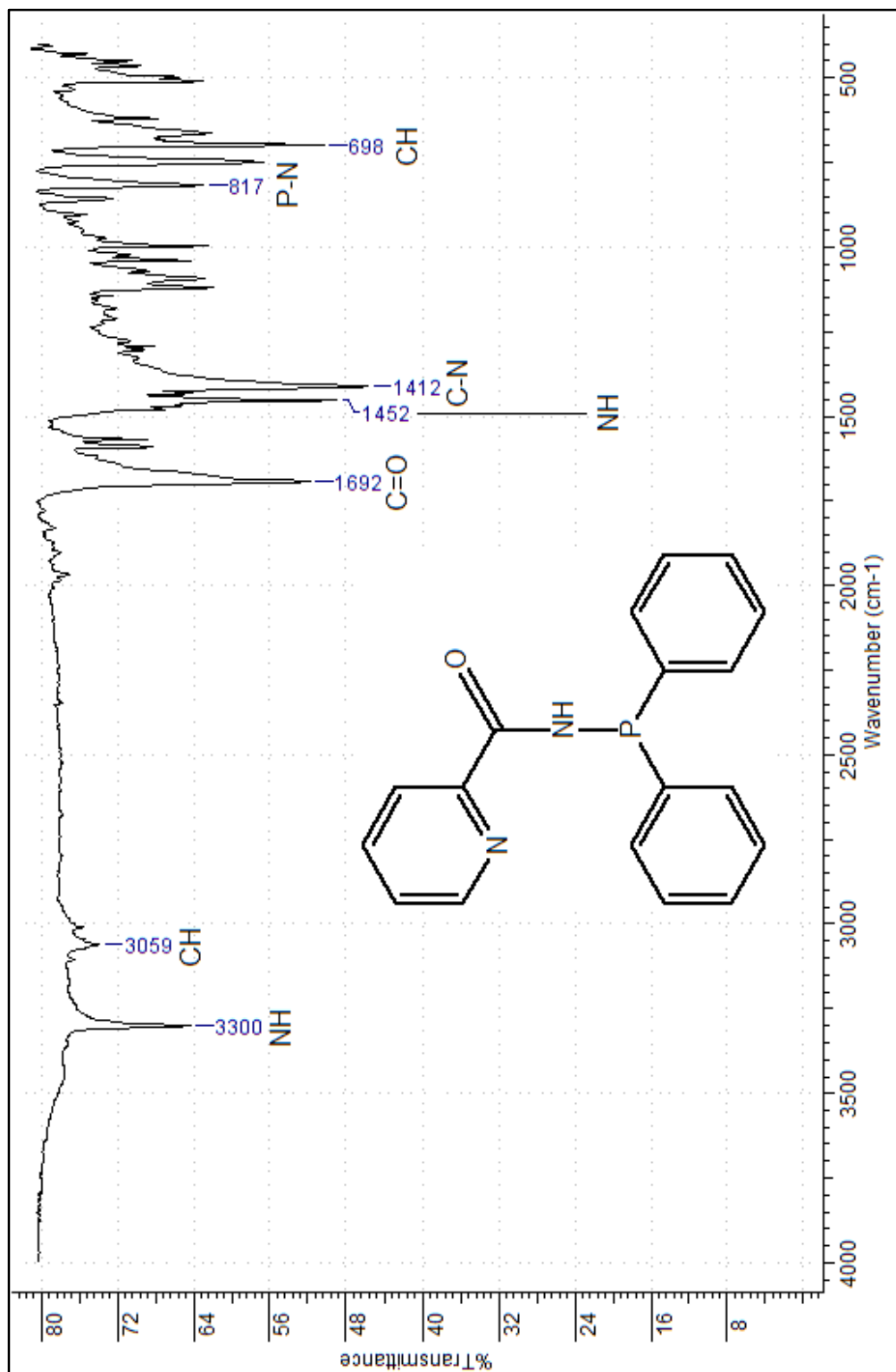
Espectros ^{31}P -RMN para el complejo C3.



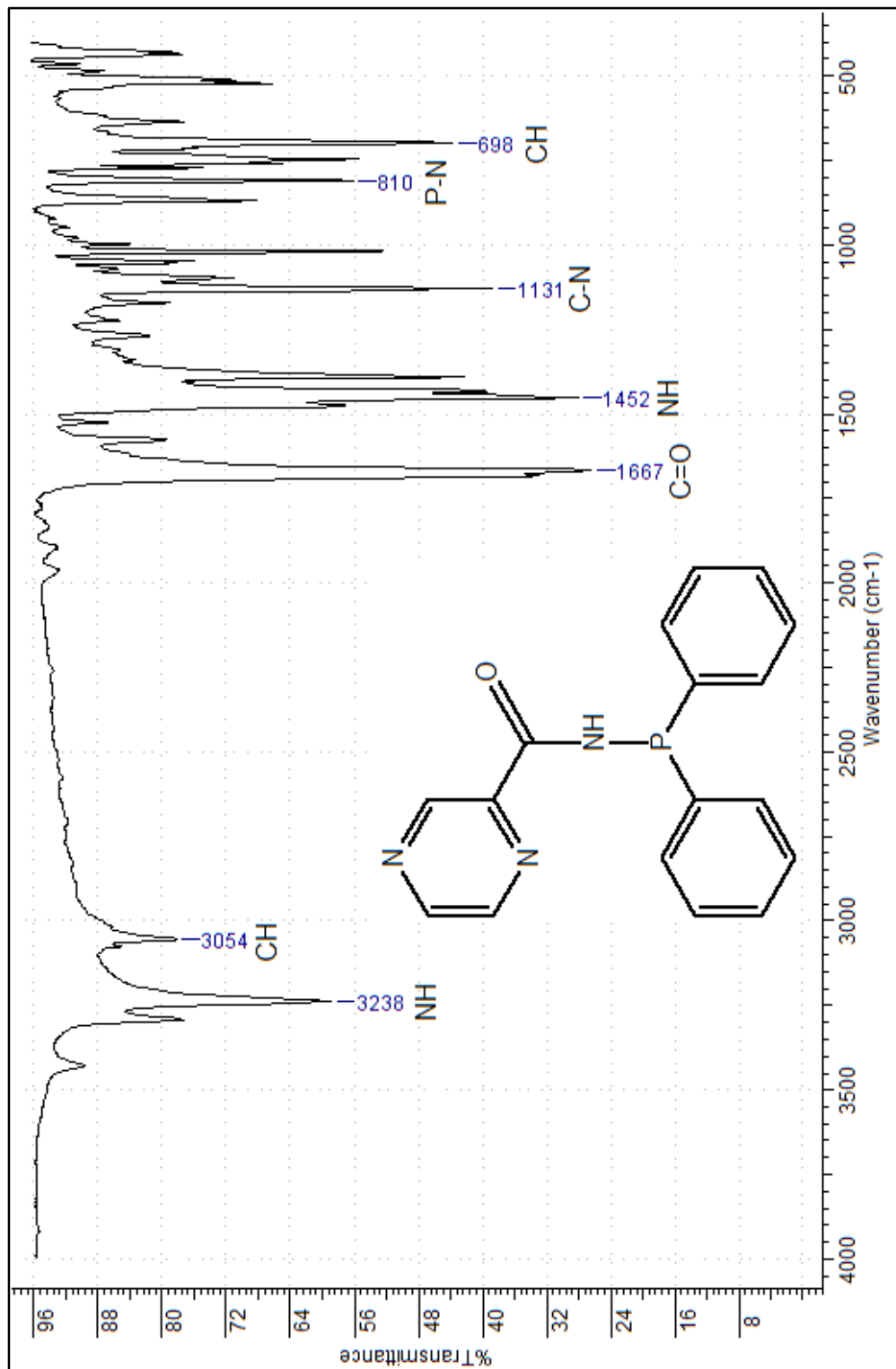
IR para el ligando L1.



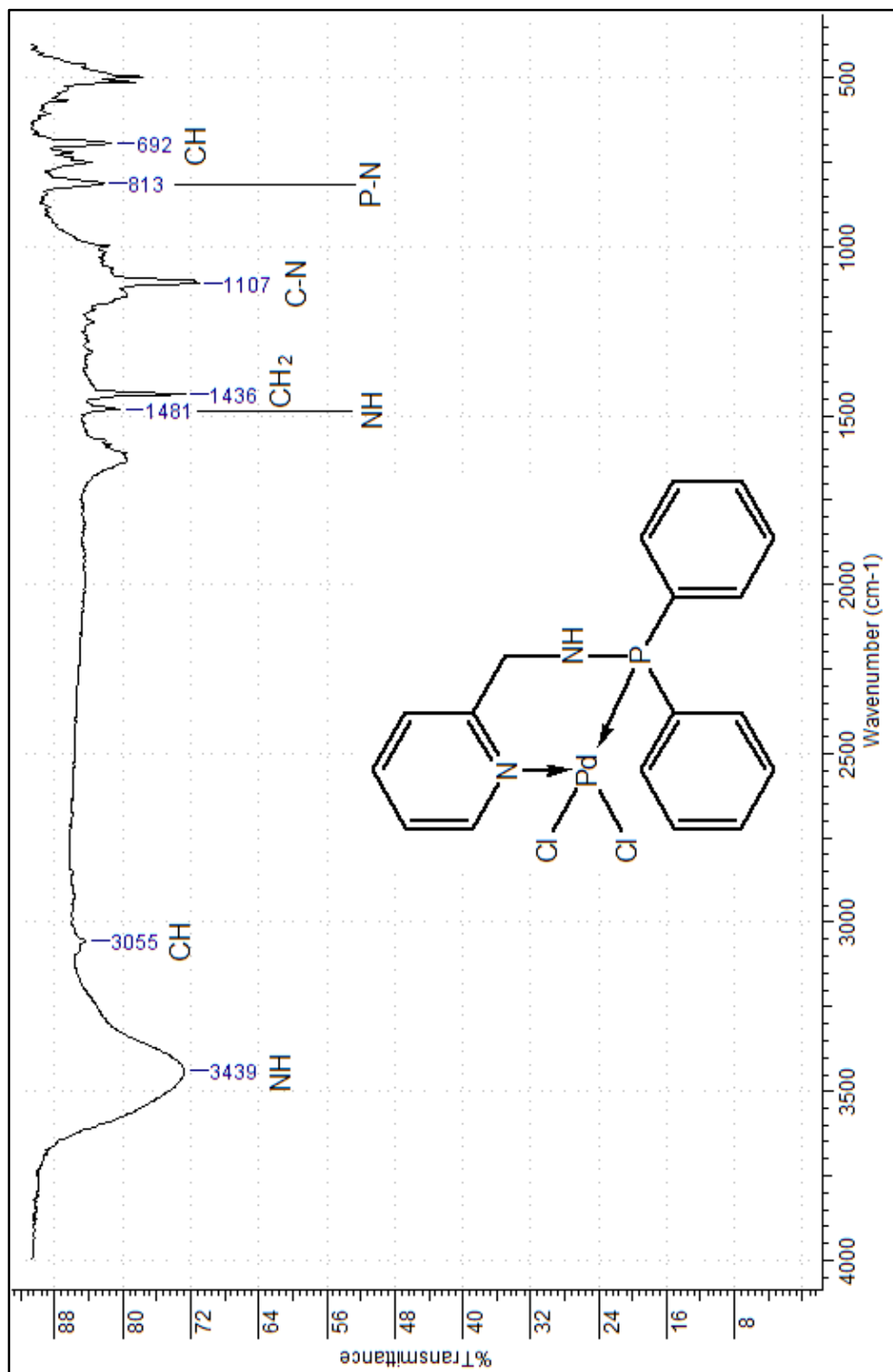
IR para el ligando L2.



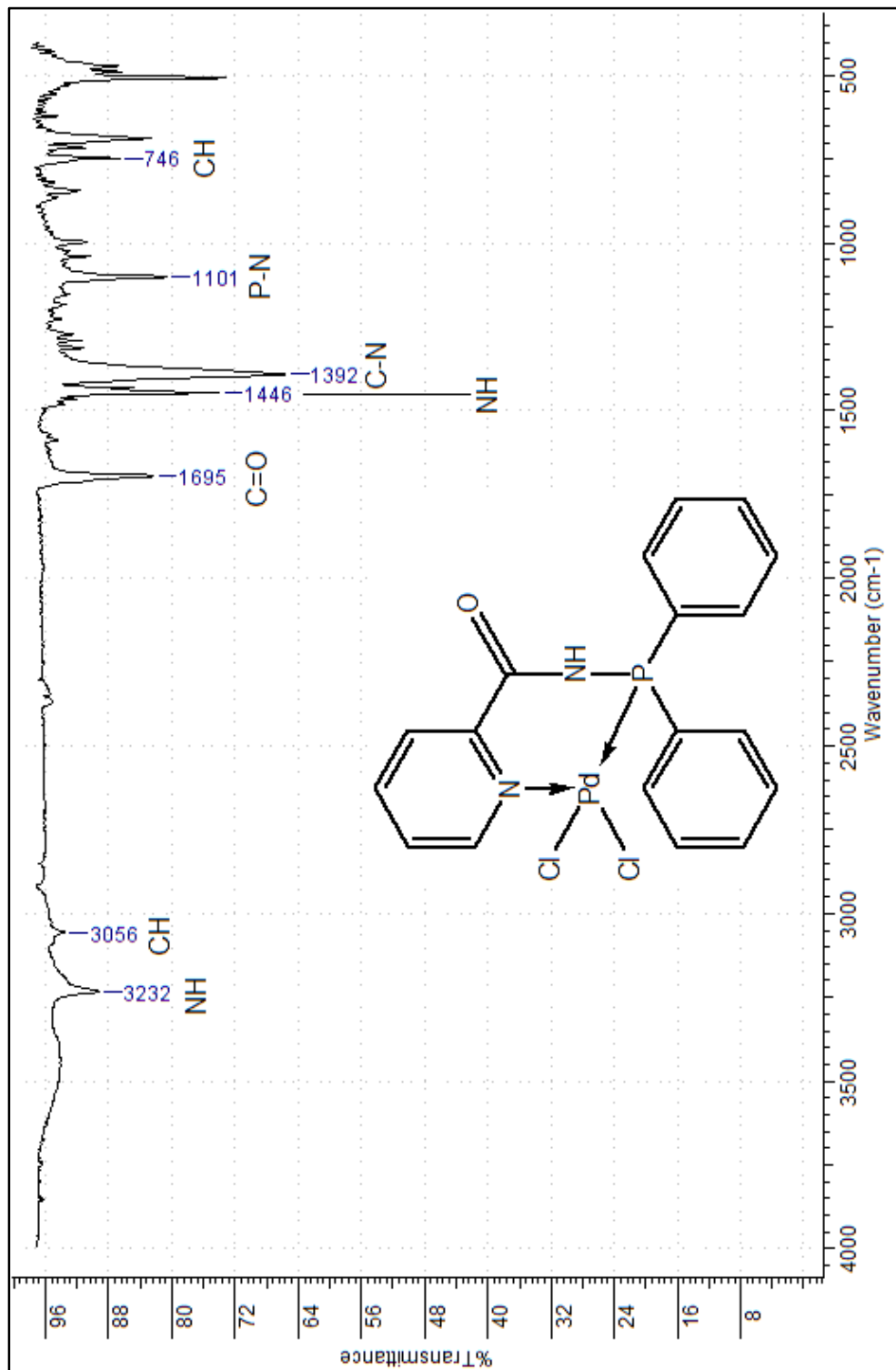
IR para el ligando L3.



IR para el complejo C1.



IR para el complejo C2.



IR para el complejo C3.

