

CAPÍTOL III:

**COMPLEXOS NEUTRES DE Pd(II) AMB  
LLIGANDS QUIRALS *P*-ESTEREOGÈNICS I LLUR  
APLICACIÓ EN LA HIDROVINILACIÓ  
ASIMÈTRICA**



# Capítol III. Complexos neutres de Pd(II) amb lligands fosforats *P*-estereogènics i llur aplicació en la hidroviniació asimètrica de l'estirè

## PART I. Síntesi i caracterització de complexos neutres de pal·ladi(II)

### 1. Introducció

Aquest capítol versa sobre la síntesi d'un tipus concret de compostos organometàl·lics  $\rightarrow$ al·lílics de Pd i llur aplicació com a catalitzadors en la reacció d'hidroviniació de l'estirè i alguns derivats.

Els complexos  $\rightarrow$ al·lílics de Pd han estat usats àmpliament en catàlisi i en síntesi asimètrica, generalment com a intermedis electrofílics en reaccions catalítiques de formació de nous enllaços al·lílics C-C i C-X (X = heteroàtom)<sup>1-4</sup>. Entre la gran varietat de reaccions d'aquest tipus que avui existeixen hom pot esmentar, entre d'altres, la hidroviniació<sup>5</sup> (forma enllaços C-C) i la substitució al·lílica<sup>6</sup> (forma enllaços C-C i C-X, depenent del nucleòfil). A més, en els lligands coordinats al pal·ladi hom pot introduir elements estereogènics de manera que el compost quiral obtingut obre les portes a la síntesi i catàlisi asimètriques.

La raons de l'elevada la versatilitat d'aquest tipus de complexos de pal·ladi són diverses. En primer lloc, presenten una elevada estabilitat, de manera que habitualment s'aïllen en forma de sòlids cristal·lins que no necessiten ésser manipulats en atmosfera inerta i poden ser purificats mitjançant tècniques químiques habituals com ara la recristal·lització o la cromatografia en columna. Una altra raó que cal esmentar és que no presenten, normalment, problemes de solubilitat en els dissolvents orgànics típics, ja siguin clorats (diclorometà, cloroform) o no (tetrahidrofurà, toluè).

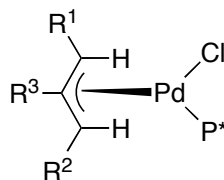
La majoria de complexos  $\rightarrow$ al·lílics de Pd s'obtenen habitualment a partir dels dímers amb pont cloro (**Esquema 1**). Aquests precursors mostren una elevada reactivitat envers l'intercanvi de lligands (metàtesi)<sup>7-9</sup> quan es tracten amb una solució d'halur metàl·lic i també l'escissió del dímer, que té lloc quan s'introdueixen lligands més bàsics com ara amines o

fosfines<sup>7,10,11</sup>. Aquest darrer tipus de reacció és la que s'ha usat per preparar els complexos que es discuteixen en aquest capítol.

Els compostos  $\rightarrow$ al·lílics de Pd són complexos  $d^8$  i habitualment planoquadrats. Dues de les posicions de coordinació són ocupades pel fragment al·lílic, mentre les altres dues són ocupades per dues bases de Lewis com ara dos clors en el cas dels dímers amb pont cloro<sup>12-15</sup> o bé un clor i una fosfina en el cas dels compostos que aquí es discuteixen.

S'ha trobat, mercès a la difracció de raigs X, que el fragment al·lílic no és completament perpendicular al pla format pel Pd i els altres dos lligands, sinó que forma un petit angle<sup>12</sup> comprès entre  $5^\circ$  i  $10^\circ$ , que s'atribueix a raons orbitalàries. En aquells casos en què el grup al·lílic té dues cares estèricament diferenciades, es coordina per la cara menys impedida.

En resum, en els següents apartats es discuteix la preparació i caracterització de complexos de pal·ladi(II) mononuclears, que de forma general s'esquematitzen a la **Figura 1**. P\* simbolitza un lligand fosforat *P*-estereogènic i monodentat.

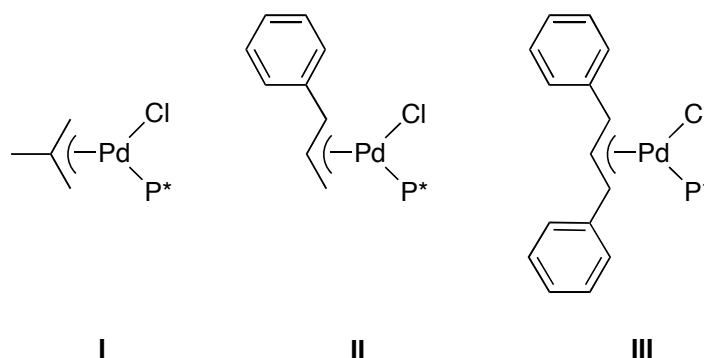


**Figura 1.** Estructura general dels compostos que es tracten en aquest capítol.

En la part **II** es discutirà l'ús que s'ha fet d'aquests complexos en la reacció catalítica d'hidrovinilació asimètrica de l'estirè i algun dels seus derivats.

## 2. Síntesi

En aquest apartat es descriu la síntesi de complexos al·lílics neutres de pal·ladi amb les fosfines –i un fosfinit– monodentades i *P*-estereogèniques que s’han preparat en el capítol II. Es prepararen tres tipus de complexos  $\pi$ -al·lílics de pal·ladi, que es diferencien en el fragment al·lílic emprat i s’esquematitzen a la **Figura 2**.

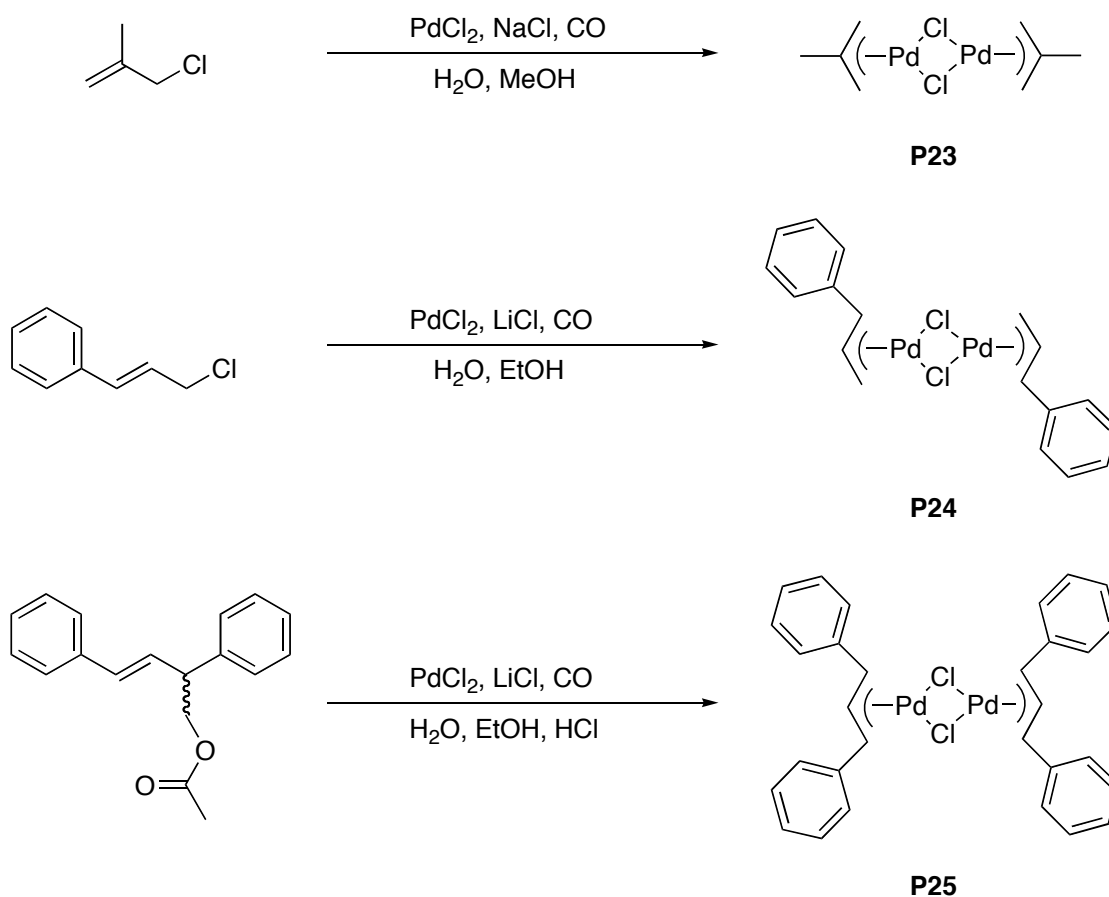


**Figura 2.** Tipus de compostos al·lílics mononuclears que s’han preparat. P\* = lligand fosforat *P*-estereogènic monodentat.

L’elecció d’aquests tres tipus de complexos respon a l’ús en catàlisi que s’ha fet dels lligands fosforats preparats. L’estudi, en dissolució i en estat sòlid d’aquests complexos, pel que fa a paràmetres estructurals, avaluació del nombre i relació entre els isòmers i llurs processos d’intercanvi és important per tal de discutir els resultats catalítics que s’han observat.

Així doncs, els complexos de tipus **I**, amb el fragment simètric 2-metilal·lil, han estat usats com a precursors catalítics en la reacció d’hidroviniació asimètrica de l’estirè, tal com es descriu a la segona part d’aquest capítol. En el cicle catalític d’aquesta reacció hom postula (§ 6.5) l’existència d’un intermedi benzílic que, en certa manera, és similar als complexos de tipus **II** amb el fragment 1-fenilal·lil, justificant-ne d’aquesta manera la preparació. Finalment, la preparació de complexos de tipus **III** es dugué a terme a fi i efecte d’avaluar l’impacte en la distribució d’isòmers produït per la introducció de grups voluminosos en els extrems del grup al·lil, mitjançant la comparació amb les distribucions isomèriques dels complexos de tipus **I**.

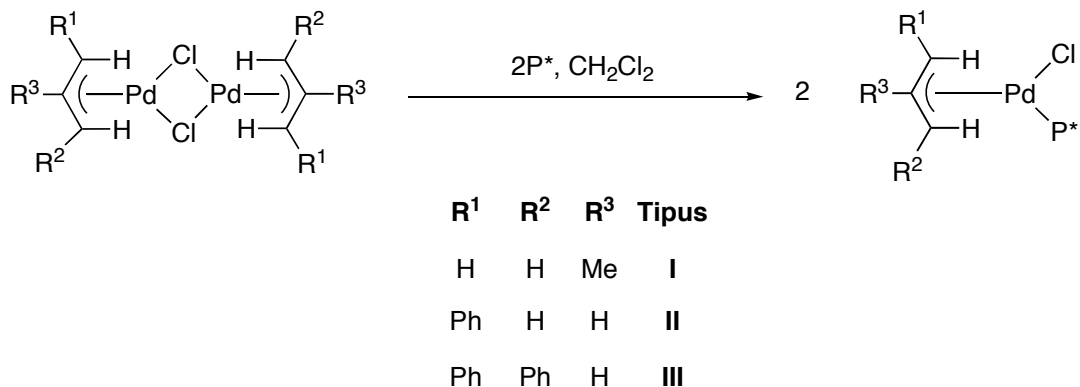
La preparació d'aquests tres tipus complexos és perfectament coneguda de la bibliografia<sup>10,11</sup>. El mètode habitual comprèn dues etapes. La primera d'elles és la síntesi del dímer precursor per cada tipus de complex, **P23**, **P24** i **P25**, com s'esquematitza a l'**Esquema 1**.



**Esquema 1.** Preparació dels dímers al·lílics de pal·ladi amb pont cloro.

Tal i com es pot apreciar a l'esquema, la preparació dels tres dímers és molt similar i es basa en l'addició oxidant del clorur –o l'acetat– al·lílic corresponent sobre espècies de Pd(0). Aquestes espècies es generen *in situ* a partir de tetracloropal·ladat de sodi o de liti, per l'acció del monòxid de carboni. Així doncs, seguint els procediments descrits a la bibliografia<sup>10,16,17</sup>, es van obtenir, amb bon rendiment, els precursors **P23-P25** en forma de sòlids grocs brillants després de recristal·litzar-los. Les dades de la seva caracterització, que es troben a la part experimental, concorden amb les que han estat publicades anteriorment.

La segona etapa és l'escissió del dímer produïda pel lligand fosforat per fornir el complex mononuclear desitjat, tal i com es descriu a l'**Equació 1**.



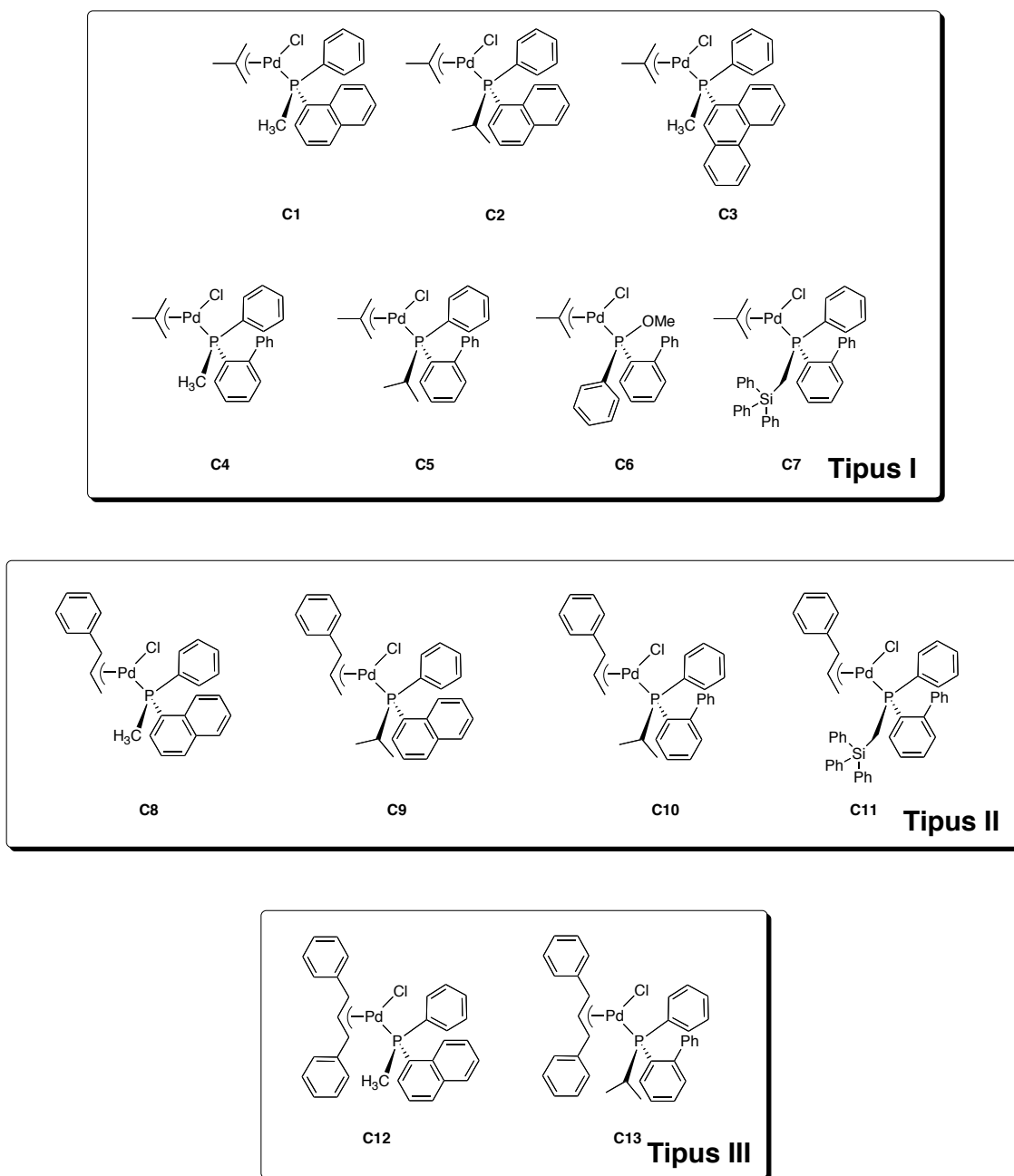
**Equació 1.** Síntesi de complexos mononuclears de Pd per escissió del dímer al·lílic.

Aquesta reacció és general no només per lligands fosforats, sinó per molts altres tipus de bases de Lewis.

La reacció es dugué a terme deixant agitar, a temperatura ambient, una solució del dímer de Pd i afegint, posteriorment, un petit excés de fosfina ( $\approx 5\%$ - $10\%$ ), respecte als dos equivalents necessaris estequiomètricament.

La reacció es pogué seguir fàcilment mitjançant l'espectroscòpia d'RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la qual mostrava la desaparició del pic corresponent a la fosfina lliure i l'aparició dels pics corresponents al producte (més d'un, ja que els productes presenten més d'un isòmer, com es discutirà més endavant). En tots els casos s'observà l'esgrogueïment de la solució pocs segons després d'afegir la fosfina sobre la solució que contenia el dímer de pal·ladi. El temps de reacció es va fixar, en tots els casos, en una hora, malgrat que la reacció era completa molt abans segons l'RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Passat aquest temps, s'evaporà el diclorometà i el residu es recristal·litzà usant una mescla de diclorometà i etanol, èter, pentà o hexà depenent del cas. Els productes finals s'obtingueren en forma de sòlids groguencs o ataronjats, que es caracteritzaren com es descriu més endavant.

En total, s'han preparat tretze complexos neutres de pal·ladi que es llisten a la **Figura 3**.



**Figura 3.** Complexos neutres de Pd que s'han preparat.

Aquests complexos s'han caracteritzat per les tècniques habituals, com es descriu a la següent secció. Ha estat possible, en alguns casos, l'obtenció de cristalls aptes per resoldre l'estructura cristal·lina del complex per difracció de raigs X.



### 3. Caracterització

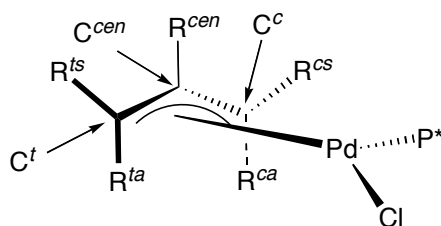
Els complexos al·lílics obtinguts s'han caracteritzat en estat sòlid i en solució. Les tècniques usades per caracteritzar-los en estat sòlid han estat l'anàlisi elemental, l'IR i en tres casos la difracció de raigs X. Quant a la caracterització en solució, la tècnica que s'ha emprat ha estat l'RMN monodimensional i bidimensional. Aquesta tècnica és molt potent puix ha permès la identificació i assignació dels isòmers presents en solució, així com també estudiar llurs mecanismes d'intercanvi.

#### 3.1. *Estereoisomeria i processos fluxionals*

Com s'ha dit, la tècnica més informativa sobre la isomeria i fluxionalitat d'aquests compostos és, sens dubte, la RMN i per tant més avall es discutiran amb cert detall els resultats obtinguts per aquest tipus de complexos. Abans de discutir aquests resultats cal fer unes consideracions prèvies sobre l'estructura, isomeria –incloent els diversos mecanismes fluxionals– i nomenclatura regioquímica i estereoquímica d'aquest tipus de complexos.

Ja s'ha esmentat a la introducció (§ 1) que el fragment al·lílic es coordina de forma aproximadament perpendicular al pla format per l'àtom de pal·ladi i els altres dos àtoms coordinants. En el nostre cas, els àtoms coordinants són Cl i P, de forma que els àtoms de carboni dels grups terminals del fragment al·lílic poden ser *cis* (*c*) o *trans* (*t*) respecte l'àtom de fòsfor (que és el que es pren com a referència normalment). A més, els dos substituents de cada grup terminal del fragment al·lílic tenen una posició relativa diferent envers l'àtom de carboni central i poden ser *anti* (*a*) o *syn* (*s*).

Tota aquesta nomenclatura està il·lustrada a l'**Esquema 2**.



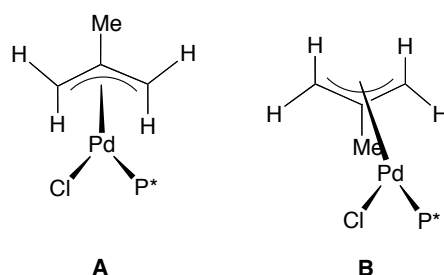
**Esquema 2.** Nomenclatura utilitzada pel fragment al·lílic.

Cal dir que a causa de la perpendicularitat no perfecta del fragment al·lílic respecte el pla Pd-Cl-P, que ja s'ha esmentat a la introducció, els substituents en *anti* es projecten dins l'esfera de coordinació del pal·ladi i conseqüentment tenen un efecte desestabilitzador. Això fa que en els complexos amb fragments al·lílics 1-substituïts (com els complexos de tipus **II**) o en els 1,3-disubstituïts (com en els de tipus **III**) els substituents es col·loquin a la posició

més termodinàmicament favorable, la *syn*. Cal dir però que en el cas de fragments al·lílics més impeditos, com ara aquells substituïts en 1,1 o en 1,3,3, es veuen obligats<sup>18,19</sup> a adoptar geometries amb substituents en *anti*.

La distinció entre central, *syn/anti* i *cis/trans* dels substituents no és suficient per descriure de manera no ambigua l'estructura de complexos del tipus de l'**Esquema 2**. Això es deu al fet que l'estructura representada a l'**Esquema 2** és dissimètrica i per tant quiral. De fet, a l'estructura de l'esquema només es mostra un dels dos isòmers possibles.

Cenyint-nos als complexos de tipus **I**, aquests dos isòmers vénen representats a la **Figura 4**.



**Figura 4.** Els dos isòmers possibles per als complexos [Pd(2-metilal·lil)ClP\*].

L'isòmer **A** seria idèntic al que s'ha representat a l'**Esquema 2**. L'altre isòmer, **B**, pot ser concebut com el resultat de la rotació del fragment al·lílic o, alternativament, causat per la coordinació del grup PdClP\* per l'altra cara del grup al·lílic.

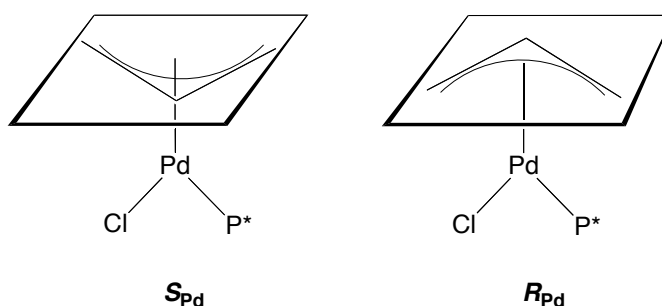
En cas que P\* fos una fosfina no quiral, com ara la trifenilfosfina, les dues estructures serien enantiòmeres i per tant no distingibles per les tècniques habituals, excepte en presència d'alguna espècie quiral. En el nostre cas, però, les fosfines emprades són quirals i per tant els dos isòmers són diastereòmers i conseqüentment **A** i **B** presenten, potencialment, diferents propietats químiques i espectroscòpiques i poden estar presents en diferent proporció.

Es presenta, doncs, el problema d'anomenar de forma simple i no ambigua els dos isòmers **A** i **B**. A la bibliografia aquest problema s'ha abordat de tres maneres diferents. La primera i més habitual<sup>20</sup> és mitjançant els descriptors *exo* i *endo*, que es poden usar quan hi ha un punt de referència suficientment obvi fora del pla format per l'entorn planoquadrat del complex. Aquesta nomenclatura ha estat àmpliament usada en el cas de complexos amb lligands bidentats. Cal admetre, però, que en contra d'aquesta nomenclatura hi ha el fet que és ambigua quan aquest punt de referència no és prou clar.

Una altra estratègia per anomenar aquest tipus de compostos fou la donada per Hayashi<sup>21</sup> i seguida més tard per Kocovsky<sup>22</sup>, els quals van usar una nomenclatura basada en imaginar un eix estereogènic. Aquesta nomenclatura té l'inconvenient que és procliva a causar confusió quan el lligand també presenta un eix quiral (com en la monofosfina MOP, per exemple).

És per això que altres autors, com Faller<sup>23</sup>, han usat una altra aproximació basada en la consideració del fragment al·lílic com un *pseudo*àtom localitzat al centroide del grup al·lílic<sup>24</sup>. Això fa que es pugui imaginar que el Pd presenta una geometria piramidal (talment al fòsfor en les fosfines i derivats) i per tant si els altres dos lligands coordinats són diferents esdevé un àtom de Pd estereogènic. Per tal d'assignar-li un descriptor de la configuració absoluta, s'empren les clàssiques regles de prioritats de Cahn, Ingold i Prelog (CIP), amb la particularitat que cal considerar el grup al·lílic com el de màxima prioritats.

La nomenclatura que s'ha explicat en el paràgraf precedent s'il·lustra a l'**Esquema 3**. En aquest esquema s'ha usat, per simplicitat, el fragment al·lílic sense substituir, encara que amb el fragment al·lílic substituït s'arribaria a les mateixes configuracions absolutes. L'esquema s'ha construït pensant que les prioritats segueixen l'ordre al·lílic > Cl > P\*, a més s'ha de tenir en compte que el centroide del grup al·lílic està desplaçat del pla PdCIP\* en la direcció del carboni central.



**Esquema 3.** Formes isòmeres del complex [Pd(-3-al·lil)CIP\*].

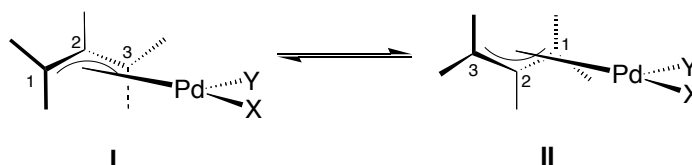
Comparant la **Figura 4** i l'**Esquema 3**, queda clar que **A** → **S<sub>Pd</sub>** i **B** → **R<sub>Pd</sub>**. Amb la nomenclatura introduïda a l'**Esquema 2** i a l'**Esquema 3** es poden anomenar qualssevol dels substituents del grup al·lílic en cadascun dels isòmers sense cap ambigüitat.

Malgrat tot el que s'ha dit sobre els dos isòmers representats a l'**Esquema 3**, cal puntualitzar que habitualment aquests dos isòmers s'intercanvien a gran velocitat a temperatura ambient, mitjançant mecanismes coneguts que s'explicaran en els paràgrafs següents. Això fa que habitualment no es puguin separar i per tant, estrictament, podrien ésser considerats *confòrmers* i no pas isòmers. No obstant això, en tota la bibliografia se'ls designa com a isòmers i aquesta nomenclatura també s'usarà en aquest TREBALL.

Els compostos al·lílics de pal·ladi són molècules fluxionals, que experimenten diferents processos dinàmics, com ara dissociacions parcials del fragment al·lílic i/o dels lligands i recoordiacions que poden canviar la geometria al voltant de l'àtom de pal·ladi. Aquests moviments són els responsables de l'intercanvi entre els diferents isòmers. Els moviments fluxionals han estat àmpliament estudiats a la bibliografia<sup>19,25-27</sup> car a més de llur interès intrínsec també poden afectar perjudicialment o beneficiosa el curs estereoquímic de la reacció en la que participin els complexos, complicant l'anàlisi de la mateixa. La dilucidació del moviment associat al grup al·lílic pot ésser clau per racionalitzar la inducció asimètrica en el

procés catalític que s'està estudiant. És per això que el següent paràgraf resumeix, breument, els moviments característics dels complexos al·lílics.

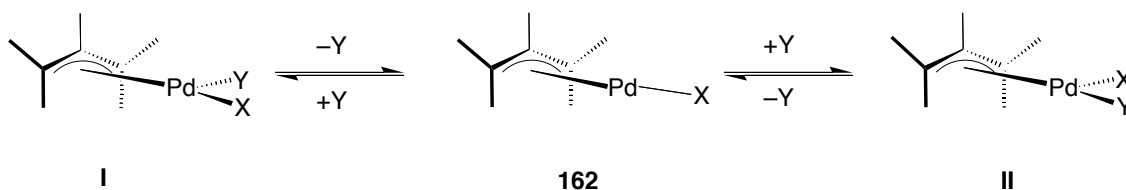
Un dels mecanismes que s'ha proposat és la rotació del grup al·lil. Per tal de descriure aquest moviment, es pot imaginar l'intercanvi dels isòmers representats a l'**Equació 2**. El fragment al·lílic pot ser simètric o no simètric.



**Equació 2.** Isòmers de [Pd(al·lil)XY].

L'intercanvi entre les estructures **I** i **II** es pot veure, aparentment, com una *simple* rotació del fragment al·lil, però energèticament aquesta via no és possible, ja que implicaria l'existència de grans distorsions geomètriques. És per això que a la bibliografia hom troba, fonamentalment, dos tipus de mecanismes per explicar aquesta aparent rotació.

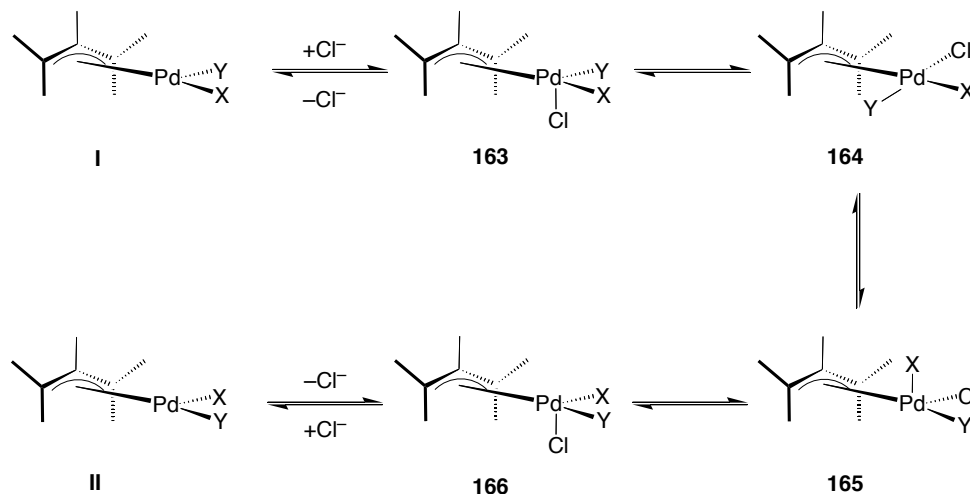
El mecanisme anomenat *dissociatiu*<sup>28-30</sup> es troba representat a l'**Esquema 4**. Aquest procés inclou la dissociació d'un dels lligands del pal·ladi de manera que l'intermedi tricoordinat **162** que es forma pot, mitjançant la recoordonació de Y, regenerar l'isòmer **I** o bé formar l'isòmer **II**.



**Esquema 4.** Mecanisme dissociatiu per explicar l'aparent rotació del fragment al·lil.

Aquest mecanisme ha estat defensat per alguns estudis d'RMN (fonamentalment basats en l'efecte NOE) amb lligands *N,N*-donadors com ara la tmeda. Cal dir però que l'intermedi tricoordinat **162** és desfavorable energèticament, raó per la qual estudis teòrics no donen suport a aquest mecanisme<sup>31</sup>.

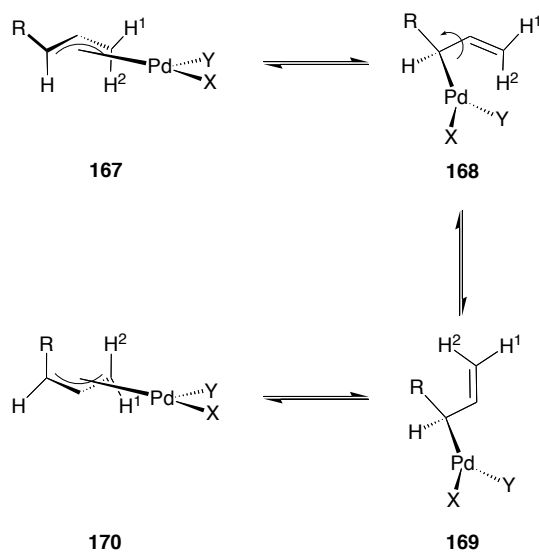
El segon mecanisme és l'anomenat *associatiu*<sup>30</sup>, que es va proposar quan es trobà que quantitats catalítiques d'ions halur<sup>32-34</sup> i dissolvents coordinants (dmsó, acetonitril)<sup>35</sup> acceleraven el procés de rotació. Aquests fets van portar a proposar un mecanisme que impliqués espècies pentacoordinades. Aquest mecanisme es troba representat a l'**Esquema 5**.



**Esquema 5.** Mecanisme associatiu per explicar l'aparent rotació del fragment al·lil.

Es troben descrits estudis teòrics que reforcen aquest mecanisme<sup>36</sup>, ja que afirmen que la barrera energètica de rotació és relativament petita en les espècies pentacoordinades.

A part de l'aparent rotació del grup al·lil, que s'ha discutit fins ara, hi ha el mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  que implica el canvi d'hapticitat d'aquest fragment. Aquest mecanisme, que ve representat a l'**Esquema 6**, té conseqüències estructurals molt importants, ja que implica, per una banda, l'intercanvi de posicions al·líliques *syn* i *anti* en un dels carbonis terminals del fragment al·lílic, i per l'altra també canvia la cara del grup al·lil que es troba coordinada a l'àtom de Pd<sup>37</sup>.



**Esquema 6.** Mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  d'intercanvi entre 167 i 170.

Com s'ha dit abans, els substituents voluminosos en *anti* desestabilitzen l'estructura en els complexos  $\pi$ -al·lílics. És per això que el mecanisme  $\pi$ - $\pi$ - $\pi$  en el cas de tenir complexos amb el fragment al·lílic 1-substituït –com els de tipus **II**–, fa que “s'obri” el complex al·lílic per la posició *trans* al carboni al·lílic substituït i per tant s'intercanviïn els H de la posició no substituïda, mentre deixa inalterades les posicions dels substituents de la posició 1. D'aquesta manera, s'evita que el substituent de la posició 1 quedi en *anti*. Això fa que en el cas concret de l'**Esquema 6**, el mecanisme estigui poc afavorit si el grup R és diferent de H.

Una altra puntualització que cal fer és que aquesta isomerització està més afavorida quan els dos àtoms donadors dels lligands del Pd són electrònicament diferents. En aquest cas, el fragment al·lílic es descoordina per l'àtom de carboni *trans* a l'àtom donador més  $\pi$ -acceptor a causa de la major estabilitat de l'espècie  $\pi$ -al·lílic resultant<sup>38</sup>. Cal dir també, però, que en el cas de tenir lligands molt voluminosos o si s'usa el fragment al·lílic 1,3-disubstituït, el procés pot arribar a ésser governat fonamentalment per factors estèrics<sup>39</sup>.

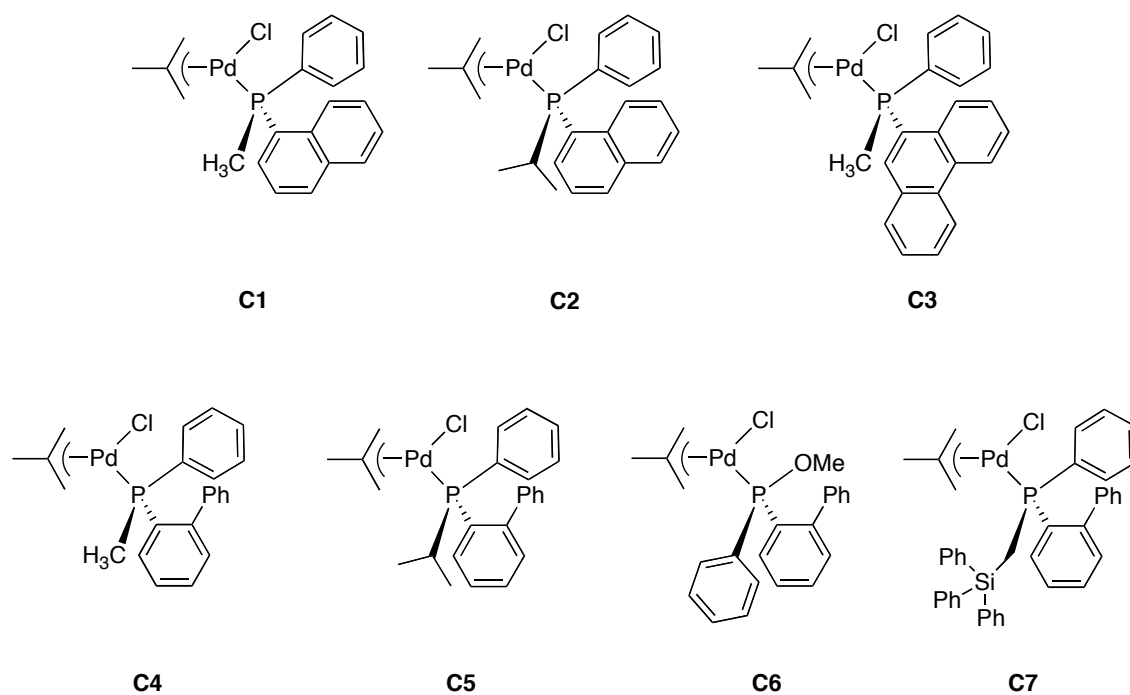
Tots aquests moviments, resumits en els darrers paràgrafs, incrementen el nombre potencial d'espècies que hi pot haver en solució de forma que els espectres de RMN són habitualment molt més complicats que els que s'esperaria per una fórmula estàtica com la de l'**Esquema 2**.

A continuació es descriuen els resultats obtinguts amb els complexos preparats en aquest TREBALL, pel que fa a nombre d'isòmers, proporció i mecanismes que els intercanvien.

## 3.2. Complexos neutres de tipus I

### 3.2.1. Caracterització per anàlisi elemental i IR

Els complexos de tipus I, amb el fragment simètric 2-metilal·lil que s'han preparat, es troben recollits a la **Figura 5**. Aquests complexos s'han usat més endavant com a precatalitzadors en la reacció d'hidroviniació de l'estirè i derivats.



**Figura 5.** Complexos neutres de pal·ladi amb el fragment 2-metilal·lil.

Aquests complexos es van obtenir com a sòlids groguencs.

Els complexos es van caracteritzar, en primer lloc, mitjançant l'anàlisi elemental, que va donar resultats satisfactoris. Aquests resultats es detallen a la **Taula 1**, que també llista els rendiments obtinguts en cada cas.

<i>Compost</i>	<i>Rendiment (%)</i>	<i>Anàlisi elemental</i>	
		<i>Calculat (%)</i>	<i>Trobat (%)</i> <sup>1</sup>
		<i>C</i> <i>H</i>	<i>C</i> <i>H</i>
<b>C1</b>	90	56.40 4.96	56.2 5.2
<b>C2</b>	60	58.12 5.51	58.1 5.7
<b>C3</b>	58	60.38 4.86	59.6 5.4
<b>C4</b>	48	58.37 5.11	58.3 5.4
<b>C5</b>	70	59.90 5.63	59.2 6.1
<b>C6</b>	67	56.56 4.94	56.5 5.4
<b>C7</b>	75	67.13 5.23	67.7 6.3

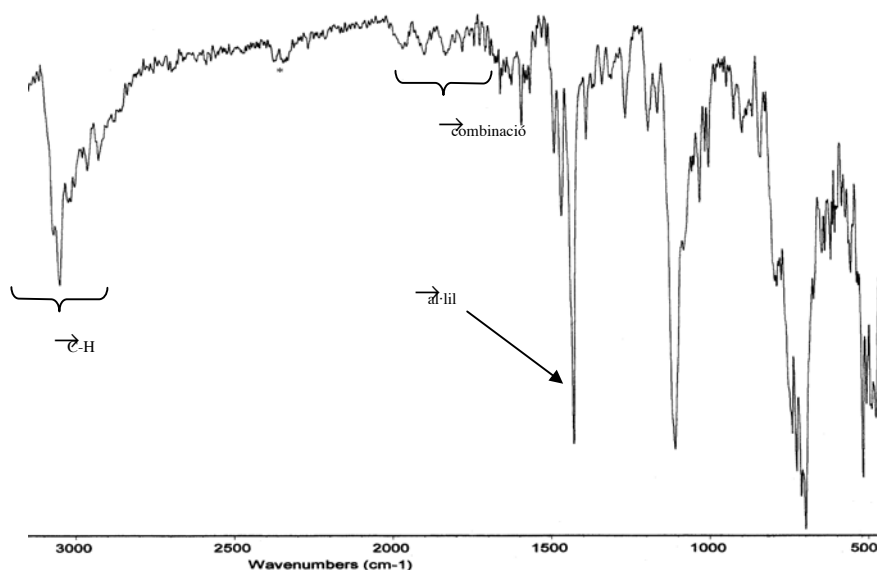
<sup>1</sup>: Mitjana d'almenys dos duplicats.

**Taula 1.** Dades no espectroscòpiques dels complexos de la **Figura 5**.

Les dades de la taula mostren que els complexos s'han obtingut amb rendiments moderats o bons. Pel que fa a llurs anàlisis elementals, en general s'ajusten bé amb la fórmula teòrica, sobretot el carboni, que mostra desviacions inferiors a l'1% en la majoria de casos. Els valors trobats d'H, en canvi, són més elevats dels esperats, encara que només un cas (**C7**) aquest valor supera el 10% d'error. Aquests valors lleugerament superiors es deuen, molt probablement, a la presència de dissolvents (dietilèter, etanol), que de fet han estat detectats per RMN de <sup>1</sup>H. La presència d'aquests dissolvents té molt més efecte sobre els percentatges d'H que no pas sobre els de C. De totes maneres, les tècniques espectroscòpiques, que es descriuen en el següent apartat, confirmen la identitat i puresa dels compostos preparats.



L'espectroscòpia d'IR mostra, en tots els complexos, les bandes característiques de tensió C-H (entre grups CH aromàtics i alifàtics), que es troben al voltant de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A part d'aquestes bandes, també s'hi observen les característiques (malgrat ser poc intenses) bandes de combinació dels grups aromàtics entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  i  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Aquestes bandes són més clarament visibles en el complex **C7**, a causa de la presència d'un gran nombre de grups fenil. Finalment, s'observa en tots els casos una banda intensa entre  $1430\text{ cm}^{-1}$  i  $1450\text{ cm}^{-1}$ , la més característica del grup al·lil<sup>9,40-43</sup>, que hom atribueix a la tensió C-C deslocalitzada de l'esmentat grup. Per il·lustrar el que s'ha descrit en aquest paràgraf, la **Figura 6** mostra l'espectre IR del complex **C7**.



**Figura 6.** Espectre infraroig (en KBr) del complex **C7**. \*: CO<sub>2</sub>.

### 3.2.2. Caracterització per RMN

La caracterització per RMN ha comprès l'enregistrament i l'assignació dels espectres de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . L'anàlisi detallada d'aquests espectres palesa l'existència de dos isòmers diferents. Això concorda amb el fet que en el cas dels complexos de tipus **I**, existeixen només dos isòmers possibles, que difereixen en la configuració absoluta de l'àtom de Pd, tal i com s'ha descrit a la secció **3.1**. Aquests dos isòmers, que de fet són diastereòmers, són clarament distingibles en els tres tipus d'espectres enregistrats, tot i provocant una duplicació dels senyals. Per mitjà de la integració, s'ha pogut calcular la proporció relativa entre els dos isòmers. Aquesta dada dóna una idea de la capacitat de discriminació de la fosfina *P*-estereogènica entre els dos isòmers. Cal dir que en els casos en què hi ha idèntica proporció entre isòmers, les dades de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  no estan relacionades i per tant s'han llistat arbitràriament a la taula; en altres paraules, poden no pertànyer al mateix isòmer. Les dades de ressonància de  $^1\text{H}$  del fragment al·lílic, en canvi, sí pertanyen al mateix isòmer, ja que l'experiment 2D NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ha permès identificar i relacionar entre si tots aquests protons al·lílics per a cada isòmer.

A continuació es llista, en forma de taules, la informació més rellevant pel que fa a l'RMN. La primera taula, la **Taula 2**, mostra les dades d'RMN de la part del lligand fosfina per a cada complex, mentre la **Taula 3** fa el mateix per la part del fragment al·lílic.

Compost	Relació d'isòmers <sup>6</sup>	RMN <sup>31</sup> P (ppm) <sup>1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (ppm) <sup>2,4</sup>			RMN <sup>13</sup> C (ppm) <sup>3,4</sup>		
			P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>		P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>	
C1 <sup>7</sup>	I (52%)	3.6	2.19 (d, 9.0)	-		13.3 <sup>5</sup> (d, 27.0)	-	
	II (48%)	3.1	2.22 (d, 9.0)	-		13.9 <sup>5</sup> (d, 27.0)	-	
C2 <sup>7</sup>	I (50%)	23.7	3.05 (m)	1.05	1.31	26.4 (d, 22.9)	20.7.5	18.7 (d, 8.5)
	II (50%)	23.7	3.05 (m)	1.12	1.39	25.8 (d, 23.0)	21.0	18.7 (d, 7.6)
C3 <sup>7</sup>	I (50%)	5.7	2.26 (d, 8.8)	-		13.7 (d, 26.7)	-	
	II (50%)	4.5	2.30 (d, 8.4)	-		14.3 (d, 26.7)	-	
C4	I (60%)	6.2	1.88 (d, 8.0)	-		15.0 (d, 26.8)	-	
	II (40%)	8.5	1.60 (d, 8.5)	-		15.7 (d, 26.0)	-	
C5	I (63%)	33.5	2.49 (dsp, 8.5, 6.5)	0.94	1.17	26.0 (d, 21.4)	19.3	20.6 (d, 6.8)
	II (37%)	33.5	2.31 (dsp, 8.0, 7.0)	0.93	1.07	26.9 (d, 21.4)	19.0	20.3 (d, 7.6)
C6 <sup>7</sup>	I (50%)	122.3	-	3.53 (d, 14.0)		-	57.3 (s)	
	II (50%)	118.1	-	3.73 (d, 14.0)		-	56.2 (s)	
C7	I (60%)	19.3	2.30	3.27	-		14.6 (d, 12.3)	-
	II (40%)	12.4	2.59		2.73	-		13.2 (d, 10.7)
			(pt, 14.8)					

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 101.1 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.

<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 500.1 MHz.

<sup>3</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.

<sup>4</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.

<sup>5</sup>: Mesurat a 50.0 Hz.

<sup>6</sup>: Relació calculada a partir de les dades de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.

<sup>7</sup>: Les dades de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} i <sup>1</sup>H per a I o II s'han col·locat arbitràriament i per tant no necessàriament pertanyen al mateix isòmer.

**Taula 2.** Dades d'RMN de la part de la fosfina per als complexos de tipus I.

Compost	Relació d'isòmers <sup>5</sup>	RMN <sup>1</sup> H - $\delta$ (ppm) <sup>1,4</sup>					RMN <sup>13</sup> C - $\delta$ (ppm) <sup>2,4</sup>		
		Me <sup>cen</sup>	H <sup>ts</sup>	H <sup>ta</sup>	H <sup>cs</sup>	H <sup>ca</sup>	Me <sup>cen</sup>	C <sup>t</sup>	C <sup>c</sup>
C1 <sup>6</sup>	I (52%)	1.72 (s)	4.42 (m)	3.47 (d, 10.0)	2.66 (s)	2.58 (s)	23.1 <sup>3</sup> (s)	76.9 <sup>3</sup> (d, 34.4)	58.6 <sup>3</sup> (s)
	II (48%)	1.82 (s)	4.42 (m)	3.47 (d, 10.0)	2.71 (s)	2.39 (s)	23.1 <sup>3</sup> (s)	75.6 <sup>3</sup> (d, 34.2)	59.2 <sup>3</sup> (s)
C2 <sup>6</sup>	I (50%)	1.66 (s)	4.32 (m)	3.41 (d, 10.0)	2.61 (s)	2.18 (s)	23.0 (s)	78.6 (d, 31.5)	59.4 (s)
	II (50%)	1.56 (s)	4.32 (m)	3.34 (d, 10.0)	2.30 (s)	2.42 (s)	22.9 (s)	78.1 (d, 31.4)	60.5 (s)
C3 <sup>6</sup>	I (50%)	1.75 (s)	4.45 (m)	3.50 (d, 11.2)	2.75 (s)	2.38 (s)	23.4 (s)	76.9 (d, 32.8)	59.7 (s)
	II (50%)	1.82 (s)	4.45 (m)	3.45 (d, 12.0)	2.75 (s)	2.60 (s)	23.3 (s)	77.2 (d, 32.8)	59.1 (s)
C4	I (60%)	1.72 (s)	4.22 (dd, 7.5, 2.5)	2.80 (d, 11.0)	2.68 (s)	1.66 (s)	23.5 (s)	76.1 (d, 34.5)	59.5 (s)
	II (40%)	1.85 (s)	4.37 (dd, 7.5, 2.5)	3.27 (d, 9.5)	2.97 (s)	2.08 (s)	23.6 (s)	76.7 (d, 34.5)	56.9 (s)
C5	I (63%)	1.85 (s)	4.36 (dd, 7.0, 3.0)	3.12 (d, 10.0)	3.00 (m)	1.87 (s)	23.2 (s)	78.0 (d, 32.3)	58.4 (s)
	II (37%)	1.86 (s)	4.41 (dd, 6.5, 3.0)	3.22 (d, 9.5)	3.08 (m)	2.24 (s)	23.2 (s)	78.6 (d, 31.4)	58.6 (s)
C6 <sup>6</sup>	I (50%)	1.81 (s)	4.36 (m)	3.09 (d, 11.0)	3.17 (s)	1.88 (s)	23.4 (s)	79.9 (d, 36.0)	58.5 (s)
	II (50%)	1.84 (s)	4.36 (m)	2.95 (d, 11.0)	2.96 (s)	1.95 (s)	23.4 (s)	79.3 (d, 36.0)	56.6 (s)
C7	I (60%)	1.79 (s)	4.26 (m)	2.77 (d, 9.6)	2.98 (d, 2.5)	1.64 (s)	23.1 (s)	≈ 76.8 <sup>7</sup>	58.3 (s)
	II (40%)	1.39 (s)	4.26 (m)	2.93 (d, 10.0)	3.00 (d, 2.5)	1.61 (s)	22.6 (s)	≈ 77.2 <sup>7</sup>	56.7 (s)

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 500.1 MHz.<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.<sup>3</sup>: Mesurat a 50.0 Hz en acetona-d<sub>6</sub>.<sup>4</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.<sup>5</sup>: Relació calculada a partir de les dades de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.<sup>6</sup>: Les dades de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} i <sup>1</sup>H per a I o II s'han col·locat arbitràriament i per tant no necessàriament pertanyen al mateix isòmer.<sup>7</sup>: Senyals superposats amb els del CDCl<sub>3</sub>.

Taula 3. Dades d'RMN del fragment al·lílic per als complexos de tipus I.

Cal fer unes consideracions sobre aquestes taules. En primer lloc l'assignació dels senyals s'ha dut a terme mitjançant la comparació amb valors de compostos similars que es troben a la bibliografia<sup>44-48</sup>, que mostra que en general els protons *trans* al fòsfor ressonen a camps més baixos que els *cis* i dintre cada grup els *syn* més que els *anti*.

Adicionalment, aquesta assignació de les ressonàncies del grup al·lil s'ha pogut confirmar mitjançant l'ajuda dels espectres bidimensionals NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H per a cada complex. Aquesta classe d'experiments mostra dos tipus de pics fora de la diagonal. Els pics del primer tipus presenten diferent signe respecte els que formen la diagonal principal i indiquen proximitat a l'espai. Per tant, relacionen <sup>1</sup>H que pertanyen al mateix isòmer. Els pics del segon tipus presenten igual signe als de la diagonal i són pics que mostren intercanvi entre els dos <sup>1</sup>H de diferents isòmers. Per tant, aquests pics fan palesa un intercanvi entre isòmers. Precisament estudiant entre quins <sup>1</sup>H hi ha bescanvi, s'han observat contactes <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H intensos entre protons *syn* d'un isòmer i *anti* de l'altre i per tant s'ha deduït que el bescanvi es dona majoritàriament gràcies al mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ . Això no obstant, també s'observen intercanvis entre protons *syn-syn* i *anti-anti*, que denoten que la rotació aparent del grup al·lil també es produeix<sup>20,29,31,38,44-46,49-52</sup>. En cada cas concret domina més un o l'altre mecanisme, encara que sempre és més important el  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ .

Com exemple del que s'ha dit en el darrer paràgraf, s'ha escollit l'assignació del complex **C5**, part de l'espectre de <sup>1</sup>H del qual es mostra més avall, a la **Figura 8**. La **Taula 4** resumeix les dades obtingudes.

<i>Pics indicant proximitat a l'espai<sup>1</sup></i>	<i>Pics indicant intercanvi<sup>1</sup></i>	<i>Mecanisme d'intercanvi</i>
H <sup>ts</sup> (isòmer <b>II</b> )[4.41] $\rightarrow$ H <sup>ta</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.22]	H <sup>ts</sup> (isòmer <b>II</b> )[4.41] $\rightarrow$ H <sup>ts</sup> (isòmer <b>I</b> )[4.36]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>ts</sup> (isòmer <b>II</b> )[4.41] $\rightarrow$ Me (isòmer <b>II</b> )[1.86]	H <sup>ts</sup> (isòmer <b>II</b> )[4.41] $\rightarrow$ H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.00]	pseudorotació
H <sup>ts</sup> (isòmer <b>I</b> )[4.36] $\rightarrow$ H <sup>ta</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.12]	H <sup>ts</sup> (isòmer <b>I</b> )[4.36] $\rightarrow$ H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.08]	pseudorotació
H <sup>ts</sup> (isòmer <b>I</b> )[4.36] $\rightarrow$ Me (isòmer <b>I</b> )[1.85]	H <sup>ta</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.22] $\rightarrow$ H <sup>ta</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.12]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>ta</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.22] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.24]	H <sup>ta</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.22] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[1.87]	pseudorotació
H <sup>ta</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.12] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[1.87]	H <sup>ta</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.12] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.24]	pseudorotació
H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.08] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.24]	H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.08] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[1.87]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.08] $\rightarrow$ Me (isòmer <b>II</b> )[1.86]	H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.00] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.34]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.00] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[1.87]		

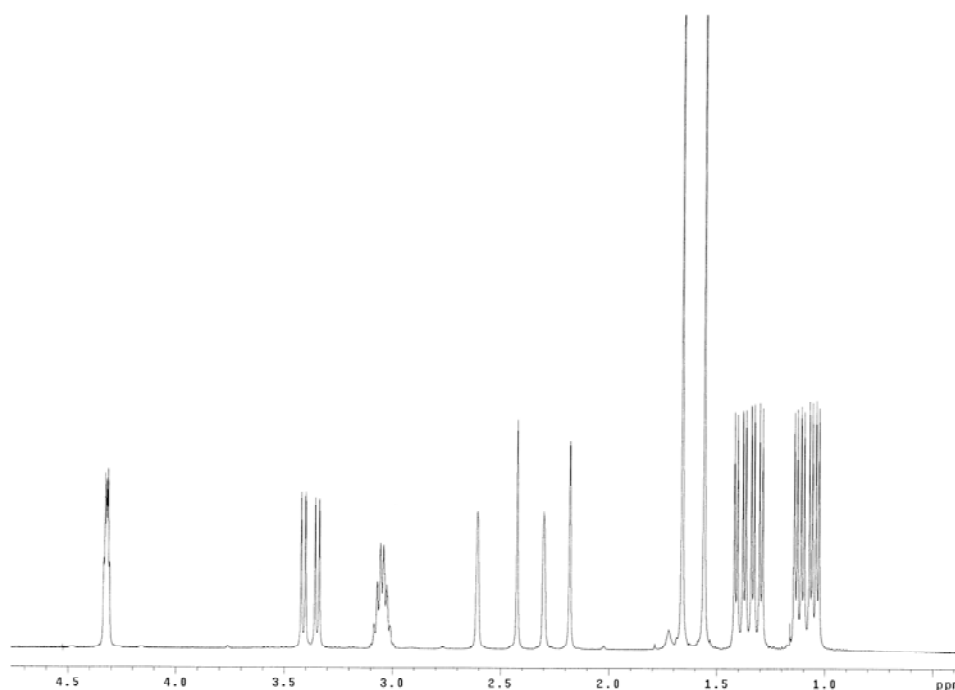
<sup>1</sup>: Entre claudàtors hi figura el desplaçament químic de l'àtom d'H implicat. Experiments fets a 500.1 MHz, en CDCl<sub>3</sub> i a 298 K.

**Taula 4.** Principals contactes entre àtoms d'H al·lílcs per al complex **C5**.

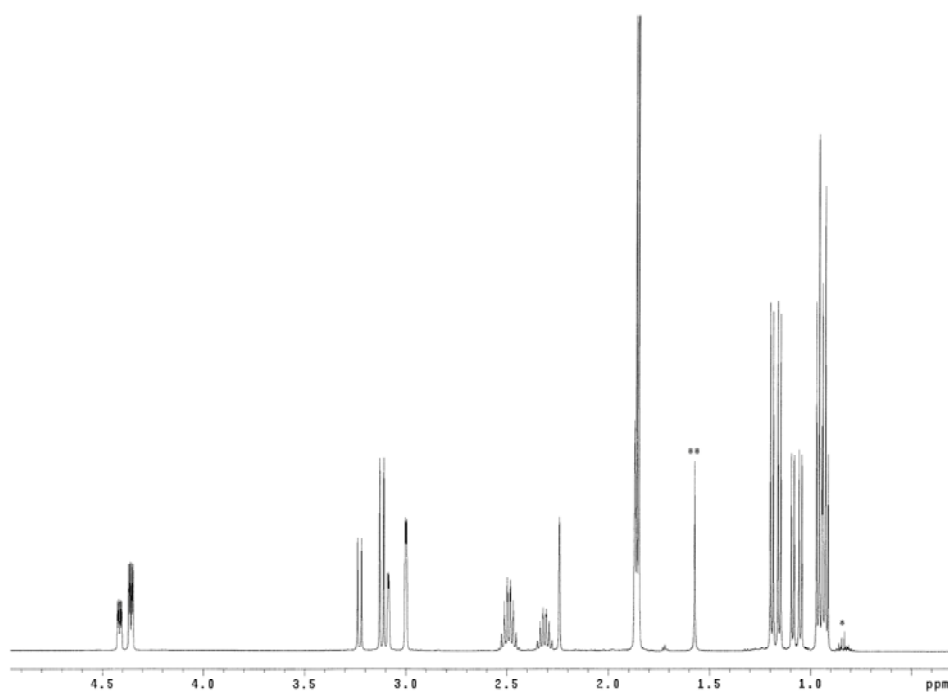
Duent a terme anàlisis similars per a cadascun del complexos de tipus **I**, fou possible l'assignació dels fragments al·lílcs per tots els complexos i la confecció de les taules que s'han vist més amunt.

Les dades de les taules també permeten comentar les proporcions relatives entre els dos isòmers. Cal dir que els dos isòmers s'han anomenat **I** i **II** de forma arbitrària. Aquests dos isòmers són els que més amunt se'ls ha denotat com  $R_{Pd}$  i  $S_{Pd}$ , encara que aquests descriptors no s'han pogut relacionar amb **I** i **II**. En els casos en què hi ha una proporció no equimolar entre **I** i **II**, l'isòmer majoritari s'ha anomenat com a **I** i el minoritari com a **II**. De l'anàlisi de les proporcions relatives entre els isòmers **I** i **II** es desprèn que només els complexos **C4**, **C5** i **C7** presenten una distribució isomèrica significativament diferent a la de la mescla equimolar. Aquests tres complexos tenen una fosfina amb el grup 2-bifenil. Sembla ser, doncs, que aquest grup és l'únic dels estudiats que és capaç de discriminar entre els isòmers **I** i **II**, almenys per aquest tipus de complexos neutres de pal·ladi. En contra d'aquesta afirmació hi ha la proporció isomèrica del complex **C6**, que malgrat tenir un lligand amb el grup 2-bifenil, mostra una relació equimolar entre els isòmers **I** i **II**. Segurament els efectes electrònics juguen un paper important en aquest cas, ja que es tracta d'un compost amb un fosfinit com a lligand en comptes d'una fosfina com en els altres casos. Cal dir que a efectes de discriminació entre els isòmers **I** i **II** les fosfines (**S**)-**L46** –amb un grup metil– i (**S**)-**L50** –amb un grup  $-\text{CH}_2\text{SiPh}_3-$ , que formen els complexos **C4** i **C7** respectivament, es comporten anàlogament i de forma menys eficaç que la fosfina (**S**)-**L47** amb un grup isopropil.

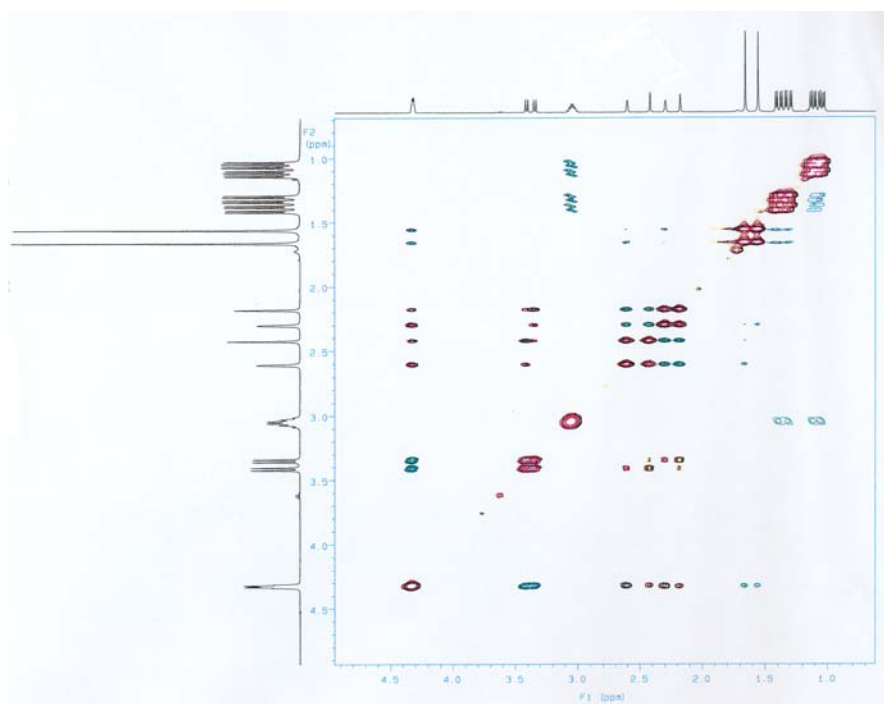
Per il·lustrar les dades llistades a les taules i al darrer paràgraf, les figures següents mostren alguns espectres obtinguts per als complexos de tipus **I**. S'han escollit els espectres de **C2** i **C5**, ja que el primer presenta una mescla equimolar d'isòmers, mentre el segon presenta una proporció major de l'isòmer **I**.



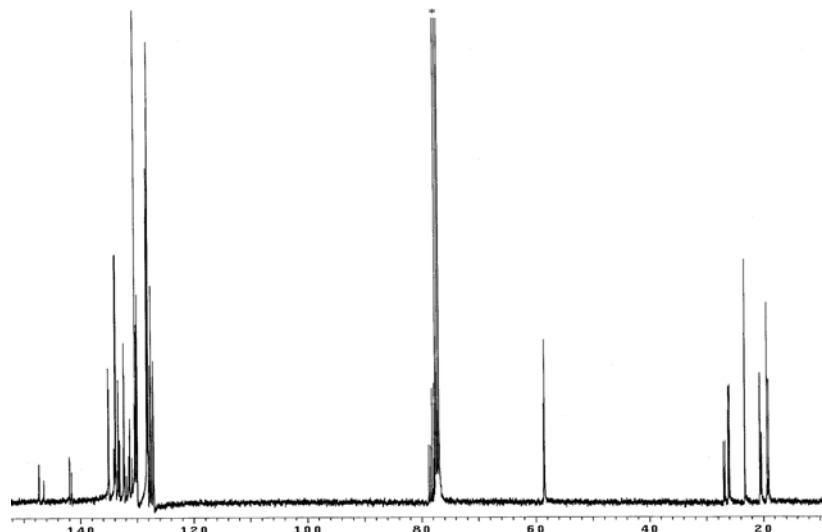
**Figura 7.** Espectre d'RMN de  $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de **C2**. S'ha omès la part aromàtica.



**Figura 8.** Espectre d'RMN de  $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de **C5**. S'ha omès la part aromàtica.  
\*: *n*-pentà, \*\*:  $\text{H}_2\text{O}$ .

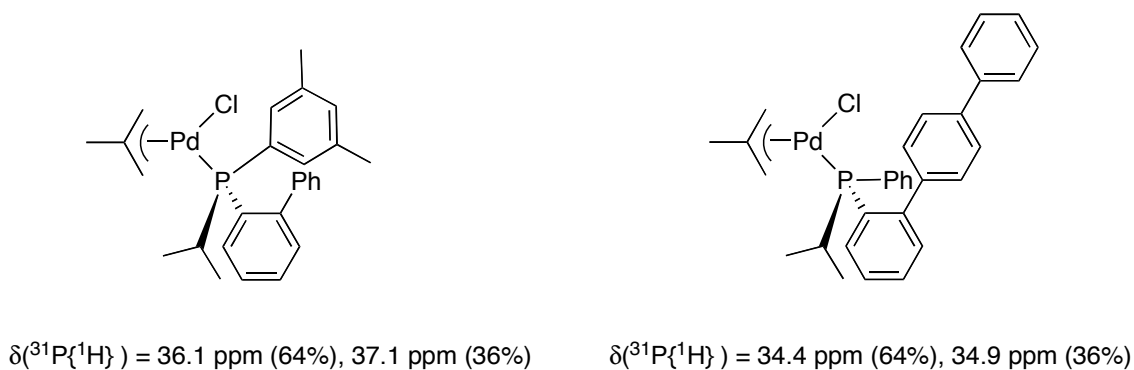


**Figura 9.** Espectre NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de **C2**. S'ha omès la part aromàtica.



**Figura 10.** Espectre d'RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de **C12**. \*:  $\text{CDCl}_3$ .

Abans de cloure l'apartat dedicat a la caracterització espectroscòpica dels complexos de tipus **I**, cal dir que s'han pogut preparar els complexos derivats de les fosfines (**S**)-**160** i (**S**)-**161**, vistes al capítol **II** (§ **11.2.3**). La poca quantitat i puresa de les fosfines, però, ha impedit que s'hagin pogut obtenir en forma de sòlids purs i per tant no han pogut ésser caracteritzats exhaustivament ni tampoc ésser usats en catàlisi com s'ha fet amb els altres que s'han vist en aquest apartat. Llurs estructures, desplaçaments químics en l'RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i distribucions isomèriques es troben a la **Figura 11**.



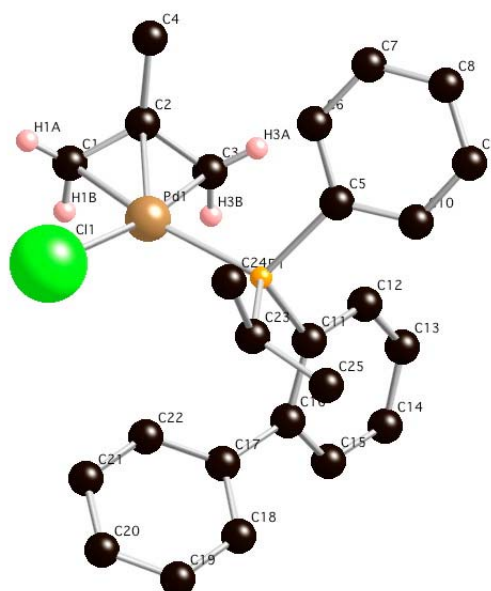
**Figura 11.** Estructura dels complexos derivats de les fosfines **160** i **161**.

Com es pot veure, la distribució isomèrica és similar als altres complexos que contenen fosfines amb el grup 2-bifenil (**C4**, **C5** i **C7**).

### 3.2.3. Estructures cristal·lines de C5 i C6

Per tal de completar la caracterització d'aquest tipus de complexos neutres, es van obtenir les estructures cristal·lines per als complexos **C5** i **C6** (**Figura 5**). Cal dir que es van intentar obtenir cristalls dels altres complexos, malgrat sense èxit, ja sigui perquè només s'obtingueren sòlids amorfs o perquè els cristalls presentaven un aspecte maclat i per tant no eren vàlids per resoldre'n l'estructura.

En els dos casos en els quals es va tenir èxit, les condicions de cristal·lització foren idèntiques: difusió lenta d'hexà sobre una solució del complex en diclorometà a 4 °C. A la **Figura 12** es mostra l'estructura molecular de **C5** mentre la **Taula 5** llista les distàncies i angles més rellevants per aquest complex. La **Figura 13** i la **Taula 6** fan el mateix per a l'estructura molecular de **C6**.



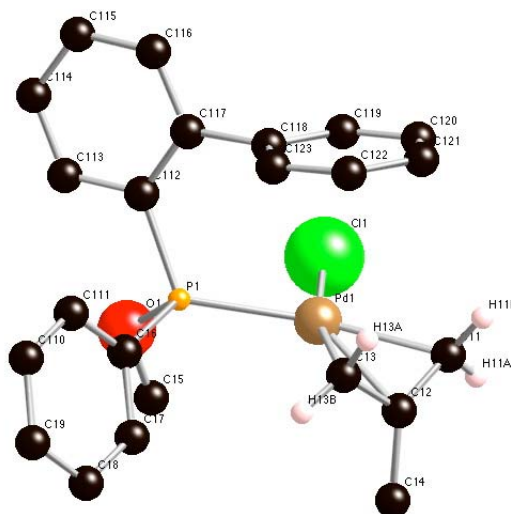
**Figura 12.** Estructura molecular per a **C5**. La numeració dels àtoms és arbitrària. La majoria d'àtoms d'H han estat omesos per claredat.



<i>Enllaç</i>	<i>Longitud (Å)<sup>a</sup></i>	<i>Angle</i>	<i>Valor (°)<sup>a</sup></i>
Pd-C(1)	2.201(3)	C(1)-Pd-C(2)	36.79(12)
Pd-C(2)	2.188(3)	C(2)-Pd-C(3)	38.28(13)
Pd-C(3)	2.098(3)	C(1)-Pd-C(3)	66.61(13)
Pd-P	2.3047(7)	C(1)-Pd-P	158.18(10)
Pd-Cl	2.3707(7)	C(2)-Pd-P	127.32(9)
P-C(5)	1.835(2)	C(3)-Pd-P	92.76(10)
P-C(11)	1.841(2)	C(1)-Pd-Cl	97.80(10)
P-C(23)	1.845(3)	C(2)-Pd-Cl	128.78(10)
C(1)-C(2)	1.385(4)	C(3)-Pd-Cl	164.21(10)
C(2)-C(3)	1.408(5)	Cl-Pd-P	102.35(3)
C(2)-C(4)	1.506(5)	C(1)-C(2)-C(3)	115.5(3)
C(16)-C(17)	1.482(3)	C(1)-C(2)-C(4)	122.4(4)

<sup>a</sup>: Les desviacions estàndard es mostren entre parèntesis.

**Taula 5.** Distàncies i angles seleccionats per a l'estructura de **C5**.



**Figura 13.** Estructura molecular per a **C6**. La numeració dels àtoms és arbitrària. La majoria d'àtoms d'H han estat omesos per claredat.

<i>Enllaç</i>	<i>Longitud (Å)<sup>a</sup></i>	<i>Angle</i>	<i>Valor (°)<sup>a</sup></i>
Pd(1)-C(11)	2.186(5)	C(11)-Pd(1)-C(12)	31.1(2)
Pd(1)-C(12)	2.157(5)	C(12)-Pd(1)-C(13)	38.5(2)
Pd(1)-C(13)	2.103(6)	C(11)-Pd(1)-C(13)	67.1(2)
Pd(1)-P(1)	2.2705(13)	C(11)-Pd(1)-P(1)	167.20(17)
Pd(1)-Cl(1)	2.3730(15)	C(12)-Pd(1)-P(1)	131.28(16)
P(1)-O(1)	1.615(4)	C(13)-Pd(1)-P(1)	100.08(18)
P(1)-C(16)	1.811(6)	C(11)-Pd(1)-Cl(1)	99.21(17)
P(1)-C(112)	1.815(5)	C(12)-Pd(1)-Cl(1)	130.80(16)
C(11)-C(12)	1.382(8)	C(13)-Pd(1)-Cl(1)	165.89(18)
C(12)-C(13)	1.406(8)	Cl(1)-Pd(1)-P(1)	93.59(6)
C(12)-C(14)	1.499(9)	C(11)-C(12)-C(13)	116.6(6)
C(117)-C(118)	1.492(3)	C(11)-C(12)-C(14)	121.8(6)

<sup>a</sup>: Les desviacions estàndard es mostren entre parèntesis.

**Taula 6.** Distàncies i angles seleccionats per a l'estructura de **C6**.

Les distàncies i angles en les dues estructures prenen valors normals, dins el mateix rang que en altres compostos similars<sup>14,47,48,53-56</sup>. Les estructures cristal·lines dels dos compostos consisteixen en molècules discretes separades per distàncies típiques de van der Waals. En el cas de **C5** la cel·la unitat conté només una molècula del complex, mentre en el cas de **C6** en conté dues, encara que les diferències entre elles són mínimes i a la **Figura 13** només se'n representa una.

De les dues configuracions absolutes possibles de l'àtom de Pd, a la cel·la unitat de cadascun dels dos compostos només hi és present una: la  $S_{Pd}$  en **C5** i la  $R_{Pd}$  en **C6**. Les dues estructures confirmen la típica disposició plana del grup  $\rightarrow\text{3}$ -al·lil coordinat a un metall de transició, amb geometries al voltant de l'àtom metàl·lic aproximadament planoquadrades. En les dues estructures es pot comprovar com la distància Pd-C terminal del fragment al·lílic és més gran *trans* a l'àtom de fòsfor que no pas en *cis*, en concordància amb la major influència *trans* que exerceix l'àtom de fòsfor comparat amb el de clor. Per la mateixa raó, dins el fragment al·lílic l'enllaç C-C *trans* a l'àtom de fòsfor té més caràcter de doble enllaç i per tant una distància d'enllaç menor que no pas l'enllaç *cis* a l'àtom de fòsfor.

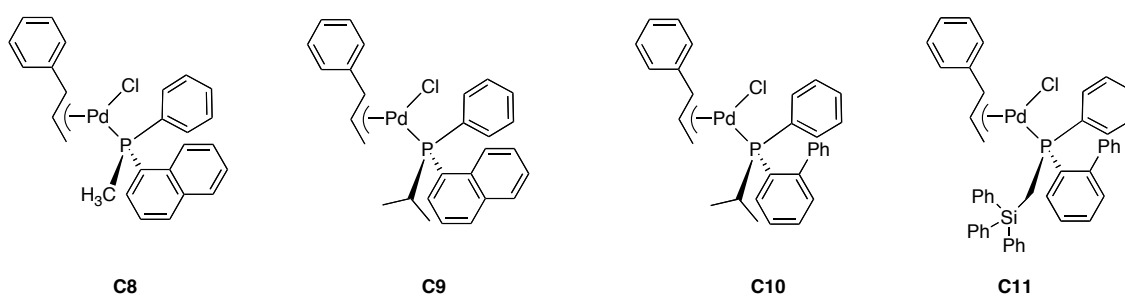
Comparant les dues estructures, les diferències són més aviat petites llevat de la disposició del relativa del grup *o*-fenil del fragment 2-bifenil de la fosfina. Observant les dues figures es veu clarament que en el cas de **C5**, aquest anell fenílic està orientat lluny de l'àtom de Pd, mentre en **C6** està col·locat exactament a sobre d'aquest àtom. Per aquesta raó el carboni

central del fragment al·lílic està situat 0.401 Å fora del pla definit pels àtoms P-Pd-Cl en **C5** mentre en **C6** ho està 0.601 Å.

### 3.3. Complexos neutres de tipus II

#### 3.3.1. Caracterització per anàlisi elemental i IR

Els complexos de tipus **II**, amb el fragment asimètric 1-fenilal·lil, que s'han preparat es troben recollits a la **Figura 14**.



**Figura 14.** Complexos neutres de pal·ladi amb el fragment 1-fenilal·lil.

Aquests complexos es van obtenir com a sòlids d'un color groc viu i es van caracteritzar, en primer lloc, mitjançant l'anàlisi elemental. Es van obtenir resultats satisfactoris, tal i com es detalla a la **Taula 7**.

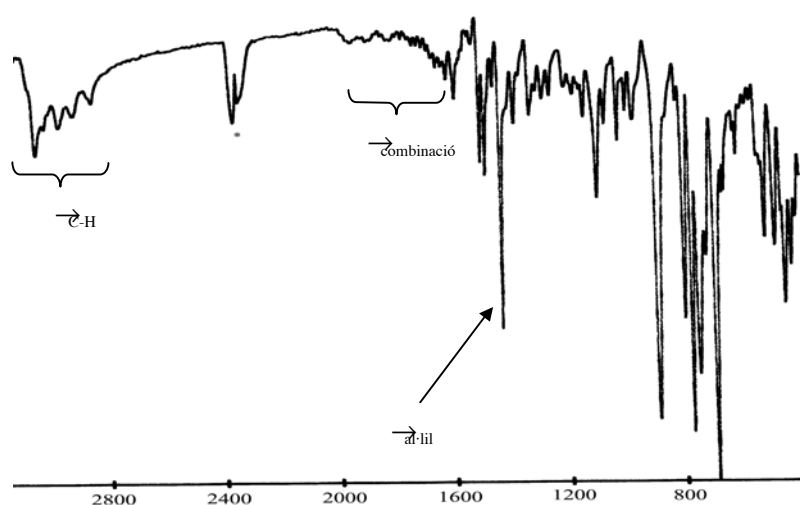
<i>Compost</i>	<i>Rendiment (%)</i>	<i>Anàlisi elemental</i>	
		<i>Calculat (%)</i>	<i>Trobat (%)<sup>1</sup></i>
		<i>C</i> <i>H</i>	<i>C</i> <i>H</i>
<b>C8</b>	60	61.32 4.75	61.6 5.2
<b>C9</b>	75	62.59 5.25	61.5 5.3
<b>C10</b>	51	63.96 5.37	63.7 5.4
<b>C11</b>	56	69.61 5.08	69.9 5.7

<sup>1</sup>: Mitjana d'almenys dos duplicats.

**Taula 7.** Dades no espectroscòpiques dels complexos de la **Figura 14**.

La taula mostra que els productes s'obtingueren amb un rendiment moderat i que les anàlisis elementals concorden amb la fórmula teòrica calculada, amb una lleugera desviació dels percentatges de H a causa de la presència de dissolvents, que no es van poder eliminar malgrat els productes es van assecar al buit durant moltes hores.

Quant a l'infraroig, aquest mostra, en tots els complexos, les bandes característiques de tensió C-H (entre grups CH aromàtics i alifàtics) al voltant de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A part d'aquestes bandes, també s'hi observen les característiques (malgrat ser poc intenses) bandes de combinació dels grups aromàtics entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  i  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Finalment, s'observa en tots els casos una banda intensa entre  $1430\text{ cm}^{-1}$  i  $1450\text{ cm}^{-1}$ , la més característica del grup al·lil, que hom atribueix a la tensió C-C deslocalitzada de l'esmentat grup. Per il·lustrar aquests fets, es mostra l'espectre IR del compost **C8** a la **Figura 15**.



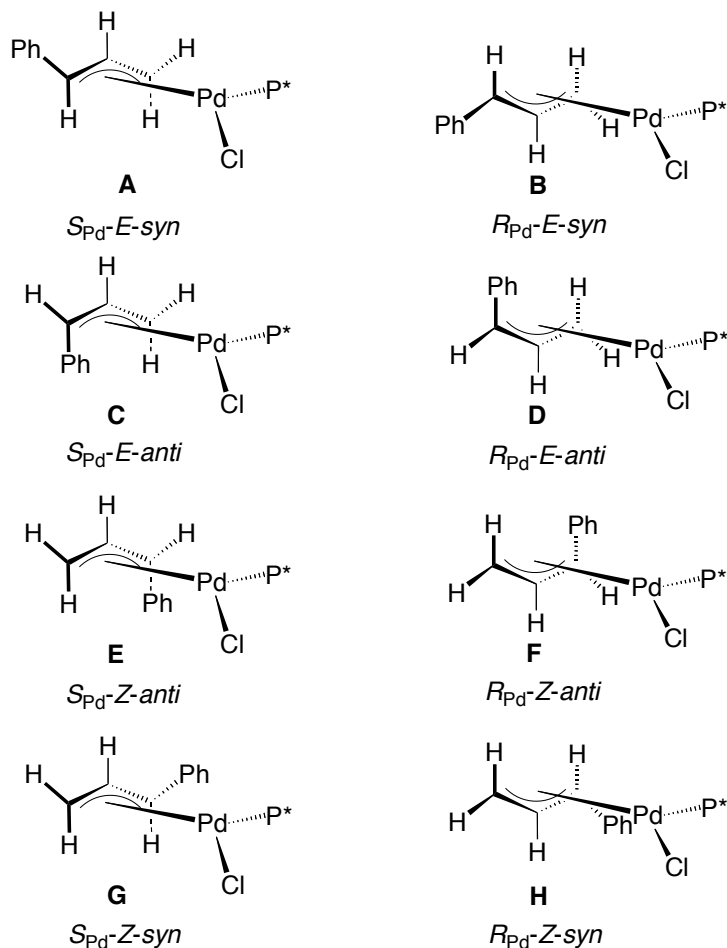
**Figura 15.** Espectre IR (en KBr) del compost **C8**. \*: CO<sub>2</sub>.

### 3.3.2. Caracterització per RMN

A l'apartat anterior s'ha vist que els complexos de tipus **I** presenten, en solució, una mescla dels dos isòmers possibles que s'intercanvien entre si. En el cas dels complexos del tipus **II**, la situació és molt més complexa, car la asimetria del fragment al·lilic provoca que siguin concebibles molts més isòmers. Aquesta complexitat ve causada per tres factors diferents. En primer lloc el fragment al·lilic està substituït –en un extrem– pel grup fenil, cosa que fa aquest grup es pugui col·locar en *syn* o *anti* respecte el protó del carboni central del fragment al·lilic. En segon lloc, el fet de tenir un fragment al·lilic asimètricament substituït i tenir un complex amb els altres dos lligands de l'àtom de Pd diferents provoca que es puguin formar dos isòmers diferents segons l'extrem del grup al·lilic substituït quedi en *cis* o en *trans* a l'àtom de fòsfor, aquests dos isòmers s'anomenen, respectivament *E* i *Z*. Finalment, resta un tercer factor que és el mateix que s'ha descrit pels complexos de tipus **I**: com que la fosfina és quiral, no és el mateix que el Pd es coordini al fragment l'al·lilic per una cara que per l'altra d'aquest darrer

grup. Com ja s'ha vist abans, aquest darrer factor origina una parella d'isòmers denotats  $R_{Pd}$  i  $S_{Pd}$ .

Aquests tres factors fan que hom pugui concebre fins a 8 isòmers diferents. Aquests isòmers es poden representar mitjançant la permutació dels descriptors  $R_{Pd}/S_{Pd}$ ,  $E/Z$  i  $syn/anti$ . Els 8 isòmers possibles per als complexos de tipus **II** es troben representats a la **Figura 16**, junt amb els seus descriptors regioquímics i estereoquímics.



**Figura 16.** Tots els possibles isòmers per als complexos de tipus **II**.

Cal dir que a priori s'espera que els isòmers més abundants siguin **A** i **B** puix tenen el grup fenil en posició *syn* i a més tenen també la fosfina voluminosa en *trans* respecte aquest grup fenil.

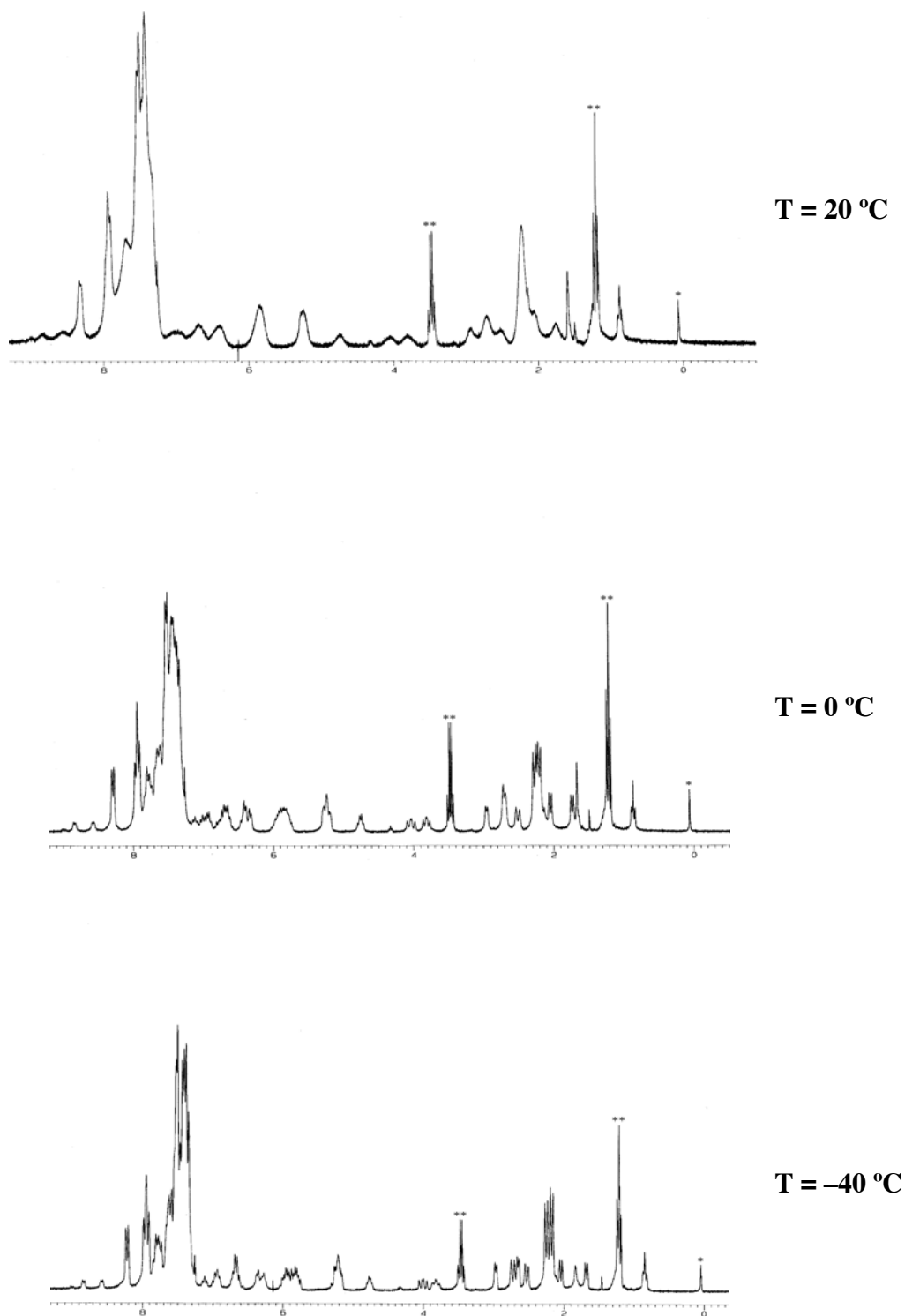
El primer que es va observar en dur a terme els espectres d'RMN va ser que a temperatura ambient els espectres de  $^1\text{H}$  donaven senyals amples i molt poc definits. En alguns casos àdhuc semblava que no hi havia mostra ja que només s'observaven ondulacions amples en la línia de base. Aquest fet palesa el comportament dinàmic d'aquest tipus de complexos, que experimenten processos d'intercanvi entre els isòmers representats a la **Figura 16**.

La mala resolució dels espectres va obligar a dur-los a terme a baixa temperatura. Només en un cas, el complex **C11**, els senyals eren prou definits a temperatura ambient de forma que no va caldre fer l'espectre a baixa temperatura.

Per tal de trobar la temperatura òptima en cada cas, es fixà la temperatura del tub d'RMN a 25 °C i s'enregistraren els espectres de  $^1\text{H}$  a 250.1 MHz i de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 101.1 MHz. Gradualment, s'anà baixant la temperatura de la mostra. A 0 °C, -20 °C i -40 °C s'enregistraren altra vegada els espectres de  $^1\text{H}$  i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Es va trobar que per sota de 0 °C els espectres donaven ja una bona resolució en tots els casos i per tant es van dur a terme els espectres bidimensionals NOESY a 0 °C. Cal tenir en compte que aquests experiments es van fer a un camp de 400.1 MHz o 500.1 MHz i per tant la resolució ja era bastant millor que a l'equip de 250.1 MHz.

En tots els casos es va trobar que la resolució dels espectres millorava considerablement a l'abaixar la temperatura, tant la dels espectres de  $^1\text{H}$  com la dels de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En aquest darrer cas, a temperatura ambient s'observava un senyal ample, que es desdoblava en quatre senyals (dos de molt intensos i dos de poc intensos) a l'abaixar la temperatura.

Com a exemple de la variació de l'aspecte dels espectres de  $^1\text{H}$  a l'abaixar la temperatura, les següents figures mostren els del complex **C8** a 20 °C, a 0 °C i a -40 °C.



**Figura 17.** Espectre d'RMN de  $^1\text{H}$  (250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compost **C8** enregistrat a diferents temperatures. \*: TMS, \*\*:  $\text{Et}_2\text{O}$ .

A continuació es llista, en forma de taules, la informació més rellevant pel que fa a l'RMN. La primera taula, la **Taula 8**, mostra les dades d'RMN de la part del lligand fosfina per a cada complex, mentre la **Taula 9** fa el mateix per la part del fragment al·lílic.

Compost	Relació d'isòmers <sup>6</sup>	RMN <sup>31</sup> P (ppm) <sup>1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (ppm) <sup>2,4</sup>			RMN <sup>13</sup> C (ppm) <sup>3,4</sup>		
			P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>		P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>	
C8	I (41%)	8.9	2.19 (d, 9.0)	-		≈ 11-15		-
	II (34%)	9.3	2.26 (d, 8.5)	-		≈ 11-15		-
	III (13%)	4.8	2.04 (d, 8.0)	-		≈ 11-15		-
	IV (12%)	4.6	1.72 (d, 8.5)	-		≈ 11-15		-
C9	I (43%)	27.9	3.14 (m)	1.15	1.44	26.8 (d, 23.7)	20.4 (m)	18.6
	II (39%)	27.6	3.08 (m)	1.08	1.35	26.8 (d, 23.7)	20.4 (m)	18.8
	III (12%)	32.4	-	-		-	-	-
	IV (6%)	29.8	-	-		-	-	-
C10	I (50%)	35.5	2.37 (m)	1.08	0.99	≈ 27.3-27.7	≈ 20.6 (m)	≈ 19.2
	II (43%)	36.4	2.77 (m)	1.17	0.95	≈ 27.3-27.7	≈ 20.6 (m)	≈ 19.2
	III (5%)	30.4	-	-		-	-	-
	IV (2%)	28.9	-	-		-	-	-
C11	I (73%)	14.8	3.42	2.56	-	15.9 (d, 12.2)	-	-
	II (27%)	15.1	2.92 (pt, 12.4)	≈ 1.55	-	14.0 (d, 20.0)	-	-

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 273 K (excepte C11, 298 K), equip de 101.1 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.

<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 273 K (excepte C11, 298 K), equip de 500.1 MHz o 400.1 MHz.

<sup>3</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H. Els senyals són amples i poc definits, per la qual cosa els valors són aproximats.

<sup>4</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.

<sup>6</sup>: Relació calculada a partir de les dades d'RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.

**Taula 8** Dades d'RMN de la part de la fosfina per als complexos de tipus II.



Compost	Relació d'isòmers <sup>5</sup>	RMN <sup>1</sup> H -(ppm) <sup>1,4</sup>				RMN <sup>13</sup> C -(ppm) <sup>2,4</sup>		
		H <sup>cen</sup>	H <sup>ta</sup>	H <sup>cs</sup>	H <sup>ca</sup>	C <sup>cen</sup>	C <sup>t</sup>	C <sup>c</sup>
C8	I (41%)	5.78 (m)	5.23 (d, 8.5)	2.69 (d, 8.5)	2.69 (d, 8.5)	111.4 (s, sa)	98.9 (sa)	55.4 (s, sa)
	II (34%)	5.89 (ddd, 12.5, 12.0, 7.0)	5.21 (pt, 10)	2.94 (dd, 10.0, 1.5)	2.50 (d, 12.0)	111.2 (s, sa)	99.1 (sa)	55.2 (s, sa)
	III (13%)	5.80 (pt, 10.0)	4.75 <sup>7</sup> (d, 10.0)	3.82 <sup>8</sup> (d, 11.5)	4.05 <sup>9</sup> (d, 8.5)	-	-	-
	IV (12%)	5.95 (m)	4.73 <sup>7</sup> (pt, 10)	3.79 <sup>8</sup> (d, 10.0)	3.99 <sup>9</sup> (d, 11.5)	-	-	-
C9	I (43%)	5.75 (m)	5.11 (dd, 13.2, 10.2)	2.50 (d, 6.0)	2.65 (d, 12.0)	110.7 (s, sa)	100.4 (d, sa, 27.4)	56.8 (s, sa)
	II (39%)	5.75 (m)	5.19 (dd, 13.2, 10.2)	2.81 (d, 6.0)	2.27 (d, 12.0)	111.1 (s, sa)	99.7 (d, sa, 27.4)	55.3 (s, sa)
	III (12%)	-	-	-	-	-	-	-
	IV (6%)	-	-	-	-	-	-	-
C10	I (50%)	5.47 (ddd, 12.0, 12.0, 7.0)	4.87 (dd, 13.0, 10.0)	2.83 (d, 6.0)	2.34 (d, 12.0)	110.5 (s)	99.3 (d, sa, 24.4)	55.5 (s, sa)
	II (43%)	5.34 (ddd, 12.0, 12.0, 7.0)	4.91 (dd, 13.0, 10.0)	2.86 (d, 6.0)	2.42 (d, 12.0)	110.4 (s)	99.1 (d, sa, 24.4)	53.7 (s, sa)
	III (5%)	-	-	-	-	-	-	-
	IV (2%)	-	-	-	-	-	-	-
C11	I (73%)	4.96 (ddd, 12.8, 12.0, 5.0)	4.18 (dd, 12.4, 11.0)	2.48 (d, 6.8)	1.61 (d, 11.6)	110.6 (s, sa)	97.7 (d, sa, 29.7)	52.7 (s, sa)
	II (27%)	4.90 <sup>6</sup> (m)	4.91 (pt, 10.8)	2.76 (d, 6.8)	≈ 1.55 <sup>6</sup>	110.5 (s, sa)	99.1 (d, sa, 29.7)	52.1 (s, sa)

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 273 K (excepte C11, 298 K), equip de 500.1 MHz o 400.1 MHz.

<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H. Els senyals són amples i poc definits, per la qual cosa els valors són aproximats.

<sup>4</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.

<sup>5</sup>: Relació calculada a partir de les dades de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.

<sup>6</sup>: Senyal superposat amb d'altres.

<sup>7</sup>: Aquest senyals no es corresponen amb el que s'esmenta en el cap de la columna, pertany al H<sup>ts</sup>.

<sup>8</sup>: Aquest senyals no es corresponen amb el que s'esmenta en el cap de la columna, pertany al H<sup>ta</sup>.

<sup>9</sup>: Aquest senyals no es corresponen amb el que s'esmenta en el cap de la columna, pertany al H<sup>ca</sup>.

**Taula 9.** Dades d'RMN del fragment al·lílic per als complexos de tipus **II**.

De les taules es dedueix l'existència de quatre isòmers, dos d'ells majoritaris i dos de minoritaris. Els isòmers s'han anomenat **I**, **II**, **III** i **IV**, seguint l'ordre decreixent de proporció relativa. En el cas de **C11**, només es detecten dos isòmers, els dos majoritaris. L'espectre de <sup>1</sup>H i de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} per aquests isòmers ha pogut ésser assignat mitjançant la comparació amb dades de la bibliografia i amb els experiments NOESY.

Aquests isòmers majoritaris han estat identificats com els *E-syn* de la **Figura 16**, o sigui els compostos **A** i **B**, que com se suposava són els més estables. Aquests dos isòmers s'intercanvien entre si segons mostra el resultat dels experiments NOESY. El mecanisme d'intercanvi sembla ser el  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  (**Esquema 6**), que té lloc amb la descoordinació del carboni al·lílic *trans* a la fosfina (el substituït pel grup fenil), amb la qual cosa s'intercanvien els protons *syn* i *anti* del carboni al·lílic no substituït.

La **Taula 10** mostra els contactes NOE més importants per al complex **C9**. Amb l'ajuda d'aquests contactes s'han pogut assignar, en tots els casos, les ressonàncies de cada H com s'ha vist en les taules anteriors.

<i>Pics indicant proximitat a l'espai<sup>1</sup></i>	<i>Pics indicant intercanvi<sup>1</sup></i>	<i>Mecanisme d'intercanvi</i>
H <sup>cen</sup> (isòmer <b>I</b> )[5.75] $\rightarrow$ H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[2.50]	H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.81] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[2.65]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>cen</sup> (isòmer <b>II</b> )[5.75] $\rightarrow$ H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.81]	H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[2.50] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.27]	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow$
H <sup>cs</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.81] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[2.27]		
H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[2.65] $\rightarrow$ H <sup>cs</sup> (isòmer <b>I</b> )[2.50]		

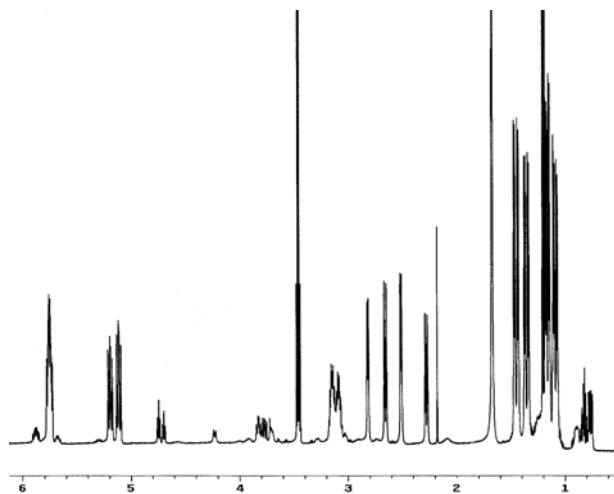
<sup>1</sup>: Entre claudàtors hi figura el desplaçament químic de l'àtom d'H implicat. Experiments fets a 500.1 MHz, en CDCl<sub>3</sub> i a 273 K.

**Taula 10.** Principals contactes entre àtoms d'H al·lílics per al complex **C9**.

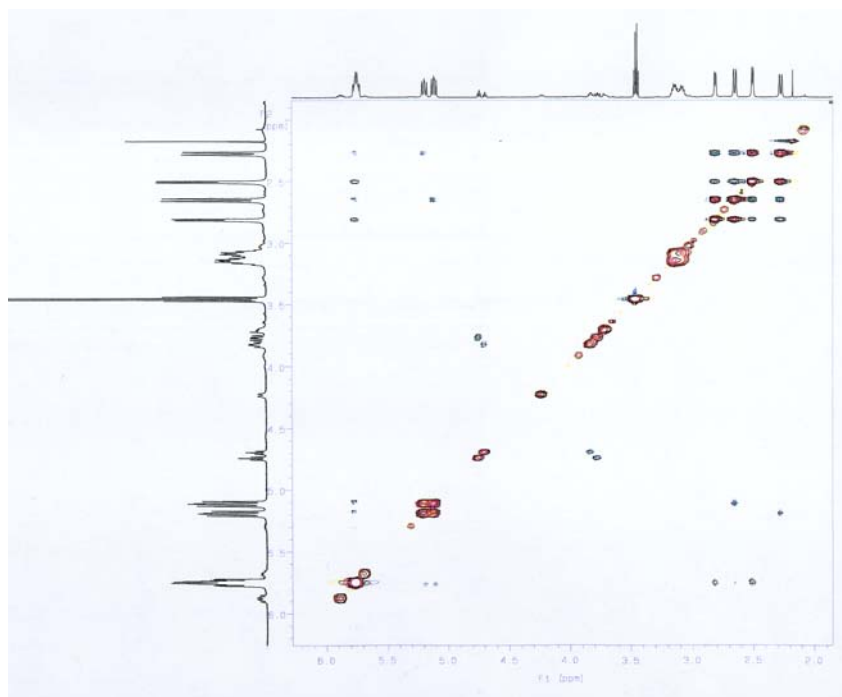
Els isòmers minoritaris, a l'estar presents en petita proporció, presenten senyals molt poc intensos i sovint superposats amb d'altres dels isòmers majoritaris. Això fa que només en el cas de **C8** llurs ressonàncies hagin pogut ésser separades per a cada un dels isòmers –mitjançant l'espectre NOESY– i assignades. Per comparació amb la bibliografia, s'ha vist que pertanyen als dos isòmers *Z-syn*, o sigui als compostos **G** i **H** de la **Figura 16**. Les proporcions relatives d'aquests isòmers minoritaris observades depenen l'impediment estèric de la fosfina. Així doncs, la proporció d'isòmers minoritaris per als complexos de tipus **II** disminueix segons l'ordre **C8**, **C9**, **C10** i **C11**, seguint l'ordre creixent d'impediment estèric de les fosfines d'aquests complexos. De fet en **C11** ja no es detecta, per RMN, la presència dels isòmers minoritaris; el voluminós grup trifenilsilil fa que els isòmers amb la fosfina *cis* a l'àtom de fòsfor estiguin presents en molt poca proporció.

També convé remarcar que els espectres de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} presenten senyals amples en tots els complexos de tipus **II**, a causa dels processos dinàmics que tenen lloc. La resolució d'aquests espectres no ha pogut ésser millorada baixant la temperatura, donada la dificultat tècnica de fer espectres de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} –que duren diverses hores– a baixa temperatura. És per això que només s'han pogut assignar els espectres corresponents als isòmers majoritaris, que concorden amb els de complexos similars descrits a la bibliografia.

A tall d'exemple, es presenten, en les següents figures, dos espectres corresponents al complex **C9**.



**Figura 18.** Espectre d'RMN de  $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 253 K) de **C9**. S'ha omès la part aromàtica.



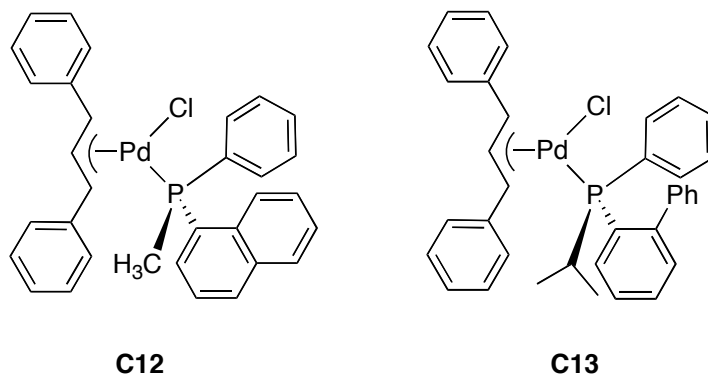
**Figura 19.** Espectre NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 273 K) per al complex **C9**. S'ha omès la part aromàtica

Malgrat tots els intents duts a terme, ha estat impossible, per als complexos de tipus **II**, obtenir cap cristall apte per la difracció de raigs X. Per això no es disposa d'informació estructural per aquests compostos.

### 3.4. Complexos neutres de tipus III

#### 3.4.1. Caracterització per anàlisi elemental i IR

Els complexos de tipus **III** amb el fragment simètric 1,3-difenil·lil que s'han preparat es troben recollits a la **Figura 20**.



**Figura 20.** Complexos neutres de pal·ladi amb el fragment 1,3-difenil·lil.

Aquests complexos es van obtenir com a sòlids de color groc molt intens (**C12**) o ataronjat (**C13**).

Es van caracteritzar, en primer lloc, mitjançant l'anàlisi elemental, que va donar resultats satisfactoris, tal i com es detalla a la **Taula 11**.

<i>Compost</i>	<i>Rendiment (%)</i>	<i>Anàlisi elemental</i>			
		<i>Calculat (%)</i>		<i>Trobat (%)<sup>1</sup></i>	
		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
<b>C12</b>	46	65.66	4.82	65.9	5.3
<b>C13</b>	71	67.62	5.36	67.1	5.9

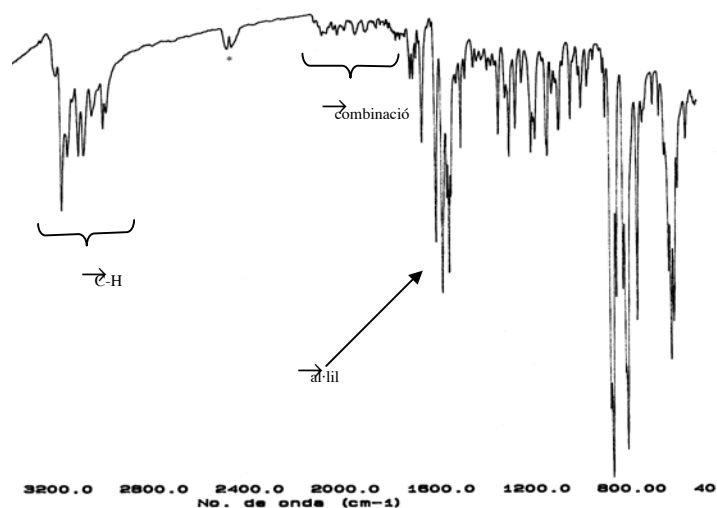
<sup>1</sup>: Mitjana d'almenys dos duplicats.

**Taula 11.** Dades no espectroscòpiques dels complexos de la **Figura 20**.

La taula mostra que el compost **C12** s'ha obtingut amb un rendiment modest, mentre **C13** s'ha obtingut amb millor rendiment. Les anàlisis elementals concorden bastant bé amb la fórmula teòrica, especialment el carboni.

Pel que fa a l'espectroscòpia d'infraroig, mostra, com en els altres casos, les bandes típiques de tensió C-H, al voltant de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , les bandes anomenades de combinació dels grups aromàtics entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  i  $2000\text{ cm}^{-1}$  i la banda típica del grup al·lílic al voltant de  $1430\text{ cm}^{-1}$ .

Com a exemple, la **Figura 21** presenta l'espectre IR del complex **C13**.

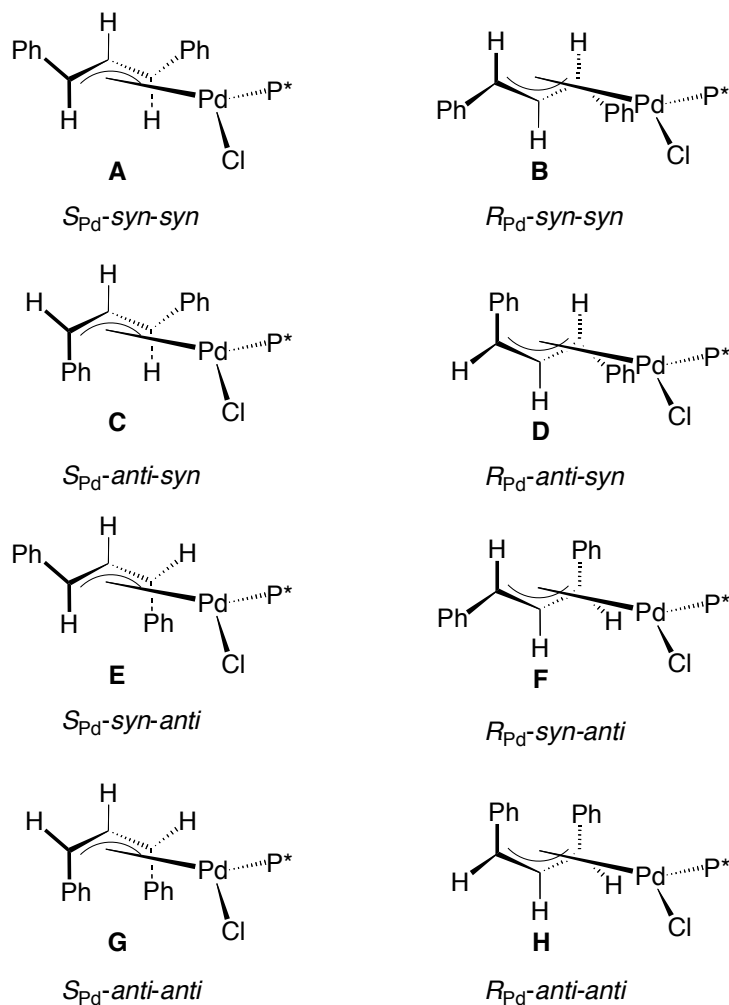


**Figura 21.** Espectre IR (en KBr) del compost **C13**. \*: CO<sub>2</sub>.

### 3.4.2. Caracterització per RMN

En el cas de complexos de tipus **III**, la discussió sobre la isomeria seria idèntica a la que s'ha fet per als complexos del tipus **I**, si s'assumeix que els grups fenil del fragment al·lílic es troben sempre en la posició *syn*, com és habitual en complexos amb el grup 1,3-difenilal·lílic. En aquest cas hi hauria doncs dos diastereòmers. Ara bé, en el cas que algun dels fenils pugui ocupar la posició *anti*, el nombre d'isòmers creix considerablement, fins a 8.

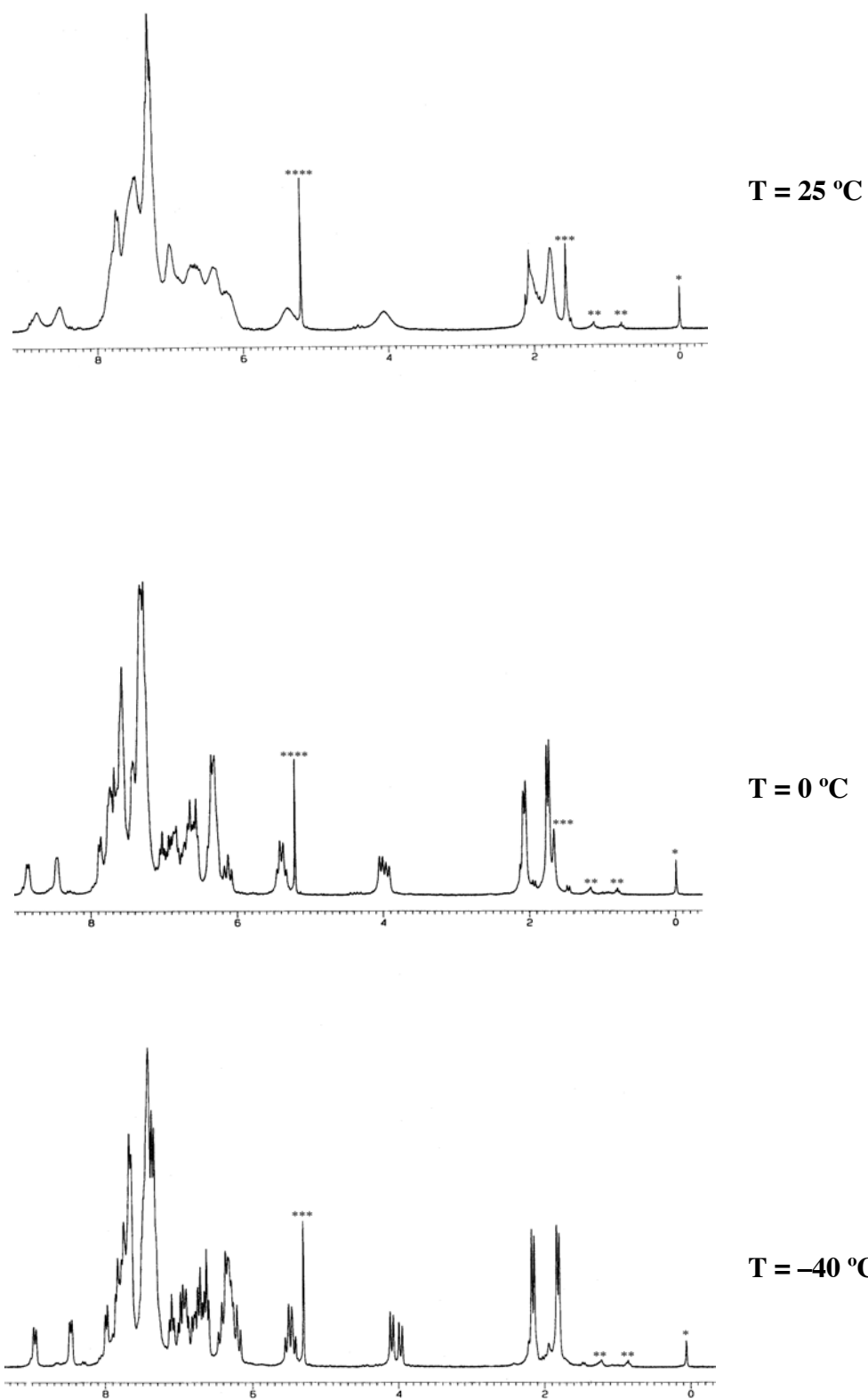
Els 8 isòmers es troben representats a la **Figura 22**, junt amb els descriptors associats a cada isòmer. Cal dir que després de la configuració absoluta de l'àtom de Pd, l'ordre dels descriptors *syn/anti* del grup al·lílic correspon primer al carboni *trans* a la fosfina i després al *cis* a la fosfina.



**Figura 22.** Tots els possibles isòmers per un complex  $[Pd(1,3\text{-difenilal·lil})ClP^*]$ .

Pel que s'ha constatat abans, els isòmers **A** i **B** són els que hom espera que siguin més abundants, mentre el contrari passa amb els isòmers **G** i **H**.

En fer els espectres de  $^1H$  es va trobar que mentre **C13** donava senyals perfectament definits a temperatura ambient, **C12** donava senyals amples, com els de tipus **II**. A l'abaixar la temperatura, però, es va obtenir un espectre amb una bona resolució, com mostra la **Figura 23**.



**Figura 23.** Espectre d'RMN de  $^1\text{H}$  (250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compost **C12** enregistrat a diferents temperatures. \*:  $\text{CHCl}_3$ , \*\*: *n*-pentà, \*\*\*:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

A continuació es llista, en forma de taules, la informació més rellevant pel que fa a l'RMN. La primera, la **Taula 12**, mostra les dades d'RMN de la part del lligand fosfina per a cada complex, mentre la **Taula 13** fa el mateix per la part del fragment al·lílic.

Compost	Relació d'isòmers <sup>5</sup>	RMN <sup>31</sup> P (ppm) <sup>1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (ppm) <sup>2,4</sup>			RMN <sup>13</sup> C (ppm) <sup>3,4</sup>		
			P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>		P-CH <sub>n</sub>	P-X-CH <sub>3</sub>	
C12	I (55%)	7.8	1.80 (d, 9.0)	-		≈ 13.7 (sa)	-	
	II (45%)	7.7	2.10 (d, 9.0)	-		≈ 13.7 (s)	-	
C13	I (58%)	33.6	1.48 (m)	0.65 (dd, 13.0, 7.0)	0.88	25.1 (d, 20.6)	21.6 (d, 9.2)	19.7
	II (42%)	31.4	2.55 (m)	0.90 (dd, 18.5, 7.0)	1.10	27.1 (d, 21.4)	21.2 (d, 6.2)	19.2

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 253 K, equip de 101.1 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.  
<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 253 K per C12 i 298 K per C13, equip de 500.1 MHz.  
<sup>3</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.  
<sup>4</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.  
<sup>5</sup>: Relació calculada a partir de les dades de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.

**Taula 12.** Dades d'RMN de la part de la fosfina per als complexos de tipus III.

Compost	Relació d'isòmers <sup>4</sup>	RMN <sup>1</sup> H (ppm) <sup>1,3</sup>			RMN <sup>13</sup> C (ppm) <sup>2,3</sup>		
		H <sup>cen</sup>	H <sup>ta</sup>	H <sup>ca</sup>	C <sup>cen</sup>	C <sup>t</sup>	C <sup>c</sup>
C12	I (55%)	6.19 (pt, 11.5)	5.44 (dd, 13.5, 10.0)	4.08 (d, 11.0)	109.1 (s)	97.7 (d, 25.2)	58.6 (s)
	II (45%)	≈ 6.34	5.49 (dd, 13.5, 10.0)	3.97 (d, 11.5)	108.4 (s)	96.7 (d, 25.2)	59.2 (s)
C13	I (58%)	6.21 (pt, 12.0)	4.75 (pt, 10.5)	3.88 (d, 11.0)	106.8 (s)	98.1 (d, 24.4)	80.0 (s)
	II (42%)	6.13 (pt, 12.0)	4.88 (pt, 10.5)	3.57 (d, 11.0)	107.4 (s)	96.2 (d, 25.2)	80.3 (s)

<sup>1</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 253 K per C12 i 298 K per C13, equip de 500.1 MHz.  
<sup>2</sup>: Condicions d'adquisició: CDCl<sub>3</sub>, 298 K, equip de 100.6 MHz. Desacoblat de <sup>1</sup>H.  
<sup>3</sup>: Multiplicitat i constants d'acoblament donades a sota, entre parèntesis i en Hertz.  
<sup>4</sup>: Relació calculada a partir de les dades de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H.

**Taula 13.** Dades d'RMN del fragment al·lílic per als complexos de tipus III.



L'anàlisi de les dades de les taules mostra l'existència de només dos isòmers dels vuit possibles. Aquests isòmers són amb tota seguretat els que tenen els dos grups fenil en *syn*, **A** i **B**, com es veu a la **Figura 22**. La proporció entre els dos isòmers és més pròxima a l'equimolaritat en **C12**, fet que es pot racionalitzar pel fet que la fosfina que conté **C12** és menys voluminosa que la que conté **C13**. Destaca el fort desplaçament del carboni *cis* a la fosfina en **C13**. Els espectres bidimensionals NOESY mostren que els dos isòmers s'intercanvien entre si. Quant al mecanisme d'intercanvi, els espectres NOESY mostren que actua el de pseudorotació del grup al·lílic. Això es deu al fet que el mecanisme  $\rightarrow\rightarrow$  implicaria dur a terme un gir poc afavorit energèticament per tal de col·locar un grup fenil en *anti*, fet que també està també altament desafavorit.

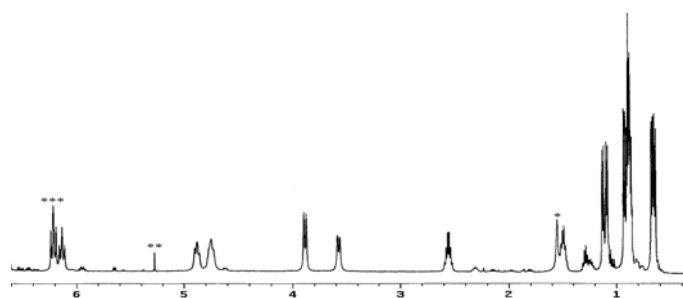
A la **Taula 14**, a tall d'exemple, es resumeixen els contactes NOE d'intercanvi entre els dos isòmers per al complex **C13**.

<i>Pics indicant intercanvi<sup>1</sup></i>	<i>Mecanisme d'intercanvi</i>
H <sup>cen</sup> (isòmer <b>I</b> )[6.21] $\rightarrow$ H <sup>cen</sup> (isòmer <b>II</b> )[6.21]	pseudorotació
H <sup>ta</sup> (isòmer <b>II</b> )[4.88] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>I</b> )[3.88]	pseudorotació
H <sup>ta</sup> (isòmer <b>I</b> )[4.75] $\rightarrow$ H <sup>ca</sup> (isòmer <b>II</b> )[3.57]	pseudorotació

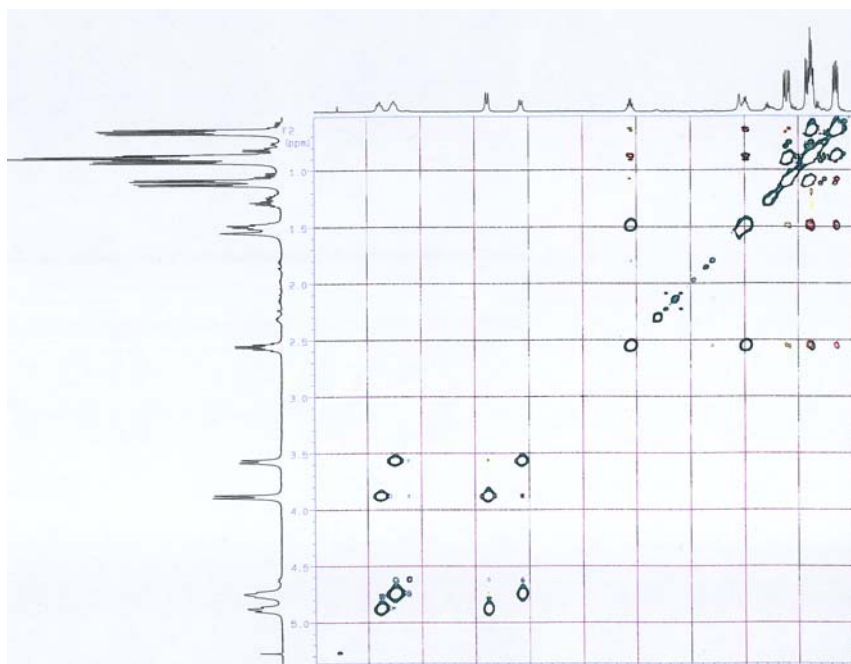
<sup>1</sup>: Entre claudàtors hi figura el desplaçament químic de l'àtom d'H implicat. Experiments fets a 500.1 MHz, en CDCl<sub>3</sub> i a 298 K.

**Taula 14.** Principals contactes entre àtoms d'H al·lílics per al complex **C13**.

Per il·lustrar les dades de les diferents taules que s'han presentat, la **Figura 24** presenta l'espectre de <sup>1</sup>H de **C13**, mentre la **Figura 25** presenta el NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H per al mateix compost.



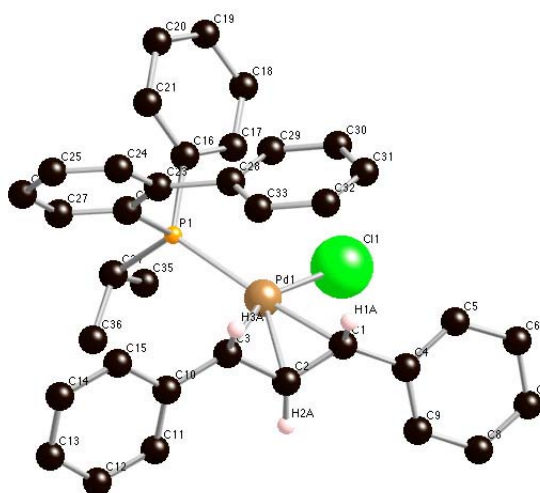
**Figura 24.** Espectre d'RMN de <sup>1</sup>H (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K) de **C13**. S'ha omès la part aromàtica.  
\*: H<sub>2</sub>O, \*\*: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, \*\*\*: CHCl<sub>3</sub>.



**Figura 25.** Espectre NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) de **C13**. S'ha omès la part aromàtica.

### 3.4.3. Estructura cristal·lina de **C13**

S'han pogut obtenir cristalls del complex **C13** aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. L'estructura molecular es presenta a la **Figura 26**.



**Figura 26.** Estructura molecular per a **C13**. La numeració dels àtoms és arbitrària. La majoria d'àtoms d'H han estat omesos per claredat.

La **Taula 15** llista les distàncies i angles més rellevants per aquesta estructura.

<i>Enllaç</i>	<i>Longitud (Å)<sup>a</sup></i>	<i>Angle</i>	<i>Valor (°)<sup>a</sup></i>
Pd-C(1)	2.253(4)	C(1)-Pd-C(2)	36.42(16)
Pd-C(2)	2.180(4)	C(2)-Pd-C(3)	38.15(15)
Pd-C(3)	2.194(4)	C(1)-Pd-C(3)	66.41(15)
Pd-P	2.3308(11)	C(1)-Pd-P	160.36(12)
Pd-Cl	2.4202(10)	C(2)-Pd-P	138.24(11)
P-C(16)	1.841(4)	C(3)-Pd-P	101.59(12)
P-C(22)	1.849(4)	C(1)-Pd-Cl	89.82(11)
P-C(34)	1.865(4)	C(2)-Pd-Cl	117.43(11)
C(1)-C(2)	1.387(6)	C(3)-Pd-Cl	155.18(12)
C(2)-C(3)	1.429(6)	Cl-Pd-P	103.22(4)
C(1)-C(4)	1.475(6)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(4)
C(3)-C(10)	1.472(6)	C(2)-C(1)-C(4)	125.5(4)
C(23)-C(28)	1.512(6)	C(2)-C(3)-C(10)	122.9(4)

<sup>a</sup>. Les desviacions estàndard es mostren entre parèntesis.

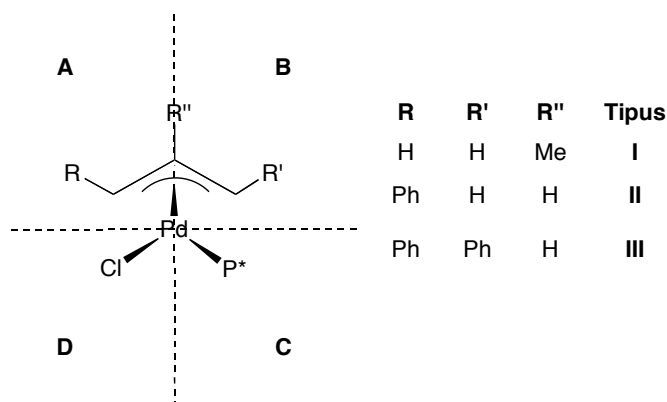
**Taula 15.** Distàncies i angles seleccionats per a l'estructura de **C13**.

Les consideracions fetes quan s'han discutit les estructures dels complexos de tipus **I** (§ 3.2.3) són també vàlides per a l'estructura de **C13**. En aquest cas les distàncies Pd-C<sub>al·fílics</sub> són més grans a causa del major impediment estèric dels grups fenils dels extrems del fragment al·lílic. Es confirma la disposició *syn* d'aquests substituents. En l'estructura de **C13** també ha cristal·litzat només un dels dos possibles diastereòmers, el de configuració *R*<sub>Pd</sub>. Cal també destacar que l'anell fenílic del fragment bifenil de la fosfina queda sobre l'àtom de Pd, tal i com passava amb **C6**.

## 4. Conclusions

En la part **I** d'aquest capítol s'ha discutit amb detall la síntesi i la caracterització de complexos neutres de pal·ladi amb fosfines monodentades *P*-estereogèniques, amb diferents fragments al·lílics.

Com a conclusió general, es pot fer una reflexió sobre la capacitat de diferenciació de les fosfines que s'han emprat en sistemes al·lílics de Pd(II). S'ha vist que els extrems del fragment al·lílic queden netament diferenciats segons les dades d'RMN i de difracció de raigs X, mentre que les fosfines emprades només discriminen en alguns casos i lleugerament entre els dos diastereòmers de diferent configuració absoluta en l'àtom de pal·ladi. Aquests efectes es poden representar en un diagrama de quadrants, tal i com s'ha fet a l'**Esquema 7**.



**Esquema 7.** Representació dels quadrants en un complex  $\alpha$ -al·lílic de Pd(II).

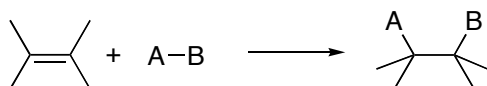
Els complexos de tipus **I** i **III** tenen un fragment al·lílic simètricament substituït en els extrems de manera que només es poden formar dos isòmers –de diferent configuració absoluta a l'àtom de Pd–, fet que deriva de la diferenciació dels quadrants **A+B** de **C+D**. En aquests complexos simètrics, s'ha comprovat que les fosfines monodentades emprades no són capaces de discriminar efectivament entre aquestes zones, ja que s'ha observat la formació de quantitats gairebé equimolars dels dos isòmers suara esmentats. Només en els complexos de tipus **I** que contenen una fosfina amb el grup 2-bifenil hi ha una certa discriminació, que arriba com a màxim a una proporció isomèrica 63:37 per a **C5**, que conté la fosfina PPh(2-bifenil)(<sup>i</sup>Pr).

Pel que fa als complexos de tipus **II**, la presència d'un fragment al·lílic asimètricament substituït en els extrems provoca que es pugui discutir també la capacitat de discriminació de la fosfina entre els quadrants **A+D** de **B+C**. A l'analitzar els espectres, es conclou que les fosfines distingeixen efectivament entre aquestes dues zones, ja que la proporció d'isòmers amb la fosfina en posició relativa *cis* és molt minoritària en tots els casos i de fet per a **C11** (amb la voluminosa fosfina PPh(2-bifenil)(CH<sub>2</sub>SiPh<sub>3</sub>)) ja no es detecta, per RMN, la presència d'aquests isòmers. També augmenta la discriminació entre els quadrants **A+B** de **C+D**, que defineix la configuració absoluta de l'àtom de Pd, arribant, en **C11** a una relació màxima 75:25.

# PART II. Hidrovinilació asimètrica de l'estirè i derivats

## 5. Introducció

En els alquens, o olefines, el doble enllaç pot donar lloc a un gran nombre de reaccions, moltes de les quals acaben fornint compostos saturats d'addició<sup>57</sup>. Aquestes addicions modifiquen la funcionalitat dels dos carbonis alquènics i per tant poden produir una gran quantitat de compostos orgànics d'interès. Les reaccions d'addició al doble enllaç d'una olefina es poden esquematitzar de forma general com es fa a l'**Equació 3**.

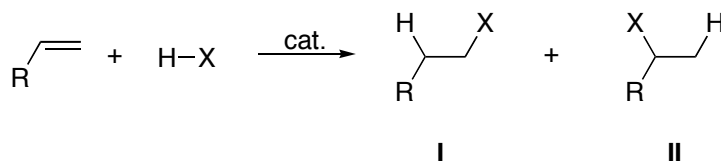


**Equació 3.** Addició de A-B al doble enllaç d'un alquè.

L'enllaç  $\rightarrow$ carboni-carboni dels alquens és relativament dèbil, fet en el qual es basa gairebé tota la reactivitat de les olefines. Fent un balanç termodinàmic entre la força de l'enllaç  $\rightarrow$ l'energia de dissociació de l'enllaç en A-B i la força dels nous enllaços entre els àtoms d'A i de B i l'esquelet carbonat es troba que termodinàmicament les reaccions d'addició sobre el doble enllaç estan altament afavorides per a la majoria de compostos A-B. Així doncs, per tal que es produeixin *només* falta que estiguin cinèticament afavorides, o sia, que existeixi un mecanisme amb energies d'activació per cada pas suficientment baixes, fet que no sempre es dona.

La gamma de compostos A-B suara esmentats, capaços d'addicionar-se als alquens, és bastant àmplia i comprèn l'hidrogen, l'aigua, els halògens i els halurs d'hidrogen entre d'altres. Sens dubte, però, el grup més important d'aquestes substàncies és aquell en el qual un dels àtoms que s'addiciona al doble enllaç és l'hidrogen. Per tant, d'ara endavant el grup A-B passa a ser H-X, on X simbolitza un àtom o bé un grup orgànic.

Això origina una sèrie de reaccions, d'importància capital en química orgànica, que s'esquematitzen a l'**Equació 4**.



**Equació 4.** Reaccions d'addició d'H-X a un doble enllaç.

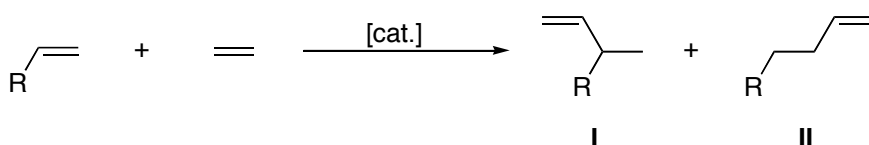
En el cas d'olefines terminals, es poden originar regioisòmers segons la posició relativa dels àtoms que s'han addicionat al doble enllaç. A l'isòmer **I** se l'anomena lineal i a l'isòmer **II**, ramificat. Algunes d'aquestes reaccions es troben recollides a la **Taula 16**. Cal tenir en compte que aquestes reaccions, malgrat llur semblança formal, transcorren mitjançant mecanismes molt diferents, amb o sense necessitat de catàlisi. També cal dir que algunes de les reaccions de la taula, com la hidrogenació o la hidroformilació són de les més estudiades en catàlisi, tant homogènia com heterogènia.

<i>X</i>	<i>Reacció</i>
H	hidrogenació
OH	hidratació
CN	hidrocianació
SiR' <sub>3</sub>	hidrosililació
SO <sub>2</sub> H	hidrosulfinació
COH	hidroformilació <sup>1</sup>
COOR	hidroesterificació
BR' <sub>2</sub>	hidroboració
PR' <sub>2</sub>	hidrofosfinació
=	<b>hidrovinilació</b>

<sup>1</sup>: A vegades també s'anomena hidrocarbonilació.

**Taula 16.** Diferents reaccions d'addició de H-X a un doble enllaç.

Així doncs, la hidrovinilació es pot definir com l'addició dels elements de l'etilè o etilè (H/CH=CH<sub>2</sub>) a un doble enllaç d'una olefina. En el cas d'olefines terminals, s'originen, potencialment, dos isòmers, tal i com queda palès a l'**Equació 5**.



**Equació 5.** Reacció d'hidrovinilació d'una olefina terminal.

La reacció d'hidrovinilació també es pot concebre d'una altra manera: és una reacció de codimerització entre dues olefines diferents en què una de les olefines implicades és l'etilè. Aquesta definició, donada per Kagan<sup>58</sup>, és la que habitualment es té *in mente* en el camp de la catàlisi homogènia.

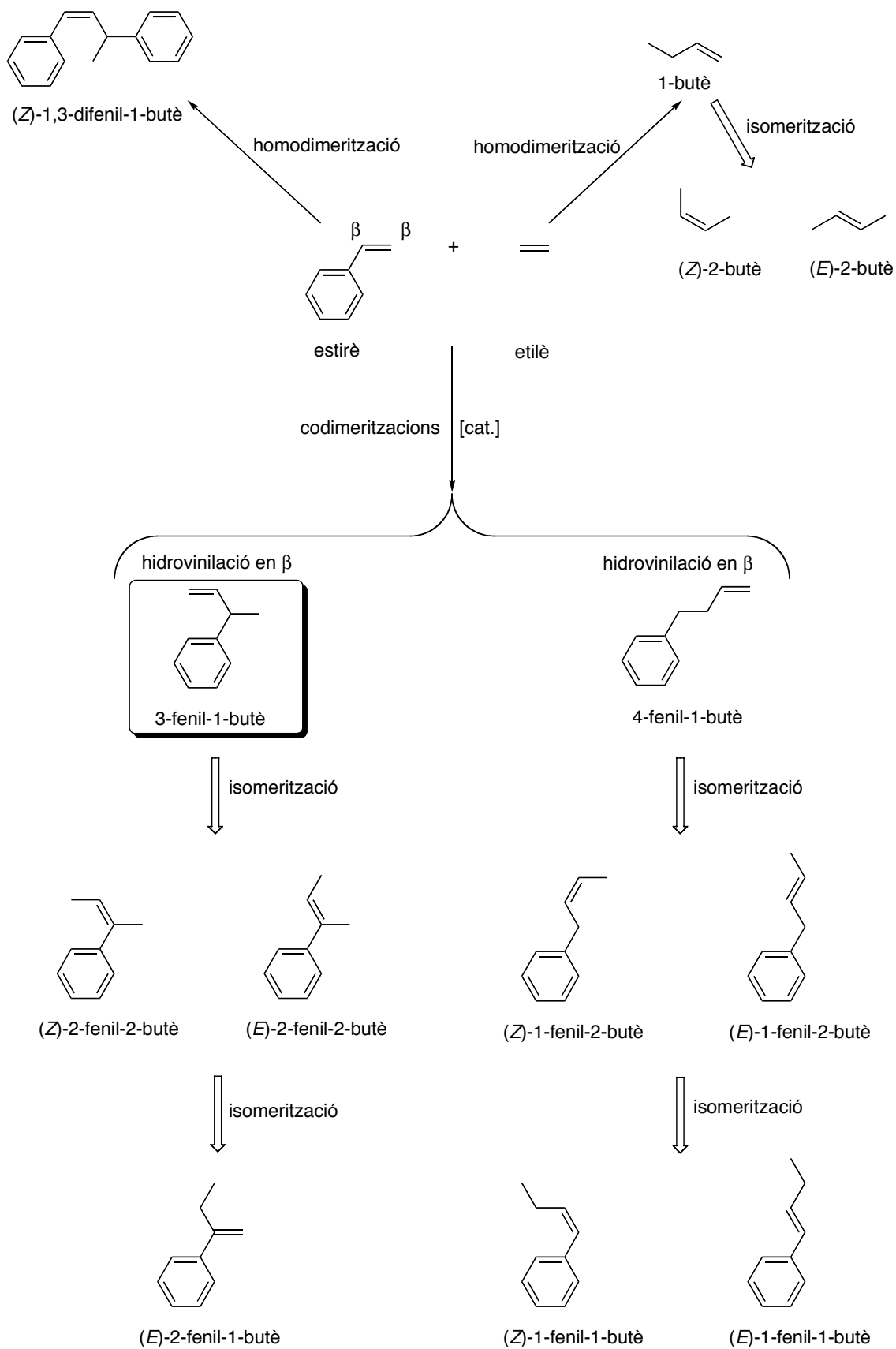
La reacció d'hidrovinilació es duu a terme gràcies a la catàlisi per un complex metàl·lic, com es discutirà més endavant. Es pot anticipar però que els metalls més usats són el níquel i el pal·ladi, seguits a molta distància pel ruteni i el rodi. A més, a l'isòmer **I** (el ramificat) es crea un centre estereogènic, cosa que obre les portes a l'estudi de la versió enantioselectiva de la reacció. És per totes aquestes raons que la reacció d'hidrovinilació ha estat àmpliament

estudiada les darreres dècades, tot i modificant els catalitzadors per assolir una bona activitat, regioselectivitat i enantioselectivitat.

Fent un repàs bibliogràfic, però, es desprèn que els majors esforços s'han esmerçat en la hidroviniació de certs tipus d'olefines. En particular, les més estudiades han estat els vinilarens (com ara l'estirè), els 1,3-diens cíclics, certs diens lineals (com ara l'1,3-butadiè) i algunes olefines tensionades, com ara el norbornè.

D'entre aquestes famílies de substrats, la més estudiada, amb molt, és la dels vinilarens i dintre aquest grup, el compost usat com a substrat model és el vinilarè més simple: el vinilbenzè o estirè. En aquest TREBALL també s'ha usat l'estirè com a substrat principal, encara que també s'ha usat algun dels seus derivats.

La reacció d'hidroviniació de l'estirè, encara que pot semblar simple, pot donar lloc a un gran nombre de productes, com es recull a l'**Esquema 8**, que es limita a llistar només els possibles dímers entre l'estirè i l'etilè.

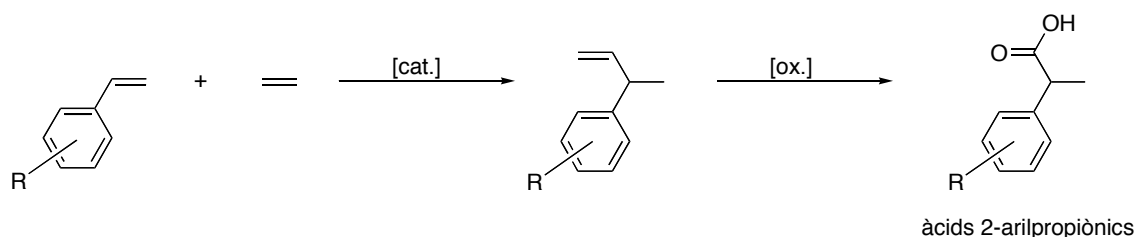


**Esquema 8.** Possibles productes de la reacció d'hidrovinylicació de l'estirè.



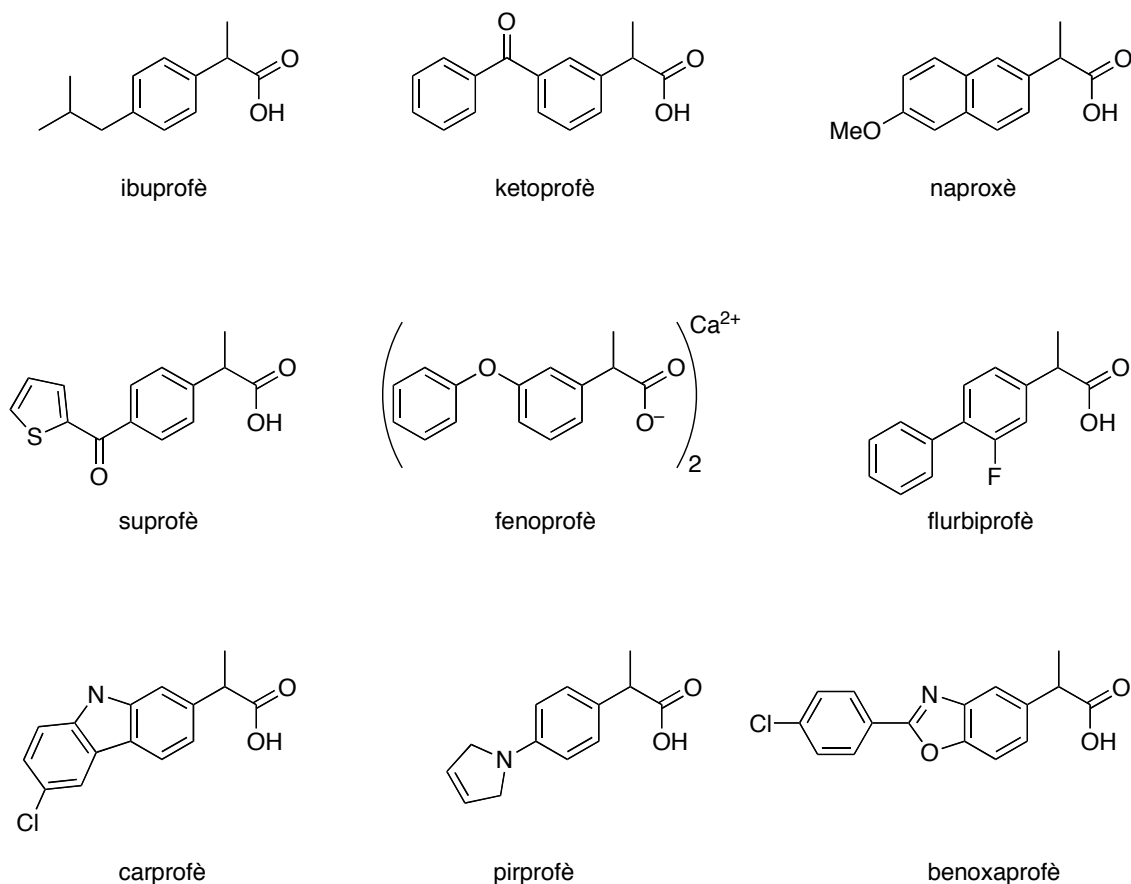
En aquest esquema es poden apreciar les diferents reaccions que poden ocórrer quan es fa reaccionar l'etilè amb l'estirè amb presència d'un catalitzador metàl·lic. En primer lloc, cadascuna de les olefines de partida pot dimeritzar –o oligomeritzar, encara que no estigui representat a l'esquema– donant el dímer de l'etilè (unitats C<sub>4</sub>, butens) o de l'estirè (1,3-difenil-1-butè). La reacció desitjada però és la heterodimerització, formint els fenilbutens: 3-fenil-1-butè, que és el producte desitjat i a més és quirals i el 4-fenil-1-butè, que és el producte ramificat i és aquiral. Aquests productes, així com també els provinents de l'homodimerització dels reactius poden isomeritzar donant olefines més internes i per tant més estables. Aquesta isomerització pot estar catalitzada pel mateix catalitzador emprat en la hidroviniació. És per això que en la reacció d'hidroviniació de l'estirè no se sol arribar a conversions completes, ja que llavors es troba que hi ha una gran proporció dels productes obtinguts que ja han isomeritzat.

La raó del gran interès en la hidroviniació de l'estirè i altres vinilarens rau en l'aplicació industrial dels 3-aril-1-butens obtinguts. Aquests compostos es poden oxidat fàcilment donant els corresponents àcids 2-arilpropionics, tal i com es mostra a l'**Esquema 9**.



**Esquema 9.** Síntesi d'àcids 2-arilpropionics a partir d'estirens substituïts.

Aquests àcids 2-arylpropionics s'han usat i s'usen àmpliament com a antiinflamatoris no esteroïdals<sup>59,60</sup> i formen una important família de fàrmacs anomenats genèricament profens. Alguns membres d'aquesta família es mostren a la **Figura 27**.



**Figura 27.** Àcids 2-arylpropionics emprats com a agents antiinflamatoris.

Tots aquests medicaments, excepte el naproxè, es venen com a racèmics, malgrat que fa temps que se sap que l'enantiòmer més actiu és l'*S*<sup>61</sup>. El cas del naproxè és il·lustratiu de les diferències, biològicament parlant, entre els dos enantiòmers. L'enantiòmer *S*, que és el producte comercial, és un potent antiinflamatori, mentre s'ha trobat que l'*R* és tòxic per al fetge.

Hom ha desenvolupat moltes rutes sintètiques per preparar aquests productes, però cap d'elles és totalment satisfactòria, sobretot si es volen preparar industrialment i de forma enantioselectiva. En aquest sentit, la hidrovinylicació ofereix una oportunitat interessant per preparar aquests productes de forma òpticament pura i usant només una quantitat catalítica de producte quiral.

A part de ser precursors dels àcids 2-arylpropionics, els 3-aryl-1-butens també són interessants *per se*, com a monòmers per la homopolimerització o copolimerització. A partir de (*R*)-3-fenil-1-butè, Wilke ha descrit la síntesi d'un polímer isotàctic amb un punt de

fusió molt alt (superior a 400 °C)<sup>62</sup>. El polímer es va obtenir usant les condicions clàssiques de polimerització de Ziegler.

Per totes aquestes raons suara esmentades, diversos grups de recerca malden per obtenir els 3-aryl-1-butens de forma enantiomèricament pura<sup>5,63,64</sup> de forma que la seva preparació es pugui dur a terme industrialment.

## 6. Antecedents bibliogràfics

### 6.1. Introducció

Els següents apartats constitueixen un repàs bibliogràfic sobre la reacció d'hidroviniació. Cal dir que en aquest repàs s'ha limitat a la hidroviniació d'una olefina amb etilè, excloent doncs casos com ara la codimerització d'una olefina amb propilè o bé hidroviniacions intramoleculares.

Abans de començar aquests antecedents, és interessant citar a RajanBabu<sup>5</sup>, que va fer notar que la bibliografia més antiga sobre la reacció d'hidroviniació es troba, en bona part, en patents, tesis doctorals i altres documents, de manera que no és fàcil tenir-hi accés per comparar aquelles dades amb resultats més recents. Aquesta limitació és especialment greu pel que fa a la determinació de l'excés enantiomèric dels productes, que moltes vegades únicament es feia amb mesures de rotació òptica, amb el considerable error que comporten.

Els catalitzadors més actius que s'han descrit contenen níquel o pal·ladi. A la bibliografia, però, hom troba referències sobre l'ús de ruteni<sup>65</sup> i rodi<sup>66</sup> però en aquests casos la reacció d'hidroviniació és seguida invariablement per una considerable isomerització del producte primari obtingut, per la qual cosa aquests sistemes han estat poc estudiats. Recentment, però, ha aparegut un article de Yi<sup>67</sup> que emprava un sistema amb un complex de ruteni i àcid tetrafluororbòric per la hidroviniació de l'estirè amb bons resultats.

Els antecedents bibliogràfics, així doncs, se centraran en la reacció d'hidroviniació mitjançant complexos de níquel i pal·ladi, amb especial atenció a la bibliografia sobre aspectes del vessant asimètric de la reacció.

### 6.2. Primers antecedents

Les primeres referències bibliogràfiques que tracten sobre la reacció d'hidroviniació daten de mitjan la dècada de 1960. Així doncs, el 1965 es pot trobar un article d'Alderson *et al.* en el qual<sup>66</sup> varen usar clorurs de rodi i ruteni hidratats a fi i efecte de codimeritzar etilè amb diverses olefines, incloent l'estirè i el butadiè. En aquesta primera referència, els autors usaren una temperatura de 50 °C i pressions d'etilè de fins a 1000 psi. Obtingueren un 40% de conversió a les 16 hores de reacció, amb la formació de 2-fenil-2-butè, el producte de la hidroviniació a la posició  $\rightarrow$ isomeritzat (**Esquema 8**).

En el mateix any les investigacions del grup de Müller<sup>68</sup> van permetre la hidroviniació de l'estirè amb un sistema format per acetilacetonat de níquel, un derivat de trietilalumini i un

fosfit. Cal dir que la selectivitat era molt pobra ja que s'obtingueren grans quantitats de cooligòmers cíclics i només traces de codímers. No obstant això, aquest treball marca l'inici de l'ús del níquel en la hidroviniació. Des de llavors ha estat el metall més àmpliament estudiat, seguit del pal·ladi.

Aquests treballs pioners presagiaren un ràpid desenvolupament, a la dècada de 1970, de l'activitat investigadora al voltant de la reacció d'hidroviniació. Ozaki<sup>69,70</sup> va emprar un sistema catalític del tipus  $[\text{NiArBr}(\text{PPh}_3)_2]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1/1) i va obtenir 3-fenil-1-butè amb una selectivitat que depenia del grup aril del complex de níquel i anava des de 56% (Ar = *o*-tolil) fins a 91% (Ar = Mes) amb una conversió pròxima al 90% per a tots els grups aril estudiats. Les condicions de reacció emprades foren 0 °C i 700 mmHg de pressió d'etilè i un temps de reacció de només 15 minuts en diclorometà. Cal dir que aquests sistemes estan entre els més actius que existeixen per la reacció d'hidroviniació. Ozaki féu una sèrie d'observacions interessants quan estudià la distribució de productes que obtingué. En primer lloc, confirmà que quan la conversió s'acosta al 100%, el 3-fenil-1-butè isomeritza a (*Z*)+(*E*)-2-fenil-2-butè i concomitantment també s'inicia la reacció de dimerització de l'etilè. També comprovà que la velocitat de la reacció no depèn de la concentració d'estirè. Al mateix temps, féu diverses proves amb estirens substituïts. Comprovà que la substitució a l'anell benzènic no afecta significativament la reacció, mentre que la substitució en el grup vinil fa que la reacció sigui més lenta. Ozaki també féu algunes contribucions mecanístiques. Proposà que l'àcid de Lewis juga un doble paper: per una banda interacciona amb el lligand Br i per l'altra elimina una de les fosfines, deixant una posició de coordinació lliure.

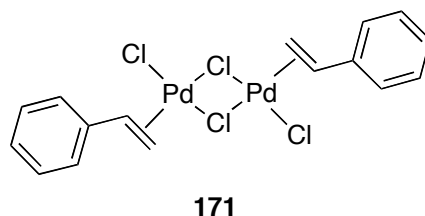
Uns anys més tard, Azizov i Mamedaliev<sup>71,72</sup> estudiaren un sistema molt similar al d'Ozaki:  $\text{NiX}_2/\text{AlEt}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{P}(\text{OPh})_3$ , amb X = acetat, clorur o palmiat. Les condicions de reacció foren 10 bar de pressió d'etilè i 25 °C de temperatura en diclorometà. Amb aquest sistema arribaren a les mateixes conclusions que Ozaki. Assoliren una selectivitat total cap al 3-fenil-1-butè, amb conversions del 63% i una selectivitat del 75% si s'arribava a conversió total. Comprovaren que la isomerització comença a ser important un cop superat el 80% de conversió d'estirè. També trobaren que si l'estirè està substituït en el grup vinil, no es produeix la isomerització. Proposaren que el vertader catalitzador és una espècie amb un enllaç Ni-H i també suggeriren l'existència d'un intermedi  $\rightarrow$ benzílic de níquel. Aquestes suposicions han estat recolzades, més endavant, per molts altres autors.

En aquests primers treballs sobre hidroviniació amb níquel quedà clar que és necessària la presència d'un àcid de Lewis fort, com  $\text{BF}_3$  o un reactiu organoalumínic per generar l'espècie activa, que amb tota probabilitat és un hidrur de níquel catiònic.

A la mateixa època altres autors també investigaren sistemes amb pal·ladi. Un dels primers exemples fou estudiat per Barlow<sup>73</sup>, qui assajà la hidroviniació de l'estirè usant  $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ , a 100 °C durant 24 hores, encara que només obtingué un 37% de conversió. Va obtenir una mescla de (*E*)-1-fenil-1-butè (90%), (*Z*)-2-fenil-2-butè (5%) i 1-fenil-2-butè (5%). Aquesta mescla (**Esquema 8**) és producte de la isomerització dels productes

d'hidroviniació a la posició  $\rightarrow$ i  $\rightarrow$ del grup vinil de l'estirè, amb clar predomini del producte lineal.

Teranishi<sup>74</sup> va obtenir resultats similars quan va usar el sistema catalític **171** (Figura 28) en la hidroviniació de l'estirè.



**Figura 28.** Precursor catalític usat per Teranishi.

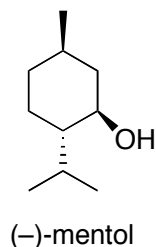
Va trobar que la hidroviniació amb aquest sistema produïa productes de codimerització lineal, o sia, que resultaven de la hidroviniació a la posició  $\rightarrow$ . Va assajar diversos dissolvents i va concloure que la reacció és millor amb aquells que tenen àtoms d'oxigen i una major constant dielèctrica. El mateix autor també va assajar la hidroviniació usant un precursor similar a **171** però amb etilens en lloc d'estirens coordinats al pal·ladi. En aquest cas va obtenir pitjors resultats.

El 1973 Ozaki publicà un treball en què usà un sistema similar al que havia fet servir amb níquel (*vid.* més amunt) però amb pal·ladi<sup>75</sup>. Concretament, utilitzà sistemes del tipus  $[\text{PdPhX}(\text{PPh}_3)_2]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Amb aquests sistemes assolí una conversió del 42% en 3 hores, amb una selectivitat del 79% envers el 3-fenil-1-butè, és a dir, el producte ramificat. Trobà que traces d'aigua tenen un efecte beneficiós pel que fa al rendiment de la reacció.

Takami<sup>76</sup> utilitzà una sal del Pd(II), un àcid de Lewis i una fosfina terciària a 30 °C per obtenir també el 3-fenil-1-butè amb bona selectivitat. Fou el primer de postular un mecanisme amb una espècie de tipus hidrur, anàlogament al que havia estat proposat en el cas del níquel.

El 3-fenil-1-butè és quiral, ja que presenta un centre estereogènic. Per tant la reacció catalítica d'hidroviniació es presta a ser estudiada amb complexos òpticament purs per veure si és possible una versió asimètrica del procés amb una bona enantioselectivitat.

Els primers passos en aquest sentit es van donar el 1975, quan Wilke i Bogdanovic<sup>77</sup> van usar sistemes del tipus  $[\text{Ni}(\rightarrow\text{al·lil})\text{X}_2]/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{L}^*$ , on  $\text{L}^*$  era una un fosfonit derivat del (-)-mentol,  $\text{P}((-)\text{-mentil})_2\text{R}$ , on R era metil o isopropil. L'estructura del (-)-mentol es representa a la **Figura 29**.



**Figura 29.** Estructura del (-)-mentol.

Es va trobar que l'excés enantiomèric depenia fortament (fins i tot es podia canviar la configuració absoluta del 3-fenil-1-butè) del contraió X i de la temperatura de reacció<sup>78</sup>. Amb aquests sistemes, s'arribà fins al 37% d'e.e. en la hidroviniació de l'estirè si es treballava a baixa temperatura.

Per acabar aquest apartat sobre les primeres referències a la hidroviniació catalítica, cal dir que es van descriure també altres sistemes per hidroviniar l'1,3-ciclooctadiè<sup>79</sup>, el norbornè i el norbornadiè.

Aquests primers exemples de sistemes catalítics per la hidroviniació d'olefines, especialment de l'estirè, han precedit el ràpid desenvolupament que ha tingut aquest camp en els últims anys, encara que la reacció d'hidroviniació ha estat poc estudiada entre les dues èpoques. En els següents apartats es discuteixen els resultats més importants que hi ha a la bibliografia fins als nostres dies.

### 6.3. Hidroviniació no estereoselectiva

#### 6.3.1. Sistemes basats en complexos de níquel

Diversos grups han millorat considerablement els sistemes catalítics basats en níquel que s'han discutit a la secció anterior.

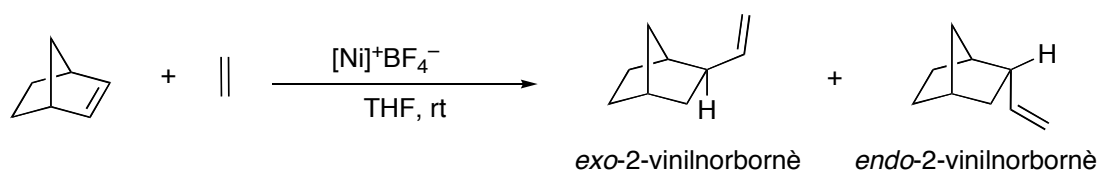
El grup de Muller<sup>80</sup>, a Barcelona, va modificar les condicions emprades per Ozaki, descrites a l'apartat anterior, tot i usant complexos catiónics de níquel del tipus  $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{NCMe})(\text{PBn}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ . Es va trobar que aquests complexos catiónics eren molt més actius que els anàlegs neutres. Les condicions de reacció foren temperatura ambient, THF, 15 bar de pressió d'etilè i relació estirè/[Ni] = 1000. Sota aquestes condicions, es van obtenir TOF molt elevats, de fins a 1915 h<sup>-1</sup> i amb una selectivitat gairebé total envers el 3-fenil-1-butè.

Es va trobar que un control estricte de la temperatura era crucial per tal d'obtenir bona selectivitat i evitar la isomerització del 3-fenil-1-butè.

Per tal d'estudiar l'efecte en la reacció en canviar el substrat, es van fer diverses proves amb estirens substituïts. Es va trobar que el fet de substituir la posició *m* o *p* en l'estirè tenia un efecte molt lleu, excepte si s'introduïa un grup nitro, que feia extraordinàriament lenta la reacció. Es va trobar també que la substitució en el grup vinil de l'estirè tenia un efecte molt negatiu en la reacció, fent-la inacceptablement lenta, fins i tot a temperatures més elevades.

Finalment, es va estudiar quin era l'efecte en la reacció al canviar la fosfina del catalitzador. Al canviar la tribenzilfosfina per tri(isobutil)fosfina (amb un angle cònic menor), es va trobar que es s'afavoria la dimerització de l'estirè i disminuïa la reactivitat i selectivitat. També es comprovà que complexos amb difosfines, com ara  $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{Bn}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PBn}_2)]^+\text{BF}_4^-$  eren inactius catalíticament.

Els bons resultats d'aquests sistemes catiònics de níquel en la hidroviniació de l'estirè empenyeren els autors a assajar els mateixos catalitzadors en la hidroviniació d'altres olefines<sup>81</sup>. Així doncs s'hidrovinià el norbornè amb bon rendiment (94%) i selectivitat (95%) envers l'*exo*-2-vinilnorbornè. La reacció s'esquemmatitza a l'**Equació 6**.



**Equació 6.** Hidroviniació del norbornè amb complexos catiònics de níquel.

En dur a terme l'anàlisi dels productes de la reacció, es van trobar petites quantitats de productes provinents de la isomerització de l'*exo*-2-vinilnorbornè, altres provinents de la doble inserció de l'etilè i finalment altres compostos que contenien dues molècules de norbornè i una d'etilè.

Aquest mateix procediment es va usar per hidroviniar altres olefines típiques, com ara l'al·lilbenzè, el ciclopentè, l'indè, l'acrilat de metil, l'acrilonitril, el vinilciclohexà i el 2-carè entre d'altres. En general però es van trobar rendiments baixos i mescles de productes d'hidroviniació.

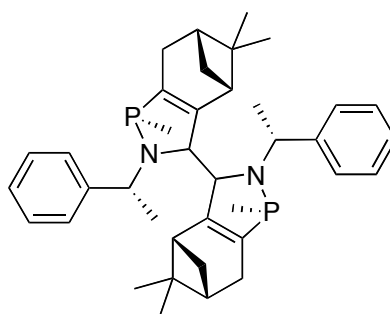
El grup de Monteiro<sup>82,83</sup> també ha estat investigant l'ús de complexos de níquel en la reacció d'hidroviniació. Els sistema catalític investigat contenia un complex octaèdric de níquel dicatiònic  $([\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_2\text{AlCl})$ . Aquest sistema es va usar en la hidroviniació de diversos vinilarens a temperatura ambient i 10 atm de pressió d'etilè.

Amb aquests sistemes s'obtingueren bons rendiments i selectivitats per diversos estirens substituïts a l'anell aromàtic. Una característica única d'aquests sistemes és que la presència de difosfines no inhibeix el catalitzador. Així doncs, per exemple, es va trobar que quan s'assajà la



reacció d'hidroviniació de l'estirè amb dppe en comptes de PPh<sub>3</sub>, s'obtingué el 3-fenil-1-butè esperat amb un 96% de selectivitat i un 96% de rendiment.

Un altre grup que ha treballat intensament en la hidroviniació catalítica ha estat el de Wilke. Aquest grup desenvolupà un dels millors sistemes catalítics que hi ha per la reacció d'hidroviniació<sup>84</sup>. La clau d'aquest sistema és el lligand que es mostra a la **Figura 30**. El lligand (*RR*)-**172** s'anomena així puix es prepara a partir de l'*R*-mirtental i de la (*R*)-1-feniletilamina; així doncs el descriptor *RR* es refereix a llurs precursors i no té relació amb les configuracions absolutes dels àtoms de **172**. Es tracta d'una molècula complexa, amb 12 centres estereogènics, incloent-hi dos àtoms de fòsfor.



(*RR*)-**172**

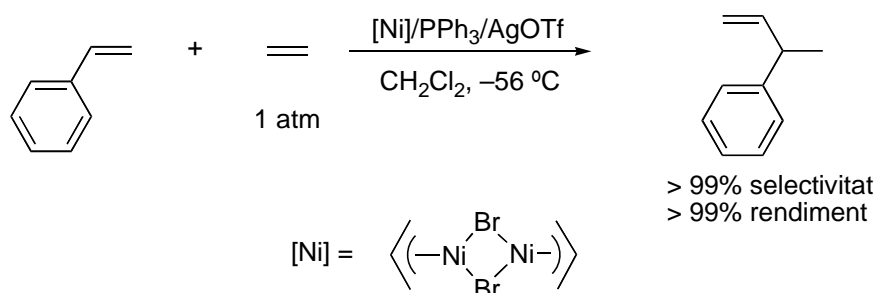
**Figura 30.** Lligand utilitzat per Wilke en la hidroviniació asimètrica.

En la hidroviniació de l'estirè, amb el sistema format per [(*-3*-al·lil)NiCl]<sub>2</sub>/(*RR*)-**172**/Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Wilke va obtenir un 97% de rendiment de 3-fenil-1-butè treballant a 1 atm de pressió d'etilè. La temperatura de treball es va trobar que havia de ser molt baixa (-72 °C) per unes condicions de reacció òptimes. Aquest lligand també va proporcionar un excés enantiomèric excel·lent, com es discutirà a la secció **6.4.1**, junt amb modificacions que s'han fet d'aquest lligand. Cal dir però que aquest lligand té una aplicabilitat bastant limitada, com han mostrat estudis destinats a simplificar-ne la seva peculiar estructura<sup>85</sup>.

Finalment, convé també destacar el treball fet pel grup de RajanBabu, un dels més actius en el camp de la hidroviniació, sobretot en el camp de la hidroviniació asimètrica, com es veurà més endavant.

Un dels objectius de RajanBabu fou l'eliminació dels omnipresents àcids de Lewis –especialment els reactius organoalumínics, que són corrosius i pirofòrics– de les metodologies que s'havien emprat fins llavors. Es van emprar, en el seu lloc, sals d'argent amb un anió poc coordinant, que pogués ser ràpidament reemplaçat per una olefina en l'esfera de coordinació del níquel.

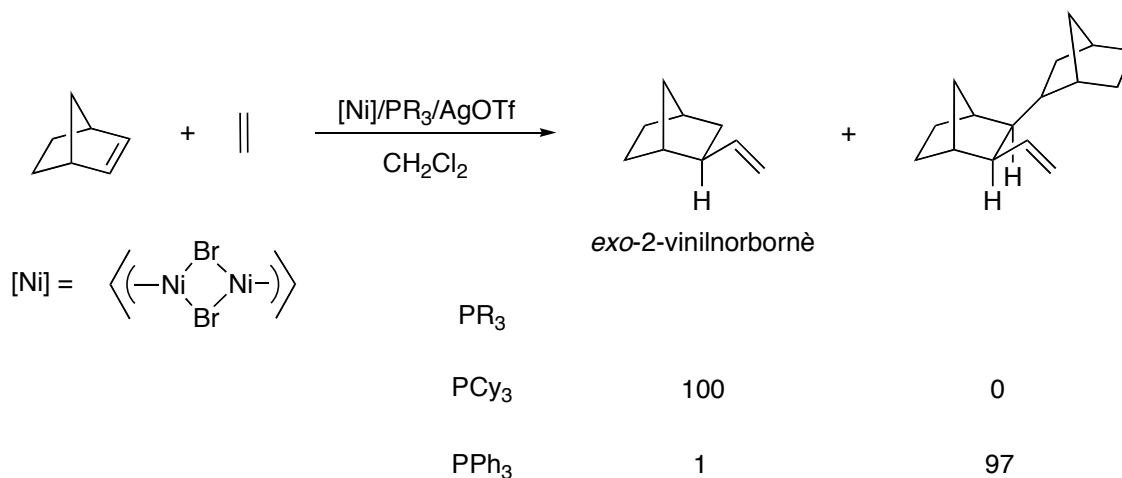
Així doncs, després de moltes modificacions dels lligands i dels contranions, RajanBabu va acabar establint un nou protocol per la reacció d'hidroviniació<sup>86</sup>. Aquest nou protocol es pot resumir a l'**Equació 7**.



**Equació 7.** Protocol per la reacció d'hidroviniació desenvolupat per RajanBabu.

Amb relacions estirè/[Ni] 150:1 va aconseguir una selectivitat i rendiments totals per l'estirè amb pocs minuts. Per altres derivats de l'estirè substituïts a l'anell aromàtic es van trobar resultats similars, excepte quan l'anell aromàtic està altament desactivat, com el 3,5-*bis*(trifluorometil)estirè o la 2-vinilpiridina, que es trobà que reaccionaven molt lentament. En concordància amb resultats obtinguts per altres autors, també trobà que els estirens substituïts en el grup vinil donaven uns rendiments molt baixos. Finalment es comprovà altra vegada que els lligands bidentats, com ara difosfines, difosfinits i aminofosfines eren totalment inactius per la reacció d'hidroviniació sota aquestes condicions.

Altres contribucions del grup de RajanBabu han estat la heterodimerització de l'estirè amb propè<sup>87</sup> (reacció anàloga a la hidroviniació però més complicada, ja que en el propè els dos extrems del doble enllaç són diferents) i la hidroviniació estàndard del norbornè<sup>88</sup>. En ambdós casos ha utilitzat el procediment suara esmentat obtenint bons resultats. En el segon cas s'ha trobat que el producte de la hidroviniació depèn fortament de la fosfina usada, com s'il·lustra a l'**Esquema 10**.



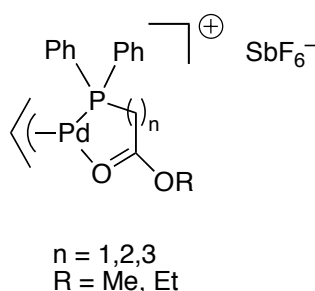
**Esquema 10.** Hidroviniació del norbornè.

Aquest comportament radicalment diferent entre les dues fosfines s'associà al diferent angle cònic que presenten. Això fa que en el cas de la triciclohexilfosfina el catalitzador només pugui inserir la molècula d'etilè mentre que en el cas de la trifenilfosfina es pugui inserir una segona molècula de norbornè.

### 6.3.2. Sistemes basats en complexos de pal·ladi

Fins fa pocs anys, la hidroviniació catalítica usant sistemes de pal·ladi havia estat molt poc estudiada, ja que es trobà que en general donaven productes lineals, menys interessants des del punt de vista industrial, o bé provocaven fàcilment la isomerització dels productes primaris obtinguts<sup>73-75,89</sup>. En certs casos<sup>74,89</sup>, no gensmenys, es pogué dirigir la selectivitat envers els productes ramificats desitjats i minimitzar la isomerització, especialment quan es treballava a conversions baixes.

Un d'aquests casos és el sistema que desenvolupà el grup de Keim<sup>90,91</sup> a principis de la dècada de 1990, que es basa en l'ús de complexos de pal·ladi amb lligands hemilàbils, representats a la **Figura 31**.



**Figura 31.** Sistemes catalítics usats per Keim.

Amb aquests sistemes, en la hidroviniació de l'estirè, va arribar a obtenir fins a un 41% de rendiment en 3-fenil-1-butè, amb una selectivitat d'un 92% cap a aquest darrer producte. Més modernament han sorgit versions dendrímèriques d'aquest tipus de complexos<sup>92,93</sup>.

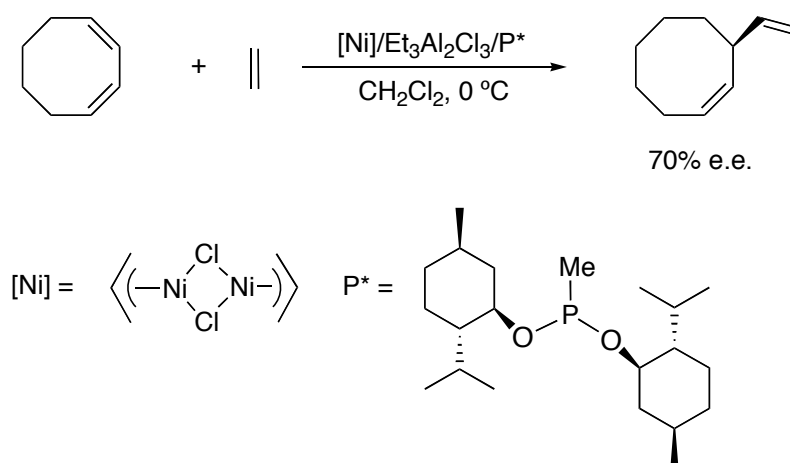
També ha tingut èxit la hidroviniació amb complexos de pal·ladi que contenen fosfines o altres derivats fosforats de caràcter bàsic i impeditos estèricament<sup>47</sup>. En la majoria de casos els lligands que s'han usat han estat *P*-estereogènics i enantiomèricament purs, per tant, llurs característiques seran discutides amb detall a la secció **6.4.2**.

## 6.4. Hidrovinilació estereoselectiva

### 6.4.1. Sistemes basats en complexos de níquel

Tal com passa amb la versió no enantioselectiva, els complexos de níquel han estat els més estudiats en la reacció d'hidrovinilació asimètrica, sobretot en els primers anys. Els segueixen, a molta distància, els complexos de pal·ladi.

L'estudi de la hidrovinilació asimètrica començà a principis de la dècada de 1970, amb el treball pioner del grup de Wilke<sup>79</sup> en la hidrovinilació de l'1,3-ciclooctadiè. Aquest primer exemple es troba representat a l'Equació 8.



**Equació 8.** Primera reacció d'hidrovinilació enantioselectiva.

Aquest exemple té cert interès històric, ja que constitueix el segon exemple més antic existent d'una reacció catalitzada per un metall de transició en què es forma un enllaç carboni-carboni. Només la ciclopropanació de l'estirè amb diazoacetat d'etil, amb un complex quiral de Cu(II), descrita per Nozaki<sup>94</sup> el 1966 és anterior al treball de Wilke.

#### 6.4.1.1. Ús de lligands del tipus (RR)-172

Com s'ha comentat a l'aparat 6.3.1, Wilke usà el lligand (RR)-172 (Figura 30) junt amb el dímer de cloroal·lilníquel i un àcid de Lewis (cloroaluminat) en la reacció d'hidrovinilació. Aquest lligand ha estat amb molt, el millor en termes d'enantioselectivitat, assolint-se rendiments superiors al 90% i excessos enantiomèrics del 95% en la hidrovinilació de l'estirè<sup>84,95</sup>. Només molt recentment ha estat gairebé igualat per lligands més simples.

Esperonat per aquests bons resultats, el mateix grup de Wilke féu diversos esforços encaminats a simplificar la complicada estructura de (RR)-172 i obtenir versions monomèriques

d'aquest lligand<sup>95</sup>. Aquests estudis van posar de manifest que l'activitat catalítica i l'enantioselectivitat depenien fortament de l'estructura del lligand. Petits canvis en aquesta estructura provocaren canvis bruscs en el resultat de la hidroviniació. Es va trobar doncs que el millor lligand d'aquesta família era de fet **(RR)-172**, ja que cap de les seves versions *simplificades* proporcionà millors resultats.

Recentment, Leitner<sup>96,97</sup> ha aplicat el lligand **(RR)-172** a la hidroviniació asimètrica de diversos estirens substituïts a l'anell aromàtic. En la metodologia que ha emprat, però, va introduir-hi dues modificacions que mereixen ésser comentades. En primer lloc va canviar els poc desitjables cloroaluminats per NaBARF. En segon lloc, dugué a terme la reacció en CO<sub>2</sub> supercrític per tal d'evitar els dissolvents clorats i fer el procés més ambientalment net. Amb aquestes condicions i amb només un 0.01% de catalitzador, assolí una conversió total, fins a un 89% de selectivitat envers el 3-fenil-1-butè i un 86% d'e.e.

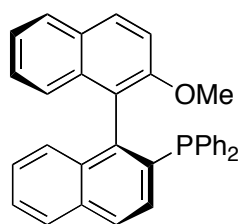
Cal dir, però, que exceptuant aquests treballs de l'equip de Leitner, l'interès en el lligand **(RR)-172** ha estat limitat, a causa de la seva complexitat estructural, que en dificulta la modulació sistemàtica de les propietats.

#### 6.4.1.2. Ús de lligands hemilàbils

Tal com ha estat comentat abans, els lligands bidentats, com ara les difosfines, són totalment inactius en la reacció d'hidroviniació, excepte en el sistema catalític de Monteiro (§ 6.3.1). Aquest fet està d'acord amb el mecanisme de la reacció, com es discutirà a l'aparat 6.5, que mostra la necessitat de disposar d'una posició de coordinació disponible al voltant de l'àtom de níquel en certs passos crítics de la reacció.

L'equip de RajanBabu va tenir la idea d'usar lligands de tipus monofosfina però que incorporessin un grup hemilàbil, amb la intenció de comprovar si aquest grup tenia un efecte beneficiós en la reacció a causa de l'estabilització dels intermedis catiònics, per coordinació interna. A més, en el cas ideal, aquest grup podria ésser fàcilment desplaçat per l'olefina en els passos del cicle catalític on fos necessari. Àdhuc s'esperava que el grup hemilàbil afectés positivament l'estereoselectivitat, ja que produiria una millor diastereoselecció en el pas de coordinació de l'olefina.

Amb la idea de avaluar la validesa d'aquests raonaments, es van fer assajos<sup>86</sup> amb la monofosfina MOP, desenvolupada per Hayashi<sup>98</sup> el 1993 i representada a la **Figura 32**. Es pensà que el grup OMe podria servir de grup hemilàbil.



(S)-MOP

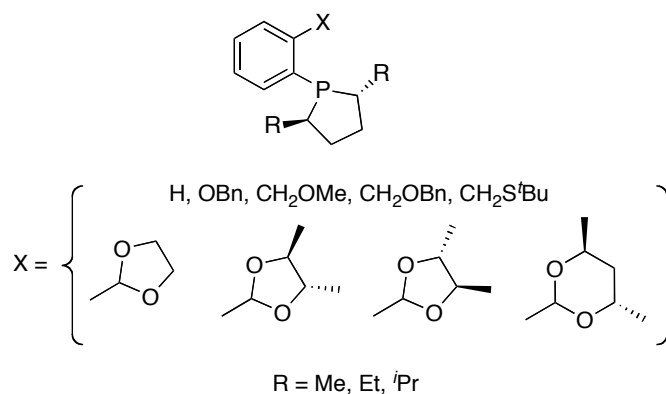
**Figura 32.** Monofosfina MOP.

En dur a terme la reacció d'hidroviniació sota les condicions habituals (dímer de cloral·lilníquel, NaBARF,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) del 2-metoxi-6-vinilnaftalè (MVN) s'assolí una conversió completa, amb total selectivitat envers el producte ramificat i un 62% d'e.e. Cal dir que el producte obtingut és un precursor directe del naproxè (**Figura 27**). Aquest bon resultat féu que es variés sistemàticament el grup en la posició 2' de la fosfina (que en la MOP és el  $-\text{OMe}$ ) per optimitzar el potencial d'aquests tipus de lligands en hidroviniació<sup>99</sup>. Es va trobar que substituir el grup  $-\text{OMe}$  per un grup  $-\text{OBn}$  incrementava l'e.e. fins a un 80% en la hidroviniació del MVN sense gairebé afectar l'activitat del catalitzador. Es va trobar que el grup O-alquil en al posició 2' era clau per obtenir una bona estereoselectivitat, ja que la seva substitució per un grup etil hidroviniava el MVN amb un 3% de rendiment i un 13% d'e.e. únicament.

Una publicació recent de RajanBabu explica amb detall altres exemples, així com també la preparació dels catalitzadors<sup>100</sup>.

Amb aquests resultats, quedava patent la validesa de les idees relatives a l'hemilabilitat i a la importància d'aquestes interaccions secundàries en catàlisi.

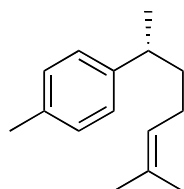
Amb la idea d'explotar aquesta idea, el grup de RajanBabu va desenvolupar una família de monofosfines del tipus 1-aryl-2,5-dioxolà<sup>99</sup>, que es troben representades a la **Figura 33**.

**Figura 33.** Monofosfines de tipus 1-aryl-2,5-dialquilfosfolà desenvolupades per RajanBabu.

La majoria d'aquestes fosfines tenen un grup potencialment hemilàbil a la posició *orto* a l'àtom de fòsfor, gràcies als àtoms d'oxigen del grup acetal cíclic.

En usar aquesta família de lligands en la hidroviniació de l'estirè i derivats, sota les condicions habituals de reacció, es va trobar que eren, en alguns casos, lligands excel·lents pel que fa a activitat i selectivitat. En uns primers assajos es van usar alguns dels lligands de la **Figura 33**, els que no tenien els acetals cíclics, i es va arribar a un excés del 67% en la hidroviniació del 4-isobutilestirè.

Molt recentment, però, s'han assajat els lligands que contenen els acetals cíclics<sup>101</sup>, i s'ha assolit un 91% d'excés enantiomèric a l'hidroviniar el 4-isobutilestirè, precursor de l'ibuprofè. Aquest resultat gairebé iguala els resultats de Wilke amb el lligand (**RR**)-**172**. Cal dir que aquests lligands ja han trobat aplicació pràctica en la síntesi orgànica de productes naturals. Així, molt recentment<sup>102</sup>, ha aparegut una síntesi molt curta i convenient del (*R*)- $\alpha$ -curcumè, un antivíric i antiinflamatori (**Figura 34**). El pas clau d'aquesta síntesi és la hidroviniació regioselectiva i estereoselectiva del 4-metilestirè.

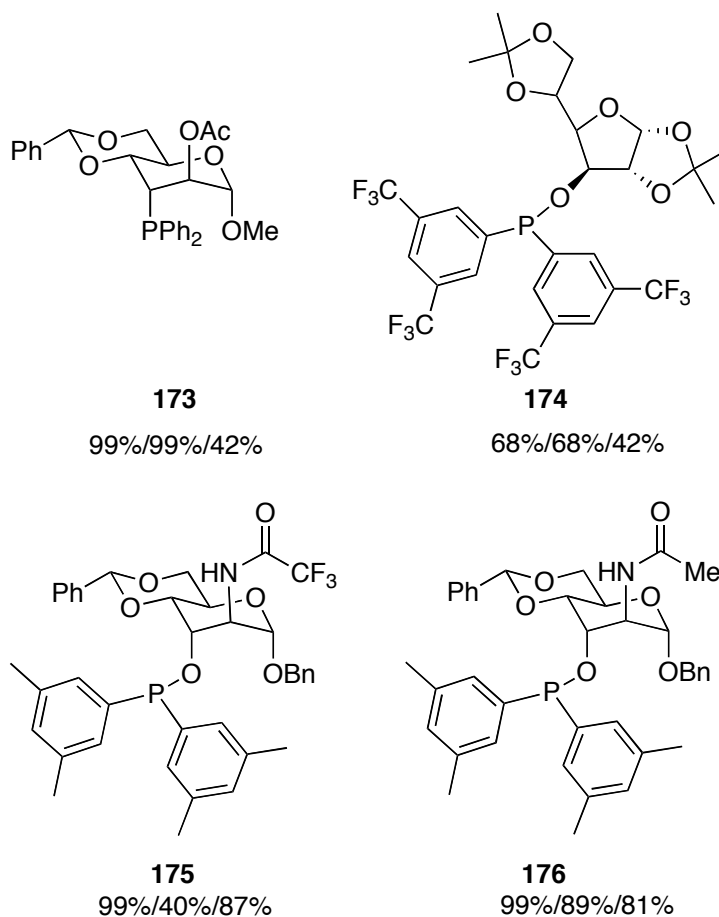


(*R*)- $\alpha$ -curcumè

**Figura 34.** Estructura del (*R*)- $\alpha$ -curcumè.

Es va trobar que en el cas de la fosfina en què  $X = H$ , que no té possibilitat de coordinació hemilàbil, els millors contraions eren aquells que presenten certa capacitat coordinativa, com el  $OTf^-$  o el  $ClO_4^-$ . En canvi, en el cas d'usar els altres lligands els millors resultats s'obtingueren emprant contraions amb capacitat coordinadora gairebé nul·la, com l' $SbF_6^-$  o el  $BARF^-$ .

El grup de RajanBabu també ha desenvolupat altres lligands amb possibilitat de coordinació hemilàbil. Va trobar que alguns diarilfosfinites derivats de sucres eren bons lligands per aquesta reacció<sup>103</sup>. Aquests mateixos lligands s'havien usat ja en altres reaccions catalítiques com ara la hidrogenació, la hidrocianació o l'al·lilació<sup>5</sup>. Alguns d'ells, **173-176**, estan recollits a la **Figura 35**. A sota de cada lligand hi figuren dades obtingudes en la hidroviniació amb estirè sota les condicions habituals a baixa temperatura. El format és conversió/rendiment de 3-fenil-1-butè/e.e. Altra vegada es va trobar que el contraió tenia una gran influència en l'activitat i selectivitat del catalitzador. Els més eficaços per aquest tipus de lligands foren el  $BARF^-$  i l' $SbF_6^-$ .



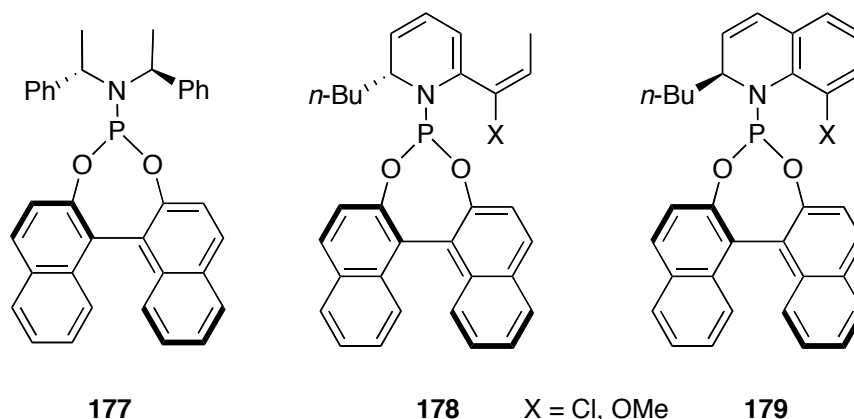
**Figura 35.** Fosfines i fosfinites usats per RajanBabu en la hidroviniació de l'estirè catalitzada per níquel.

L'interès d'aquest tipus de lligands rau en què es poden preparar fàcilment i de forma econòmica a partir de sucres. A més, permeten llur modificació electrònicament i estèrica de forma modular i sistemàtica (en el sucre i en els grups aromàtics de l'àtom de fòsfor), una característica molt desitjable per a un lligand destinat a la catàlisi homogènia. Cal dir que petits canvis en l'estructura del lligand poden provocar profundes modificacions en el seu caràcter catalític; només cal comparar **175** i **176**; el fet de canviar el grup  $\text{CF}_3$  per  $\text{CH}_3$  provoca que el rendiment es dobli. De fet el lligand **176** és un dels millors trobats fins ara per la hidroviniació de certs substrats com el 3-bromoestirè, el 4-bromoestirè o el 4-isobutilestirè.



### 6.4.1.3. Ús de lligands de tipus fosforamidit

Una altra família de lligands que ha mostrat ésser molt activa i estereoselectiva ha estat la desenvolupada pel grup de Leitner<sup>104</sup> i formada per lligands afins als fosforamidits desenvolupats per Feringa<sup>105</sup>. Alguns d'aquests lligands es mostren a la **Figura 36**.



**Figura 36.** Lligands fosforamidits usats en la hidroviniació catalitzada per níquel.

Amb el lligand original de Feringa, el **177**, es va hidroviniar l'estirè amb el dímer de cloroal·lilníquel, NaBARF i a  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  amb un rendiment de 3-fenil-1-butè del 89% i amb un 91% d'e.e. Aquest resultat rivalitza amb l'obtingut amb el lligand (*RR*)-**172**.

Es va trobar que per aconseguir una bona selectivitat i aquests excessos tan elevats era necessari tenir la configuració absoluta òptima tant en l'eix quiral del binaftol com en els carbonis de la part amínica.

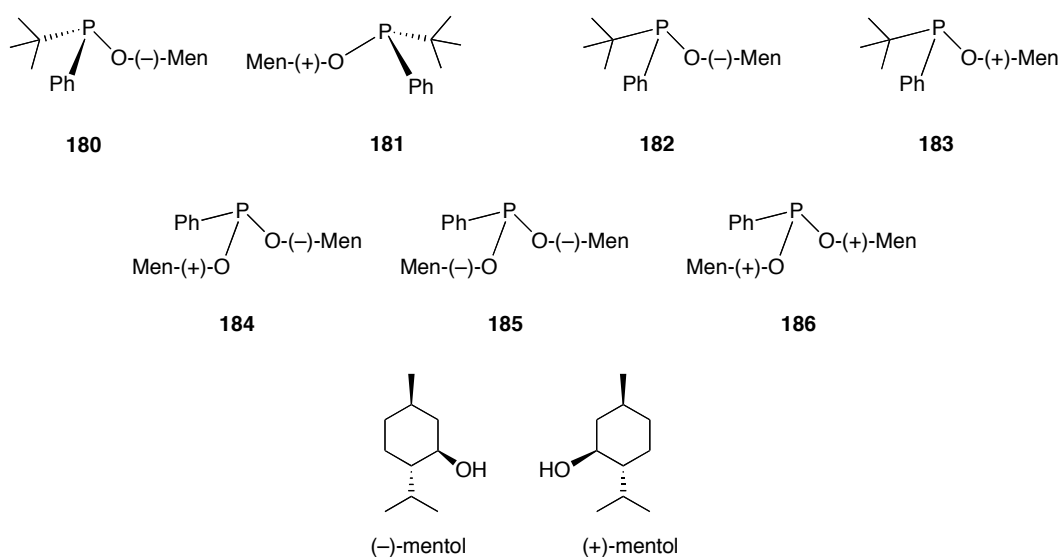
Cal puntualitzar que molt recentment el grup de Leitner<sup>106</sup> ha dut a terme un estudi teòric (DFT, incloent l'efecte del contraió i dels dissolvents) molt exhaustiu de la hidroviniació de l'estirè usant el lligand **177**. Aquest estudi, entre d'altres importants implicacions, conclou que l'espècie catalíticament activa es veu molt afectada per una coordinació hemilàbil d'un dels anells aromàtics de lligand fosforamidit. Aquesta coordinació fa que només una de les orientacions possibles de l'estirè estigui afavorida per interaccionar amb el Ni-H i començar el procés catalític. Així doncs, aquest estudi apunta que els lligands similars a **177** gaudeixen també d'hemilabilitat, encara que no tinguin cap àtom donador a la distància adequada per coordinar-se. Aquesta hemilabilitat explicaria la bona enantioselectivitat que presenten.

És de preveure que amb l'optimització d'aquests lligands s'arribin a millorar encara més aquests resultats.

### 6.4.2. Sistemes basats en complexos de pal·ladi

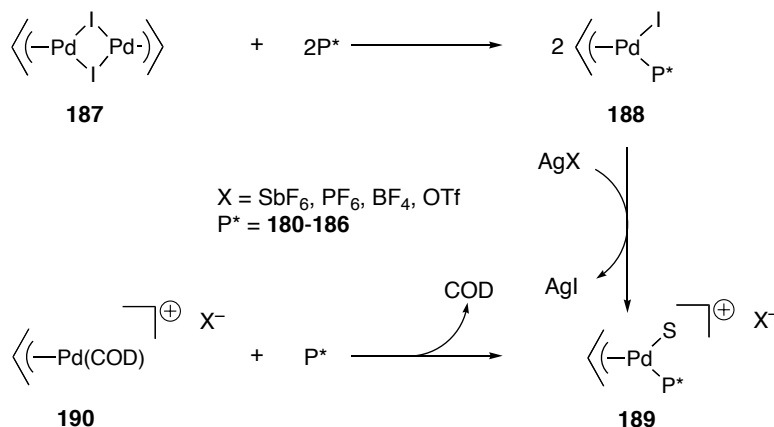
La hidroviniació catalitzada per complexos de pal·ladi ha rebut molta menys atenció per la important isomerització dels productes d'hidroviniació que gairebé sempre té lloc de manera ràpida després de la hidroviniació. Tot i això alguns grups han estat treballant per millorar la selectivitat de la reacció i per evitar la isomerització dels productes.

El primer exemple, explicat detalladament, d'hidroviniació asimètrica utilitzant pal·ladi aparegué el 1998, publicada pel grup de Vogt<sup>56</sup>. En aquest estudi utilitzaren diferents lligands quirals amb àtoms de fòsfor i de carboni estereogènics. Aquests lligands es representen a la **Figura 37**.



**Figura 37.** Fosfinitos i fosfonits preparats pel grup de Vogt.

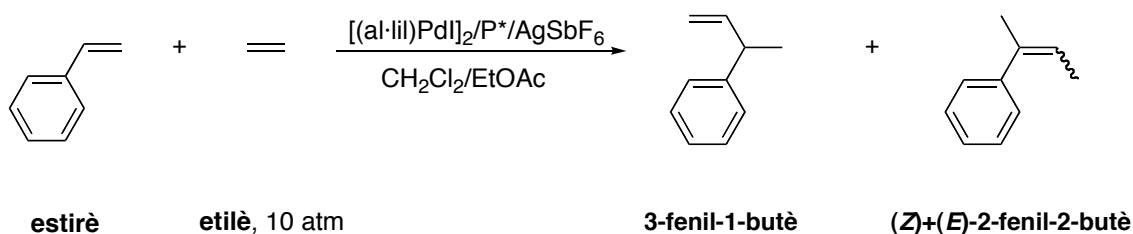
A partir d'aquests lligands fosforats, Vogt preparà el sistema catalíticament actiu a partir de precursors de pal·ladi. El procediment que va seguir queda il·lustrat a l'**Esquema 11**.



**Esquema 11.** Preparació del complex catalíticament actiu.

El precatalitzador és el compost catiònic **189**, que es genera *in situ* mitjançant l'intercanvi de lligands a partir de **190** o bé a partir de **187** per escissió del dímer de pal·ladi i subsegüent extracció del iodur amb una sal d'argent amb el contraió adequat.

Amb els sistemes catalítics de tipus **189**, es va dur a terme la reacció d'hidroviniació de l'estirè amb les condicions que es representen a l'Equació 9.



**Equació 9.** Hidroviniació de l'estirè duta a terme per Vogt.

Vogt va trobar que amb una relació Pd/P = 1 es produïa la precipitació de Pd metàl·lic si no s'afegia acetat d'etil (que és dèbilment coordinant i feia el paper de lligand); si s'usava una relació Pd/P = 2 no hi havia precipitació, però l'activitat catalítica disminuïa considerablement. Si s'afegien altres dissolvents més coordinants, com l'acetonitril, es va trobar que la reacció s'inhibia completament. El mateix resultat s'obtingué a l'assajar lligands bidentats. Aquests resultats són anàlegs a les reaccions catalitzades per complexos de níquel.

Els resultats obtinguts es recullen a la **Taula 17**.

<i>Lligand</i>	<i>X</i>	<i>Conversió</i> <sup>2</sup> %	<i>Rendiment</i> <sup>3</sup> %	<i>Selectivitat</i> <i>3-fenil-1-butè</i> <sup>4</sup>	<i>e.e.</i> %
<b>180</b>	SbF <sub>6</sub>	95	79	94	86 ( <i>S</i> )
<b>180</b>	PF <sub>6</sub>	100	12	25	87 ( <i>S</i> )
<b>180</b>	BF <sub>4</sub>	93	49	95	77 ( <i>S</i> )
<b>180</b>	OTf	23	6	97	0 (–)
<b>181</b>	SbF <sub>6</sub>	100	74	82	83 ( <i>R</i> )
<b>182</b>	SbF <sub>6</sub>	89	70	92	37 ( <i>S</i> )
<b>183</b>	SbF <sub>6</sub>	84	65	93	29 ( <i>R</i> )
<b>184</b> <sup>1</sup>	SbF <sub>6</sub>	74	39	68	– (–)
<b>185</b> <sup>1</sup>	SbF <sub>6</sub>	75	44	62	42 ( <i>R</i> )
<b>186</b> <sup>1</sup>	SbF <sub>6</sub>	49	34	81	38 ( <i>S</i> )

Condicions: T = 0-10 °C, 1h-2h de temps de reacció, 10 bar de pressió d'etilè inicial, P/[Pd] = 1, estirè/[Pd] = 500-1000, 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 ml d'estirè (17.4 mmol), complex **189** com a precursor.

<sup>1</sup>: Dímer **187** com a precursor, 4h de temps de reacció.

<sup>2</sup>: Conversió en base a l'estirè inicial.

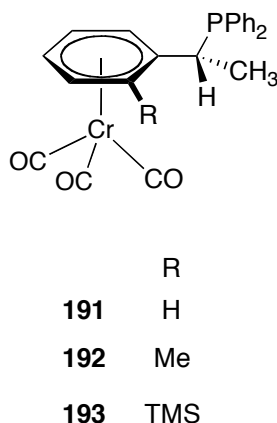
<sup>3</sup>: Rendiment de 3-fenil-1-butè.

<sup>4</sup>: (quantitat 3-fenil-1-butè)/–€odímers.

**Taula 17.** Resultats de la hidroviniació asimètrica de l'estirè obtinguts per Vogt.

Com es pot veure a la taula, es van obtenir bons excessos enantiomèrics en el cas dels lligands homoquirals **180** i **181**, mentre que per als lligands **182** i **183**, s'obtingué el mateix sentit de la inducció asimètrica però amb un e.e. molt menor. Aquests fets demostren la importància de l'estereogeneïtat en l'àtom de fòsfor.

Altres grups han estat treballant amb lligands més bàsics per dur a terme la hidroviniació catalitzada per complexos de pal·ladi. El grup de Salzer<sup>107</sup> ha desenvolupat i usat amb èxit fosfines quirals amb el fragment ( $\eta^6$ -benzè)tricarbonilcrom. Aquest tipus de lligands es representen a la **Figura 38**.



**Figura 38.** Algunes de les fosfines obtingudes per Salzer, que s'han aplicat en la hidroviniació.

Amb aquestes fosfines es va dur a terme la hidroviniació de l'estirè sota unes condicions molt similars a les aplicades per Vogt, usant el tetrafluoroborat com a contraió de la sal d'argent. Els resultats que van obtenir es troben a la **Taula 18**.

<i>Lligand</i>	<i>Temps</i> <i>h</i>	<i>Conversió</i> <sup>1</sup> <i>%</i>	<i>Rendiment</i> <sup>2</sup> <i>%</i>	<i>Selectivitat</i> <i>3-fenil-1-butè</i> <sup>3</sup>	<i>e.e.</i> <i>%</i>
<b>191</b>	2.00	17.8	15.7	99.1	17.8
<b>192</b>	0.50	93.5	75.7	82.2	33.8
<b>193</b>	0.25	67.3	58.7	94.8	78.5
<b>193</b>	0.50	99.9	47.5	48.5	92.0

Condicions: T = 25 °C, 30 atm de pressió d'etilè inicial, estirè/[Pd] = 696, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, complex **189** com a precursor.

<sup>1</sup>: Conversió en base a l'estirè inicial.

<sup>2</sup>: Rendiment de 3-fenil-1-butè.

<sup>3</sup>: (quantitat 3-fenil-1-butè)/—Codímers.

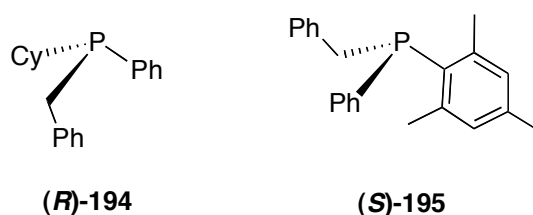
**Taula 18.** Resultats obtinguts per Salzer en la hidroviniació asimètrica de l'estirè.

En tots els casos, s'observà una alta activitat i selectivitat envers els codímers. També es vegé que l'estabilitat del catalitzador, l'activitat, la quimioselectivitat i l'enantioselectivitat augmentaven a l'incrementar-se la mida del grup R en l'anell benzènic. De fet, el lligand **193** és un dels millors que hi ha descrits per la hidroviniació amb pal·ladi. També cal comentar que a l'arribar a conversions elevades té lloc una important isomerització

del 3-fenil-1-butè obtingut. Aquesta isomerització té lloc de tal forma que reacciona preferentment un dels dos enantiòmers, o sigui, té lloc una resolució cinètica que fa augmentar l'e.e. del 3-fenil-1-butè que queda. Això explica l'augment de l'e.e. del 3-fenil-1-butè que s'observa a la taula.

Com a darrers exemples, cal també destacar el treball del grup de Muller<sup>47,48</sup>, a Barcelona, amb l'ús de fosfines quirals, bàsiques, voluminoses i *P*-estereogèniques en la hidroviniació catalitzada per complexos de pal·ladi.

Els lligands que s'han usat es troben representats a la **Figura 39**.



**Figura 39.** Fosfines de Horner usades per la hidroviniació asimètrica amb Pd.

Aquests lligands es van preparar de forma racèmica i posteriorment es van separar mitjançant complexos ciclometal·lats quirals de pal·ladi (capítol II, § 3.2.2).

Alguns resultats obtinguts en la hidroviniació de l'estirè amb aquests lligands es troben agrupats a la **Taula 19**. En tots els casos es va usar el mètode habitual, amb el tetrafluoroborat com a contraió de sal d'argent.

Lligand	Temperatura °C	Temps min	Conversió <sup>1</sup> %	Selectivitat <sup>2</sup> %	TOF <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	e.e. %
<i>rac</i> -194	0	120	13.2	100	62	– (–)
<i>(R)</i> -194	15	30	61.5	98	1290	60 ( <i>S</i> )
<i>(R)</i> -194	25	60	33.2	99	300	45 ( <i>S</i> )
<i>(R)</i> -194 <sup>4</sup>	15	60	100.0	58	100	85 ( <i>S</i> )
<i>rac</i> -195	15	120	49.0	96	235	– (–)
<i>rac</i> -195	25	60	80.0	88	785	– (–)
<i>(S)</i> -195	25	60	61	95	595	40 ( <i>S</i> )

Condicions: 15 bar de pressió d'etilè inicial, estirè/[Pd] = 1000 per l'estirè i 100 pel 2-vinilnaftalè 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, complex del tipus **188**, però amb clorur, com a precursor.

<sup>1</sup>: Conversió en base a l'estirè inicial.

<sup>2</sup>: (quantitat 3-fenil-1-butè)/–€odímers.

<sup>3</sup>: Calculat a partir de la quantitat total d'arilbutens que es formen.

<sup>4</sup>: Hidroviniació del 2-vinilnaftalè.

**Taula 19.** Hidroviniació de l'estirè amb els lligands **194** i **195**.

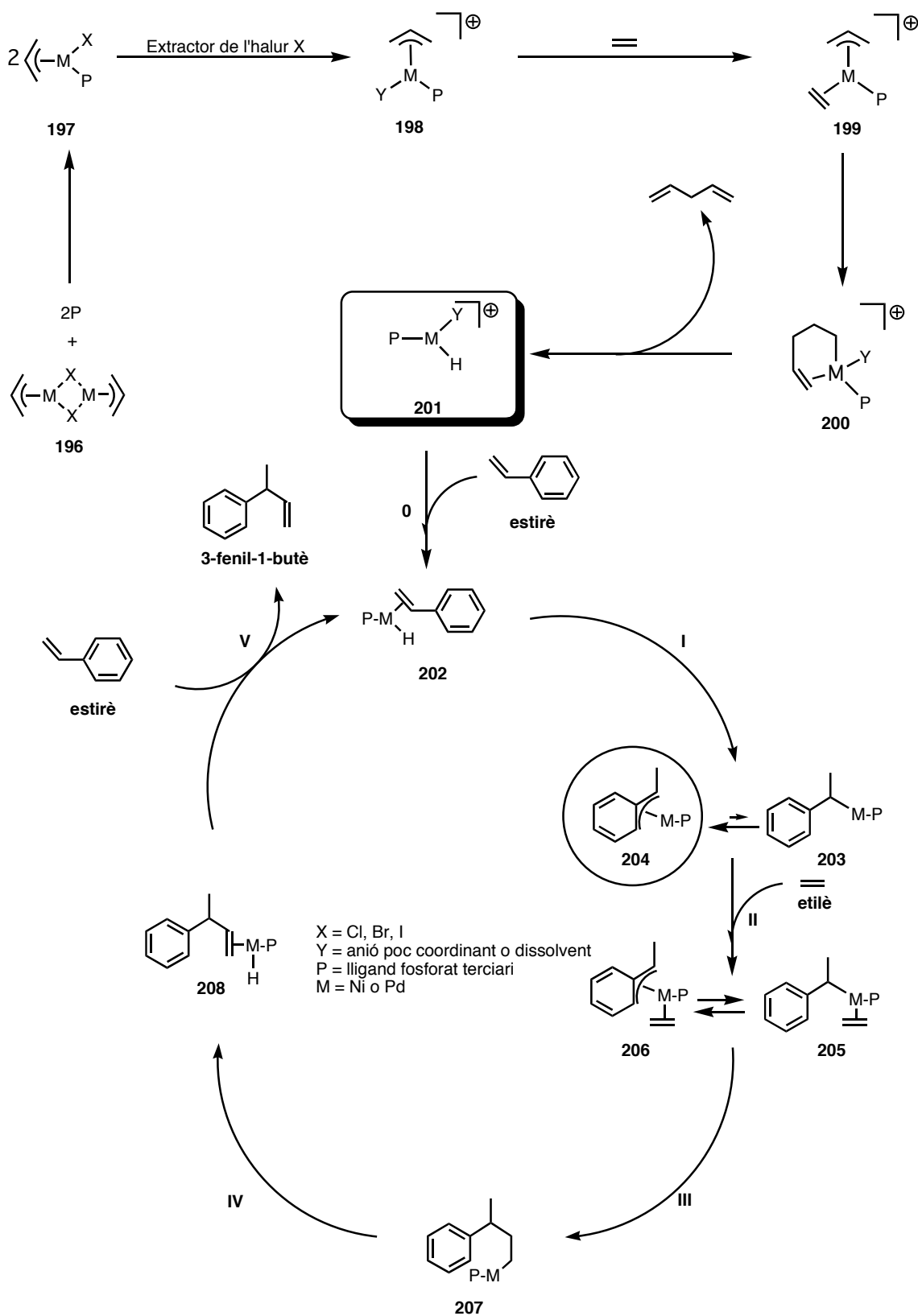
De la taula es desprèn que els resultats obtinguts són bons pel que fa a selectivitat i activitat del catalitzador. L'excés enantiomèric, encara que modest, és significatiu i prometedor

per a futurs desenvolupaments. Cal dir que aquests assajos amb fosfines de Horner constitueixen la base d'un dels objectius que es van plantejar per la present TESI.

Com s'ha vist, són encara pocs els exemples d'hidroviniació amb complexos de pal·ladi, sobretot en la seva versió asimètrica. Les causes d'aquest fet s'han atribuït a la mala regioselectivitat de la hidroviniació amb Pd i a la fàcil isomerització dels 3-aril-1-butens obtinguts. En aquest aspecte, els sistemes amb níquel són, de moment, clarament superiors als de pal·ladi. No obstant això, aquests pocs exemples d'hidroviniació amb pal·ladi són molt prometedors, ja que la reacció es duu a terme a temperatura ambient, sense necessitat d'assolir temperatures tan baixes com requereixen els sistemes de níquel. Aquest fet, cara a la possible aplicació industrial de la hidroviniació, és molt important i justifica un estudi més profund de la reacció d'hidroviniació amb sistemes de pal·ladi.

## 6.5. Aspectes mecànics

Tota la bibliografia existent sobre la reacció d'hidroviniació<sup>62,69-72,108-110</sup> apunta cap a un mecanisme en el qual el veritable catalitzador és un complex catiònic i coordinativament insaturat de níquel o pal·ladi. Aquest intermedi es creu que està estabilitzat per algun lligand poc coordinant, com ara el mateix dissolvent. El mecanisme que hom accepta majoritàriament es troba representat a l'**Esquema 12**.



**Esquema 12.** Mecanisme proposat per la reacció d'hidroviniació de l'estirè.

A partir del dímer de pal·ladi o níquel, **196**, es forma el complex neutre **197**, l'halur del qual és extret normalment per mitjà d'una sal d'argent o un extractor com el BARF, per donar el complex catiónic **198**. Aquest complex està estabilitzat pel dissolvent, el contraió de l'argent o bé l'estirè si es fa l'extracció de l'halur en el medi de reacció. A l'inici de la catàlisi, aquest complex coordina l'etilè per donar l'espècie **199**, que sofreix la inserció de la molècula d'etilè a l'enllaç M-al·lil per donar el complex  $\rightarrow$ **200** que mitjançant un procés de  $\rightarrow$ eliminació forma l'espècie activa, **201**. L'estirè es coordina a aquesta espècie per donar l'espècie **202** (etapa 0). Aquesta coordinació de l'estirè pot dur-se a terme de forma preferent per una de les dues cares enantiotòpiques, si el lligand P és quiral. És aquí, per tant, on es creu que té lloc la discriminació asimètrica. L'addició de l'hidrur (etapa I) proporciona el complex  $\rightarrow$ **203**, que està estabilitzat a través d'una coordinació  $\rightarrow$ 3 formant el complex benzílic encerclat **204**. La coordinació de l'etilè (etapa II) dóna lloc als complexos **205** i **206**, que sofreixen la inserció de l'etilè (etapa III) que estava coordinat per donar el complex  $\rightarrow$ **207**. Finalment, una etapa de  $\rightarrow$ eliminació (etapa IV) genera el complex  $\rightarrow$ **208**, que allibera el producte i coordina una nova molècula d'estirè, regenerant així el catalitzador.

El cicle proposat permet explicar alguns dels fets experimentals que s'han observat en la hidroviniació.

La isomerització del 3-fenil-1-butè, que molt sovint acompanya la hidroviniació es pot explicar gràcies al catalitzador, **201**, que pot addicionar-se al 3-fenil-1-butè i  $\rightarrow$ eliminar successives vegades, afavorint la formació de l'olefina interna, el 2-fenil-2-butè, que és més estable.

La inhibició de la reacció que provoquen els lligands bidentats, com les difosfines, pot també explicar-se per la manca de posicions de coordinació lliures que presentarien intermedis com **201** o **204** si es coordinessin a un lligand bidentat.

Finalment, la pobra reactivitat que presenten els arens deficients en electrons (nitroestirens, vinilpiridines) pot justificar-se per la lentitud que pot presentar, en aquests casos l'addició de l'hidrur (etapa I). En el cas de les vinilpiridines, també poden actuar com a lligand bidentat inhibint així el catalitzador.

El cicle catalític de la hidroviniació també permet fer una reflexió sobre la dificultat del disseny de nous catalitzadors adequats per aquesta reacció. S'ha de tenir en compte que en el medi de reacció hi ha les següents olefines: etilè, estirè, 3-fenil-1-butè i els seus productes d'isomerització. Això fa que en els passos on hi ha coordinació d'olefina (etapes 0, II, V) hi hagi, teòricament, moltes olefines susceptibles de coordinar-se. Les característiques estèriques i electròniques del lligand P han de ser les idònies per tal que en cada pas es coordini l'olefina que pertoca.

Quan l'olefina que es coordina no és la que es descriu en el cicle, hi ha per tant una reacció secundària no desitjada, com ara la dimerització (o oligomerització) de l'estirè o de l'etilè. Aquest gran nombre de reaccions paral·leles possibles fa que petits canvis en el

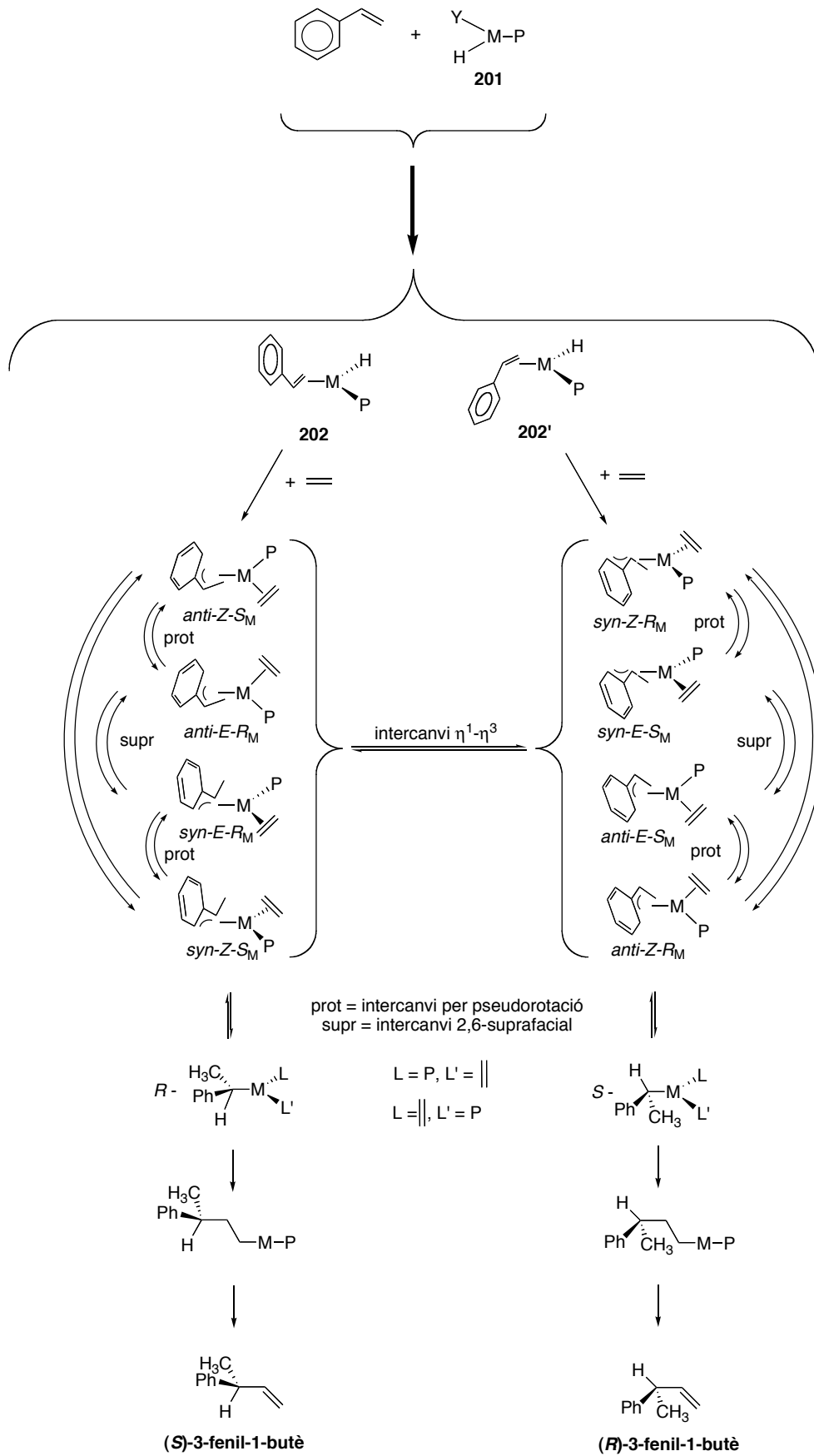


catalitzador tinguin una influència difícil de preveure en el resultat de la catàlisi. A més, altres factors com la temperatura, la pressió d'etilè o bé les concentracions poden ser claus per tal que una determinada reacció estigui o no afavorida. Això fa que el disseny de nous catalitzadors sigui un tema complex.

Tal i com s'ha esmentat abans, l'enantioselectivitat de la reacció d'hidrovinilació es creu que depèn de la capacitat de discriminació entre les dues cares enantiotòpiques de l'estirè, quan aquest es coordina a l'àtom de Pd (etapa **0**, **Esquema 12**). L'etapa **I** del mecanisme de la hidrovinilació no és reversible sota les condicions de reacció; així doncs cal estudiar l'estabilitat configuracional del complex de tipus  $\eta^3$ -benzílic **206** per aclarir com els processos fluxionals que aquest complex presenta poden afectar a la transferència de la informació quiral cap al producte.

Un complex com **206** pot patir tres processos dinàmics. En primer lloc, hi ha el conegut mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  que implica un canvi d'hapticitat  $\eta^3\text{-}\eta^1$ , en segon lloc hi ha el no menys estudiat mecanisme de pseudorotació del grup al·lil. Aquests dos processos fluxionals s'han descrit a l'apartat **3.1**. En el cas de complexos benzílics, però, hi ha també un tercer mecanisme, l'anomenat el mecanisme d'intercanvi 2,6-suprafacial<sup>111,112</sup>. Aquest mecanisme es pot considerar una alternativa natural a l'intermedi  $\eta^2$  del mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$

Tots aquests processos fluxionals, així com també els diferents isòmers que intercanvien vénen donats a l'**Esquema 13**.



Esquema 13. Processos fluxionals que afecten al compost 206.

En aquest esquema es representen els 8 isòmers que pot presentar el complex **206**, segons la posició del grup metil del grup benzil respecte l'enllaç C-C central del grup al·lil (*syn/anti*), la posició del grup benzil respecte la fosfina (*Z/E*) i la configuració absoluta de l'àtom metàl·lic (*R/S*).

Com es veu a l'esquema, però, només el mecanisme  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$  complet pot intercanviar els isòmers de manera tal que s'inverteix la configuració absoluta del 3-fenil-1-butè final.

No està clar quina és la posició més estable del fragment benzílic: el grup metil en posició *syn* o en posició *anti*. En les estructures cristal·lines de complexos similars de pal·ladi, que es descriuen a la bibliografia, el metil del grup benzil presenta disposició *syn* per als lligands *tol*-BINAP<sup>113</sup> i 2,2'-bipiridil<sup>114</sup> i disposició *anti* quan el lligand és la 1,10-fenantrolina<sup>115</sup>. Per a complexos anàlegs de platí, el metil presenta sempre disposició *anti* en els complexos que es troben descrits<sup>116</sup>.

## 6.6. Conclusions

La reacció d'hidrovinilació compleix perfectament els criteris "d'economia atòmica", car formalment *esberla* l'etilè i introdueix les seves parts, un grup vinil i un àtom d'hidrogen, netament en un doble enllaç. En certs casos, produeix un centre estereogènic la configuració absoluta del qual es pot controlar. És per això que la reacció d'hidrovinilació té un potencial sintètic similar a d'altres més conegudes, com ara la hidrogenació o la hidroformilació. Com s'ha vist en aquest apartat però la hidrovinilació ha estat molt menys estudiada, en part a causa de la dificultat intrínseca que hom ha trobat en cercar catalitzadors efectius per la reacció. Especialment poc explotat ha estat el camp de la hidrovinilació asimètrica, i menys amb sistemes de pal·ladi, malgrat que la reacció té lloc a temperatura ambient, cosa que la fa molt interessant industrialment.

En els darrers anys però hi ha hagut un reviscolament de l'activitat entorn d'aquesta reacció, que ha començat a donar lligands modulars les propietats dels quals poden ser variades sistemàticament. És per tant d'esperar que aquest esforç doni els seus fruits en forma de nous catalitzadors més eficaços.

## 7. Hidrovinilació de l'estirè i derivats amb complexos neutres de Pd de tipus I

### 7.1. Introducció

Tal com s'ha descrit a la secció 6.4.2, alguns complexos neutres de pal·ladi del tipus  $[\text{PdCl}(\rightarrow^3\text{-al}\cdot\text{lil})\text{P}]$  són precatalitzadors regioselectius i moderadament estereoselectius per la reacció d'hidrovinilació de l'estirè, un cop extret el clorur mitjançant una sal de plata o un extractor d'halur com el BARF.

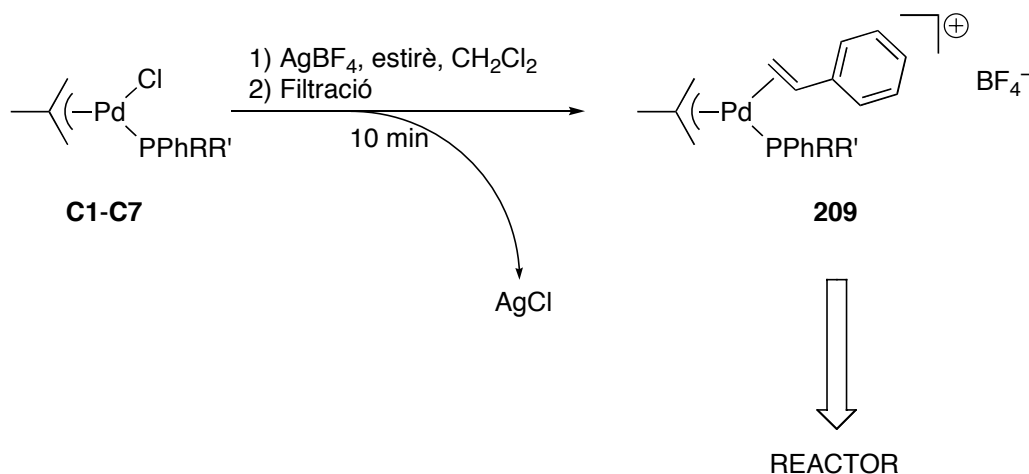
Es comptava ja amb certa experiència prèvia<sup>47,48</sup> amb aquest tipus de sistemes, adquirida amb les dues fosfines *P*-estereogèniques de la **Figura 39**. Aprofitant aquesta experiència, es va pensar en l'aplicació la mateixa metodologia amb els complexos neutres de Pd de tipus **I** que s'han vist més amunt, per així investigar la utilitat d'un nombre més gran de fosfines *P*-estereogèniques en la reacció d'hidrovinilació. Es considerarà que l'anàlisi dels resultats obtinguts permetria identificar tendències i basant-se en això àdhuc emprendre el disseny racional de lligands més efectius en aquesta reacció.

Els següents apartats descriuen i intenten justificar els resultats que s'han obtingut amb aquest tipus de complexos així com també alguns assajos efectuats amb estirè deuterat amb la intenció d'estudiar algunes etapes del mecanisme de la reacció d'hidrovinilació.

### 7.2. Hidrovinilació de l'estirè

Per dur a terme la hidrovinilació de l'estirè amb els complexos de tipus **I**, s'usà la metodologia que ja havia donat bons resultats i que es troba descrita en treballs previs del grup<sup>47,48</sup>.

Aquesta metodologia, il·lustrada a l'**Esquema 14**, compregué la preparació, *in situ*, dels complexos catiónics derivats dels neutres (**209**), per extracció del clorur mitjançant tetrafluoroborat d'argent. Aquesta reacció es dugué a terme en presència de l'estirè, que estabilitza per coordinació el complex catiónic format.



**Esquema 14.** Preparació dels precatalitzadors catiónics **209**.

Aquesta solució de **209** s'introduí llavors immediatament dins del reactor, amb el termostat a la temperatura desitjada, i es pressuritzà amb etilè a 15 bar. Quan la pressió s'estabilitzà, es començà a comptar el temps. Un cop transcorregut el temps adequat, habitualment una hora, s'obrí el reactor lentament i s'hidrolitzà la mescla del reactor amb una dissolució de clorur d'amoni. La fase orgànica s'analitzà llavors per cromatografia de gasos amb columna aquiral i quiral per analitzar la conversió i l'enantioselectivitat de la reacció.

Els resultats que s'han obtingut es troben recollits a la **Taula 20**.

<i>Entrada</i>	<i>Complex</i>	<i>PPhRR'</i> <i>R, R'</i>	<i>Conversió</i> <sup>1</sup> %	<i>Codímers</i> %	<i>Selectivitat</i> <sup>2</sup>	<i>TOF</i> <sup>3</sup> <i>h</i> <sup>-1</sup>	<i>e.e.</i> <sup>4</sup> %	<i>Isòmers</i> <sup>5</sup> <i>Tipus I</i>	<i>Isòmers</i> <sup>6</sup> <i>Tipus II</i>
1	<b>C1</b>	1-naftil, Me	28.5	24.0	96.3	240	→0 (-)	53/47	41/34
2 <sup>7</sup>	<b>C2</b>	1-naftil, <i>i</i> Pr	99.9	93.0	10.2	> 2800	- (-)	50/50	50/43
3 <sup>8</sup>	<b>C2</b>	1-naftil, <i>i</i> Pr	94.0	92.0	80.5	2780	22 (S)	50/50	50/43
4	<b>C3</b>	9-fenantril, Me	25.0	22.5	94.4	225	20 (S)	53/47	-
5	<b>C4</b>	2-bifenil, Me	10.5	10.0	97.2	100	23 (S)	60/40	-
6	<b>C5</b>	2-bifenil, <i>i</i> Pr	16.1	16.0	98.9	160	40 (S)	63/37	43/39
7 <sup>9</sup>	<b>C5</b>	2-bifenil, <i>i</i> Pr	59.0	58.8	96.2	120	40 (S)	63/37	43/39
8 <sup>10</sup>	<b>C5</b>	2-bifenil, <i>i</i> Pr	98.8	98.6	70.6	125	38 (S)	63/37	43/39
9	<b>C6</b>	2-bifenil, OMe	18.1	17.7	95.9	178	15 (R)	50/50	-
10	<b>C7</b>	2-bifenil, CH <sub>2</sub> SiPh <sub>3</sub>	8.0	7.8	98.6	77	48 (S)	60/40	75/25

Resultats obtinguts a partir de 3 duplicats com a mínim. Condicions: 15 bar de pressió d'etilè inicial, estirè/[Pd] = 1000, T = 25 °C, t = 1 h, 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>: Conversió basada en la quantitat d'estirè inicial.

<sup>2</sup>: (quantitat 3-fenil-1-butè)/-Codímers.

<sup>3</sup>: Calculat a partir de la quantitat total d'arilbutens que es formen.

<sup>4</sup>: La configuració absoluta s'ha determinat per polarimetria.

<sup>5</sup>: Relació entre els dos isòmers en els complexos de tipus **I**, *vid.* § 3.2.

<sup>6</sup>: Relació entre els dos isòmers majoritaris en els complexos de tipus **II**, *vid.* § 3.3.

<sup>7</sup>: t = 20 min.

<sup>8</sup>: t = 20 min, T = 15 °C.

<sup>9</sup>: t = 5h.

<sup>10</sup>: t = 8h.

**Taula 20.** Resultats de la hidroviniació de l'estirè amb els complexos de tipus **I**.

En concordància amb els resultats obtinguts prèviament amb els lligands de la **Figura 39**, es va trobar que els complexos de tipus **I** presentaven una bona reproducibilitat i una selectivitat excel·lent envers el 3-fenil-1-butè si no s'arribava a conversions gaire altes. També cal dir que es va intentar la hidroviniació de l'estirè amb un complex catiònic del tipus *bis*(fosfina), anàleg a **C3**, sense obtenir-se cap mena d'activitat. Aquest fet està d'acord amb treballs previs del grup<sup>47,48</sup> i la resta de la bibliografia<sup>5</sup>.

Abans de discutir les dades presentades a la taula, cal fer una consideració sobre el complex **C2**.

Una primera ullada a la taula evidencia que el complex **C2**, amb la fosfina (*R*)-PPh(1-naftil)(<sup>i</sup>Pr), es comporta d'una manera molt diferent a la resta (entrades 2 i 3). És extremadament actiu en la reacció d'hidroviniació, de manera que cal abaixar la temperatura i el temps de reacció per poder-ne avaluar el TOF i l'e.e. del 3-fenil-1-butè. Com que produeix la reacció d'hidroviniació tan ràpid, quan ha consumit tot l'estirè comença a isomeritzar el 3-fenil-1-butè produït, fet que explica la baixa selectivitat que presenta. Aquest comportament de **C2** és del tot inesperat, ja que aquest complex no presenta cap peculiaritat especial en relació amb els altres, almenys pel que fa a les dades espectroscòpiques presentades a la secció 3.2.2. En absència de dades estructurals, doncs, és difícil justificar el resultat obtingut i per això no es discutirà en la comparació de dades.

Pel que fa a la resta d'entrades, la taula permet fer diversos comentaris i comparacions entre els diferents complexos quant a l'activitat, regioselectivitat i enantioselectivitat.

L'activitat dels complexos és en general moderada o baixa, ja que a temps de reacció d'una hora s'assoleixen conversions del 30% com a màxim. Les activitats més elevades corresponen als complexos amb el grup 1-naftil i 9-fenantril (entrades 1 i 4 respectivament), seguits dels complexos amb el grup 2-bifenil (entrades 6-12). Dins d'aquest darrer grup, destaca la baixa activitat del complex **C7** (entrada 10), a causa de la presència en aquest darrer complex de la fosfina amb el grup molt voluminós CH<sub>2</sub>SiPh<sub>3</sub>. La gradació observada en l'activitat dels catalitzadors pot ésser explicada en termes d'impediment estèric: quant més voluminosa és la fosfina, menys actiu és el catalitzador que se'n deriva. Prova d'això és que l'ordre creixent d'activitats dels catalitzadors segueix, aproximadament, l'ordre decreixent d'impediment estèric dels fosfina-borans, descrit al capítol II (§ 9.7.4.4).

Pel que fa a la selectivitat envers el 3-fenil-1-butè, tots els complexos la presenten excel·lent a no ser que s'arribi a conversions pròximes al 100% (entrada 8). Àdhuc en aquest darrer cas però, el catalitzador roman actiu (entrades 7-8) com evidencia el valor gairebé constant del TOF.

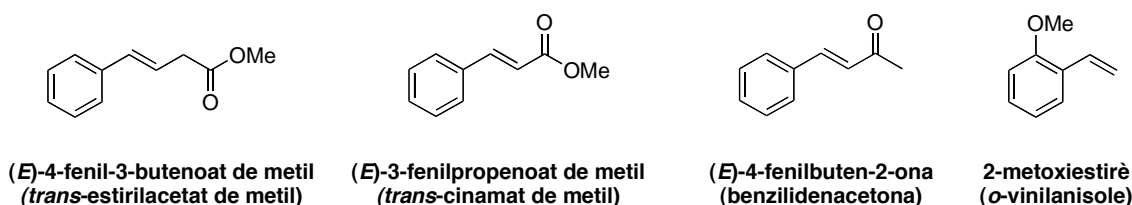
Pel que fa a l'enantioselectivitat, en general és moderada o baixa i en principi es deu només a pura interacció estèrica, ja que hom no espera interaccions secundàries amb el tipus de lligands que s'han utilitzat. Les fosfines amb el grup 2-bifenil són les que forneixen els complexos més enantioselectius i dins d'aquest grup, l'enantioselectivitat augmenta amb la mida de la fosfina (entrades 5, 6, 10). El complex **C6**, amb un lligand de tipus fosfinit, és poc enantioselectiu malgrat tenir un grup 2-bifenil (entrada 9). Cal dir però que en aquest cas l'enantíomer majoritari del 3-fenil-1-butè que s'obté presenta una configuració absoluta *R*, mentre que en tots els altres casos és *S*.

En la comparació de les enantioselectivitats obtingudes amb les relacions isomèriques en solució dels complexos de tipus **I** o bé de tipus **II**, deduïdes per RMN, hom no hi troba cap relació simple. Les relacions isomèriques en solució informen amb precisió del poder de discriminació entre els dos isòmers de la fosfina a la unitat Pd-al·lil-fosfina, però sembla ser que això no es correlaciona directament amb l'enantioselectivitat que s'obté. Sembla clar,

conseqüentment, que caldria dur a terme un estudi de distribució isomèrica en els complexos  $\rightarrow$ -3-metilbenzil (complexos de tipus **204**, **Esquema 12**) per aclarir l'origen de l'enantioselectivitat.

### 7.3. Hidrovinilació de derivats de l'estirè

Els lligands fosfina o fosfinit que s'han usat en aquest TREBALL en la hidrovinilació no presenten, en principi, possibilitat d'hemilabilitat. És per això que es va pensar en hidrovinilar derivats de l'estirè que presentessin àtoms d'oxigen ben situats per coordinar-se per explorar si aquesta hemilabilitat del substrat tenia algun efecte en la reacció d'hidrovinilació. Així doncs, es va intentar la hidrovinilació dels substrats que es presenten a la **Figura 40**.



**Figura 40.** Estirens amb grups potencialment hemilàbils.

Els quatre substrats són comercials, excepte el *trans*-estirilacetat de metil, que es va preparar per esterificació de l'àcid *trans*-estirilacètic amb MeOH en presència de HCl·Et<sub>2</sub>O com a catalitzador.

Els resultats obtinguts en la hidrovinilació amb el precursor **C5** es recullen a la **Taula 21**.

<i>Substrat</i>	<i>Resultat</i>
<i>trans</i> -estirilacetat de metil	< 5% de conversió
<i>trans</i> -cinamat de metil	< 5% de conversió
benzilidenacetona	→0% conversió
2-metoxiestirè <sup>1</sup>	46% conversió, 95.3% selectivitat, TOF = 74 h <sup>-1</sup> , 45% e.e.

<sup>1</sup>: T = 25 °C, t = 2h, 2-metoxiestirè/[Pd] = 100, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Taula 21.** Resultats de la hidrovinilació dels substrats de la **Figura 40**.

Les dades de la taula mostren que només el 2-metoxiestirè es mostra actiu en la hidrovinilació. Aquest fet està d'acord amb la bibliografia<sup>5,100</sup>, que mostra que és molt difícil la hidrovinilació d'estirens substituïts en el grup vinil.

La hidrovinilació del 2-metoxiestirè, malgrat produir-se, és considerablement més lenta que la de l'estirè (**Taula 20**), fet que pot explicar-se per l'impediment estèric que implica el substituent OMe en *orto*. El resultat d'aquest assaig no difereix gaire de l'assaig amb l'estirè



sense substituir; per tant la coordinació hemilàbil de l'àtom d'oxigen, si es produeix, no afecta ni la selectivitat ni l'enantioselectivitat de la reacció amb els sistemes estudiats.

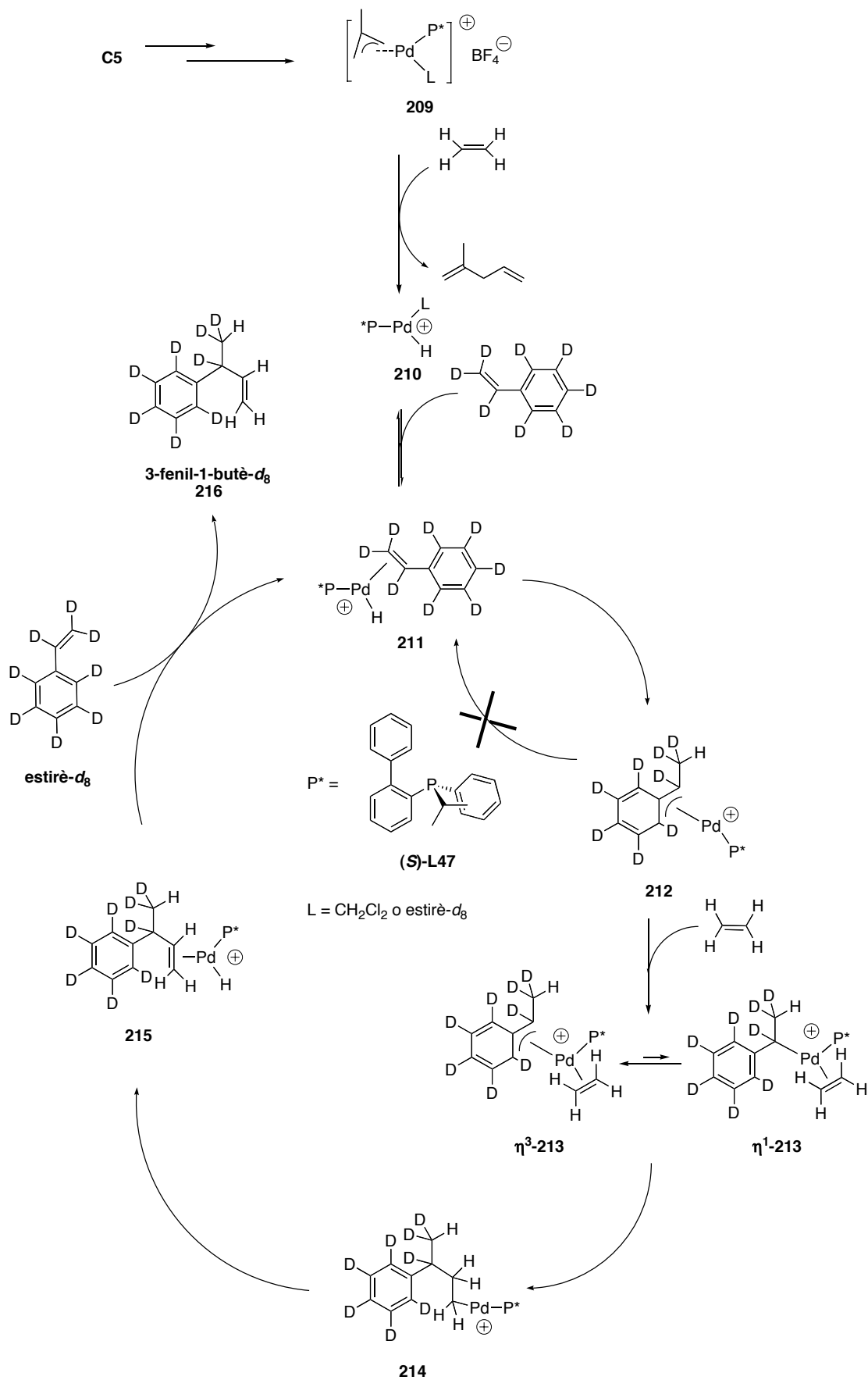
#### 7.4. Hidrovinilació de l'estirè perdeuterat

Amb la intenció d'investigar el mecanisme de la reacció d'hidrovinilació, es van dur a terme experiments amb estirè perdeuterat (estirè- $d_8$ ). En tots els casos es va utilitzar el precatalitzador **C5**, que era el més estereoselectiu a més de ser també molt regioselectiu cap al 3-fenil-1-butè.

En un primer experiment, es va dur a terme la reacció d'hidrovinilació a conversió baixa, per tal d'evitar la isomerització del 3-fenil-1-butè produït.

Quan es va analitzar el cru obtingut (per RMN i espectrometria de masses), es va veure que contenia únicament un sol isòmer del 3-fenil-1-butè parcialment deuterat, cosa que mostrava una addició completament neta de l'etilè sobre el el doble enllaç de l'estirè.

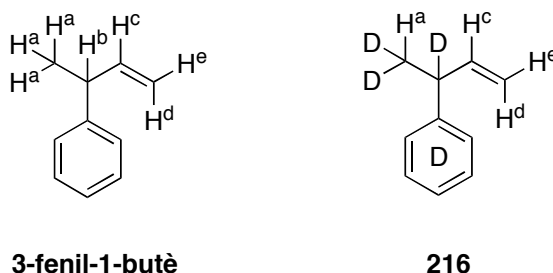
Aquest resultat es pot explicar amb el mecanisme de la reacció, esquematitzat per a l'estirè- $d_8$  a l'**Esquema 15**.



Esquema 15. Mecanisme per a la hidroviniació de l'estirè- $d_8$  amb el complex C5.

El fet de detectar només l'isotopòmer del 3-fenil-1-butè representat a l'esquema (**216**), implica que no té lloc l'intercanvi de deuteri provinent d'un equilibri d'inserció/→eliminació entre **211** i **212**. Així doncs sembla ser que la inserció de l'estirè no és reversible sota les condicions de reacció. Això també suggereix que la subseqüent inserció de l'etilè (pas **212** → **213**) és molt més ràpida que la →eliminació que regeneraria **211**.

La caracterització del 3-fenil-1-butè sense deutar i de **216** ve donada a la **Taula 22**.



àtom	<i>3-fenil-1-butè</i> <sup>1</sup> —(ppm)	<i>216</i> <sup>1</sup> —(ppm)
H <sup>a</sup>	1.36 ( <i>d</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>ab</sub> = 7.0)	1.34 ( <i>sa</i> )
H <sup>b</sup>	3.47 ( <i>m</i> )	—
H <sup>c</sup>	6.01 ( <i>m</i> )	6.02 ( <i>ddt</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>cd</sub> = 15.7, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>ce</sub> = 11.7, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>DH</sub> = 0.9)
H <sup>d</sup>	5.05 ( <i>dd</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>cd</sub> = 17.0, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>de</sub> = 1.4)	5.04 ( <i>dd</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>cd</sub> = 15.7, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>de</sub> = 1.6)
H <sup>e</sup>	5.03 ( <i>dd</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>ce</sub> = 10.5, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>de</sub> = 1.4)	5.02 ( <i>dd</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>ce</sub> = 11.7, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>de</sub> = 1.6)

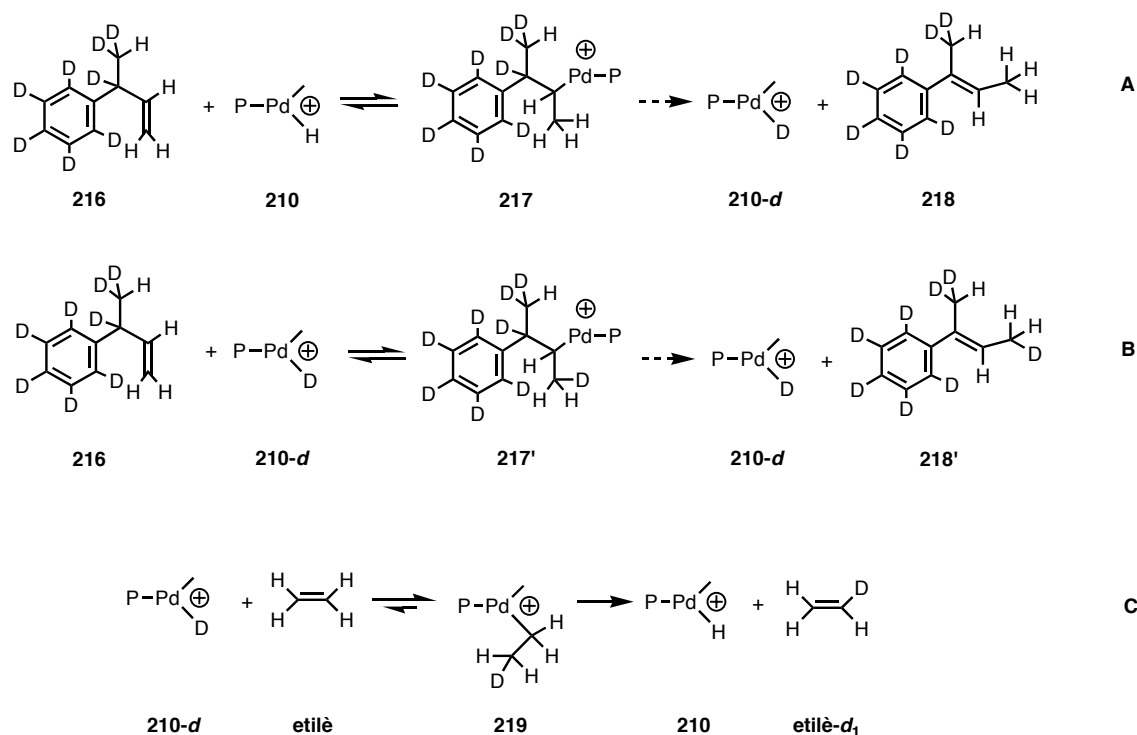
<sup>1</sup>: Espectres duts a terme a 250.1 MHz i a 298 K en CDCl<sub>3</sub>. La multiplicitat i les constants d'acoblament (en Hertz) s'expressen entre parèntesis.

**Taula 22.** Dades d'RMN de <sup>1</sup>H per al 3-fenil-1-butè i **216**.

En comparar els espectres d'RMN de <sup>1</sup>H per als dos productes, s'observa la desaparició del senyal d'H<sup>b</sup> i la disminució de la intensitat del grup metil, que en **216** només té un àtom d'H, que apareix com a singlet ample. També s'observa una simplificació del senyal de H<sup>c</sup>, a causa de la desaparició de H<sup>b</sup>. Òbviament, també s'observa la desaparició de qualsevol senyal aromàtic en **216**.

Es va dur a terme també la hidroviniació de l'estirè perdeutat fins a conversió total, per tal de provocar la isomerització del 3-fenil-1-butè i esbrinar a quines olefines internes donava lloc.

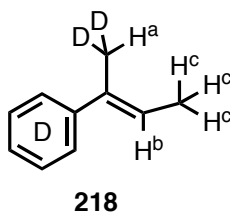
En dur a terme l'anàlisi del cru obtingut després de la total isomerització de **216**, s'observà que estava format, únicament, per l'(*E*)-2-fenil-2-butè i que aquest solament estava present en forma de l'isotopòmer **218** (vid. **Esquema 16**, equació **A**).



**Esquema 16.** Isomerització de **216** i regeneració de **210**.

La formació de **218** implica que el catalitzador es deutera generant l'espècie **210-d**. Aquesta espècie, a l'isomeritzar una altra molècula de **216**, hauria de formar el compost **218'** (reacció **B**). La no-observació d'aquest compost indica que **210-d** sofreix intercanvi D-H amb l'etilè, regenerant **210** lliure de deuteri. Cal assumir doncs que la velocitat de l'intercanvi D-H proposat a la reacció **C** és major que la isomerització de **216** esquematitzat a la reacció **A**. Aquest fet ha estat descrit per Ozaki *et al.*, que van observar un ràpid intercanvi de deuteri entre etilè i etilè perdeuterat quan estudiaven la hidroviniació amb complexos de níquel<sup>69,70,110</sup>.

Les dades d'RMN de  $^1\text{H}$  per al compost **218** es troben recollides a la **Taula 23**.



<i>àtom</i>	<i>218</i> <sup>1</sup> - <i>(ppm)</i>
H <sup>a</sup>	2.01 ( <i>m</i> )
H <sup>b</sup>	5.88 ( <i>dq</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>bc</sub> = 6.8, <sup>4</sup> <i>J</i> <sub>ab</sub> = 1.3)
H <sup>c</sup>	1.81 ( <i>dd</i> , <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>bc</sub> = 6.8, <sup>5</sup> <i>J</i> <sub>ac</sub> = 1.0)

<sup>1</sup>: Espectre dut a terme a 250.1 MHz i a 298 K en CDCl<sub>3</sub>. La multiplicitat i les constants d'acoblament (en Hertz) s'expressen entre parèntesis.

**Taula 23.** Dades d'RMN de  $^1\text{H}$  per a **218**.

Amb aquests experiments amb l'estirè deuterat, es va cloure l'estudi de la reacció d'hidrovinilació d'estirè i derivats amb els complexos neutres de Pd(II).

## 8. Bibliografia

- (1) Trost, B. M.; Verhoeven, T. R. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vol. 8, p 799.
- (2) Godleski, S. A. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Semmelhack, M. F., Eds.; Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 4, p 585.
- (3) Hüttel, R. *Synthesis* **1970**, 225.
- (4) Tsuji, J. *Tetrahedron* **1986**, 42, 4361-4401.
- (5) RajanBabu, T. V. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2845-2860.
- (6) Trost, B. M.; van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395-422.
- (7) Powell, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1839-1851.
- (8) Robinson, S. D.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 367-370.
- (9) Lupin, M. S.; Powell, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1410-1411.
- (10) Auburn, P. R.; Mackenzie, P. B.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033-2046.
- (11) Akermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S. *Organometallics* **1987**, 6, 620-628.
- (12) Oberhansli, W. E.; Dahl, L. F. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 43-54.
- (13) Mason, R.; Wheeler, A. G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2543-2549.
- (14) Mason, R.; Wheeler, A. G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2549-2554.
- (15) Davies, G. R.; Mais, R. H. B.; O'Brien, S.; Owston, P. G. *Chem. Commun.* **1967**, 1151-1152.
- (16) Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, A. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585-1588.
- (17) Matt, P. M.; Lloyd-Jones, G. C.; Minidis, A. B. E.; Pfaltz, A.; Macko, L.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Rüeegger, H.; Pregosin, P. S. *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 265-284.
- (18) Fong, C. W.; Kitching, W. *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 477.
- (19) Faller, J. W.; Thomsen, M. E.; Mattina, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2642-2653.
- (20) Sprinz, J.; Kiefer, M.; Helmchen, G.; Reggelin, M.; Huttner, G.; Walter, O.; Zsolnai, L. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523-1526.
- (21) Hayashi, T.; Kawatsura, M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1681-1687.
- (22) Lloyd-Jones, G. C.; Stephen, S. C.; Murray, M.; Butts, C. P.; Vyskocil, S.; Kocovsky, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4348-4357.
- (23) Faller, J. W.; Sarantopoulos, N. *Organometallics* **2004**, 23, 2008-2014.
- (24) Faller, J. W.; Stokes-Huby, H. L.; Albrizzio, M. A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3031-3042.

- (25) Akermark, B.; Vitagliano, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 1275-1283.
- (26) Corrandini, P.; Maglio, G.; Musco, A.; Paiaro, G. *Chem. Commun.* **1966**, 618-619.
- (27) Bosnich, B.; Mackenzie, P. B. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 189-195.
- (28) Tatsumi, K.; Hoffman, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857-1867.
- (29) Albinati, A.; Kunz, R. W.; Ammann, C.; Pregosin, P. S. *Organometallics* **1991**, *10*, 1800-1806.
- (30) Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. L., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1971; Vol. 14, p 1.
- (31) Gogoll, A.; Örnebro, J.; Grennberg, H.; Bäckvall, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3631-3632.
- (32) Hansson, S.; Norrby, P.; Sjögren, M.; Akermark, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 4940-4948.
- (33) Burckhardt, U.; Baumann, M.; Trabesinger, G.; Gramlich, V.; Togni, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5252-5259.
- (34) Burckhardt, U.; Baumann, M.; Togni, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155-159.
- (35) Brown, J. M.; Hulmes, D. I.; Guiri, P. J. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493-4503.
- (36) Vrieze, K.; Maclean, C.; Cossee, P.; Hilbers, C. *Rec. Trav. Pays Bas.* **1966**, *85*, 1077.
- (37) Powell, J.; Robinson, S. D.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 78.
- (38) Vrieze, K.; Cossee, P.; Praat, A. P.; Hilbers, C. W. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 353-375.
- (39) Pregosin, P. S.; Salzmann, R.; Togni, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 842.
- (40) Cotton, F. A.; Faller, J. W.; Musco, A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 179-182.
- (41) Adams, D. M.; Squire, A. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1808-1813.
- (42) Andrews, D. C.; Davidson, G. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 383-393.
- (43) Fritz, H. P. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1217-1224.
- (44) Maitlis, P. M.; Espinet, P.; Russell, M. J. H. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vol. 6, p 411.
- (45) Elguero, J.; Fruchier, A.; de la Hoz, A.; Jalón, F.; Manzano, B.; Otero, A.; Gómez de la Torre, F. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 589-594.
- (46) Crociani, B.; Antonaroli, S.; Paci, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 384-391.
- (47) Albert, J.; Cadena, J. M.; Granell, J. R.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Panyella, D.; Puerta, C.; Sañudo, C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3511-3518.
- (48) Albert, J.; Bosque, R.; Magali Cadena, J.; Delgado, S.; Granell, J. R.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Font Bardia, M.; Solans, X. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2279-2287.

- (49) Pregosin, P. S.; Trabesinger, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 727-734.
- (50) Ankersmit, H. A.; Løken, B.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vrieze, K.; van Koten, G. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, 252, 141-155.
- (51) Breutel, C.; Pregosin, P. S.; Salzmann, R.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4067-4068.
- (52) Pregosin, P. S.; Salzmann, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 35-68.
- (53) Fernández-Galán, R.; Manzano, B. R.; Otero, A.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2309-2312.
- (54) Faller, J. W.; Blakenship, C.; Whitmore, B.; Sena, S. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4483-4490.
- (55) Hayashi, T.; Iwamura, H.; Naito, M.; Matsumoto, Y.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 775-776.
- (56) Bayersdörfer, R.; Ganter, B.; Englert, U.; Keim, W.; Vogt, D. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 187-194.
- (57) Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. *Química Orgánica*; 3 ed.; McGraw-Hill: Fuenlabrada (Madrid), 1987.
- (58) Kagan, H. B. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vol. 8, p 486.
- (59) Rieu, J.; Boucherle, A.; Cousse, H.; Mouzin, G. *Tetrahedron* **1986**, 42, 4095-4131.
- (60) Sonawane, H. R.; Bellur, N. S.; Ahuja, J. R.; Kulkarni, D. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 163-192.
- (61) Shen, T. Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 460.
- (62) Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 185-206.
- (63) Goossen, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3775-3778.
- (64) RajanBabu, T. V.; Nomura, N.; Jin, J.; Radetich, B.; Park, H.; Nandi, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1963-1968.
- (65) He, Z.; Yi, C. S.; Donaldson, W. A. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1567-1569.
- (66) Alderson, T.; Jenner, E. L.; Lindsey, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5638-5645.
- (67) Yi, C. S.; He, Z.; Lee, D. W. *Organometallics* **2001**, 20, 802-804.
- (68) Muller, H.; Wittenberg, D.; Seibt, H.; Scharf, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 327.
- (69) Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 3217.
- (70) Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 413-416.
- (71) Mamedaliev, G. A.; Azizov, A. G.; Yu, G. *Pol. J. (Japan)* **1985**, 17, 1075.
- (72) Azizov, A. G.; Mamedaliev, G. A.; Aliev, S. M.; Aliev, V. S. *Azerb. Khim. Zh.* **1979**, 3,



- (73) Barlow, M. G.; Bryant, M. J.; Haszeldine, R. N.; Mackie, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 215-226.
- (74) Kawamoto, K.; Tatani, A.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1239-1243.
- (75) Nozima, H.; Kawata, N.; Nakamura, Y.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Chem. Lett.* **1973**, 1163.
- (76) Ito, T.; Takami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1220-1224.
- (77) Jolly, P. W.; Wilke, G. In *Transition-metal Catalysis*; Chapman and hall: London, 1975, p 157.
- (78) Wilke, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 1136.
- (79) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 1023-1024.
- (80) Ceder, R.; Muller, G.; Ordinas, J. I. *J. Mol. Catal. A* **1994**, *92*, 127-139.
- (81) Muller, G.; Ordinas, J. I. *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1997**, *125*, 97-108.
- (82) Monteiro, A. L.; Seferin, M.; Dupont, J.; de Souza, R. F. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1157-1160.
- (83) Fassina, V.; Ramminger, C.; Seferin, M.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7403-7409.
- (84) Wilke, G.; Monkiewicz, J.; Kuhn, H.: US Patent 49912274, 1990.
- (85) Angermund, K.; Eckerle, A.; Lutz, F. *Z. Naturforsch, B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 488-502.
- (86) Nomura, N.; Jin, J.; Park, H.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459-460.
- (87) Jin, J.; RajanBabu, T. V. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2145-2151.
- (88) Kumareswaran, R.; Nandi, M.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4345-4348.
- (89) Drent, E.: US Patent 5,227,561, 1993.
- (90) Britovsek, G. J. P.; Keim, W.; Mecking, S.; Sainz, D.; Wagner, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1632-1634.
- (91) Britovsek, G. J. P.; Cavell, K. J.; Keim, W. *J. Mol. Catal. A, Chem.* **1996**, *110*, 77-87.
- (92) Hovestad, N.; Eggeling, E. B.; Heidbüchel, H. J.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Kragl, U.; Keim, W.; Vogt, D.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1655-1658.
- (93) Eggeling, E. B.; Hovestad, N.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Vogt, D.; van Koten, G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8857-8865.
- (94) Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *43*, 5239-5244.
- (95) Jolly, P. W.; Wilke, G. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 2, p 1025.
- (96) Wegner, A.; Leitner, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, *16*, 1583-1584.

- (97) Bösmann, A.; Franciò, G.; Janssen, E.; Solinas, M.; Leitner, W.; Wasserscheid, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2697-2699.
- (98) Uozumi, Y.; Tanahashi, A.; Lee, S.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945-1948.
- (99) Nandi, M.; Jin, J.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9899-9900.
- (100) RajanBabu, T. V.; Nomura, N.; Jin, J.; Nandi, M.; Park, H.; Sun, X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8431-8446.
- (101) Zhang, A.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1515-1517.
- (102) Zhang, A.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3159-3161.
- (103) Park, H.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 734-735.
- (104) Franciò, G.; Faraone, F.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 736-737.
- (105) Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346-353.
- (106) Hölscher, M.; Franciò, G.; Leitner, W. *Organometallics* **2004**, *23*, 5606-5617.
- (107) Englert, U.; Haerter, R.; Vasen, D.; Salzer, A.; Vogt, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4390-4398.
- (108) Bogdanovic, B. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105-140.
- (109) Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235-244.
- (110) Kawakami, K.; Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *J. Catal.* **1975**, *39*, 134-140.
- (111) Mann, B. E.; Shaw, S. D. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C13-C16.
- (112) Mann, B. E.; Keasey, A.; Sonoda, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 338-345.
- (113) Nettekoven, U.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166-1167.
- (114) Gatti, J. A.; López, J. A.; Mealli, C.; Musco, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 77-89.
- (115) Rix, F. C.; Brookhart, M.; White, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2436-2448.
- (116) Crascall, L. E.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3445-3452.