

I.3.1.2 Identificación de las especies formadas en condiciones de hidroformilación con sistemas de Rh/difosfinas sulfonadas mediante RMN a presión

Aunque existen numerosos estudios de identificación de especies en condiciones de hidroformilación con disolventes orgánicos, las especies que se forman en sistemas acuosos son menos conocidas. Con el objetivo de identificar las especies que se forman en condiciones de hidroformilación, se ha realizado un estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H de soluciones del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ con diferentes difosfinas sulfonadas (dpppts, dppbts y (*S,S*) BDPPTS), con una relación P/Rh = 4, en metanol deuterado y a una presión de 14 atm (CO/H_2 : 1/1). También se ha estudiado la influencia del pH del medio de reacción con el objetivo de justificar el diferente comportamiento observado a diferentes valores de pH.

a) Identificación de las especies formadas en condiciones de hidroformilación con el sistema rodio/dpppts

En nuestro laboratorio se llevo a cabo, anteriormente, un estudio de las especies intermedias en condiciones de hidroformilación con el sistema de rodio/dpppts, en las mismas condiciones de presión y de relación P/Rh. Para una mejor identificación de las especies, este trabajo se realizó en dos etapas.

En la primera, se llevó a cabo la identificación de las especies formadas después de presurizar con 7 atm de H_2 , y en la segunda la caracterización de las especies formadas después de añadir otras 7 atm de CO hasta un total de 14 atm. Los desplazamientos y las constantes de acoplamiento características de las especies observadas están recogidos en la tabla 3 .

En el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solución de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2/\text{dpppts}$ con 7 atm de H_2 se observan 5 grupos de señales (figura 29).

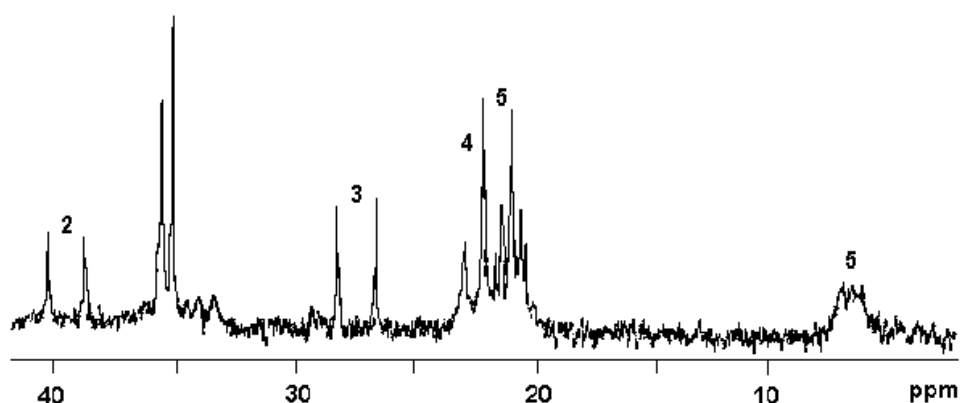


Figura 29

A un desplazamiento de 39.6 ppm aparece un doblete con una constante de acoplamiento $^1J_{P-Rh}$ de 177 Hz, que por comparación con los datos de la bibliografía [105] podría corresponder a la especie $[Rh(dpppts)(CD_3OD_2)]^+$ (**2**) (figura 30). Compuestos del tipo $[Rh(P-P)(MeOH)_2]BF_4$ previamente descritos presentan valores de constantes de acoplamiento que van desde 175 Hz, para la difosfina (*S,S*)-BDPP, hasta 190 Hz para el complejo con el ligando dppp.

A un desplazamiento de 27.6 ppm aparece un doblete con una constante de acoplamiento $^1J_{P-Rh}$ de 192 Hz que por comparación con los datos bibliográficos se ha atribuido a una especie dinuclear $[Rh(\mu-OMe)(dpppts)]_2$ (**3**) (figura 30). En la bibliografía [105] se encuentran compuestos similares como $[Rh(\mu-Cl)(dppp)]_2$ y $[Rh(\mu-Cl)(DIOP)]_2$ con constantes de acoplamiento de 184 Hz y 191 Hz respectivamente.

Tabla 2. Datos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las especies obtenidas por reacción de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ con 4 eq de dpppts en metanol deuterado^a.

Especie	$\delta(\text{ppm})$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $^1J_{\text{P-Rh}}(\text{Hz})$	$^2J_{\text{Pa-Pb}}(\text{Hz})$
$[\text{Rh}(\text{dpppts})(\text{CD}_3\text{OD})_2]^+$ (2) ^b	39.6(d)	177	-
$[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{dpppts})]_2$ (3) ^b	27.6(d)	192	-
$[\text{RhH}(\text{dpppts})_2]$ (4) ^b	21.6(d)	142	-
$[\text{RhH}_2(\text{dpppts})_2]^+$ (5) ^b	21.0(dt) 6.5(a)	100	30
$[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{dpppts})]$ (6a) ^c	15.8(d)	112	-
$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpppts})_2]$ (7) ^c	15.0(dt) -8.4(a)	122 85	30 30
$[\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{dpppts})]_2$ (8) ^{c, d}	9.9(d)	150	-

^a d = doblete, dt = doble triplete, a = señal ancha; ^b 7 atm de H_2 , ^c 14 atm (CO/H_2 : 1/1), ^d 50 °C.

En la zona de desplazamientos entre 20 y 23 ppm aparece un grupo de señales solapadas. Entre estas señales se puede identificar un doblete mayoritario a un desplazamiento de 21.6 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 142 Hz y un doble triplete a un desplazamiento de 21.0 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 100 Hz.

El doblete a 21.6 ppm se ha atribuido a la especie $[\text{RhH}(\text{dpppts})_2]$ (4) (figura 30). Una especie similar en la bibliografía presenta una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ con un valor del mismo orden (141 Hz). En la zona de los hidruros del espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente se observa para esta especie una señal ancha a un desplazamiento de -10 ppm.

El doble triplete que se encuentra a un desplazamiento químico de 21.0 ppm con unas constantes de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 100 Hz y $^2J_{\text{P-P}}$ de 30 Hz, se puede relacionar

por el valor de la integración con una señal ancha que aparece a un desplazamiento de 6.5 ppm. Estas dos señales podrían pertenecer a la especie dihidruro $[\text{RhH}_2(\text{dpppts})]^+$ (5) (figura 30). En la bibliografía [107] se encuentra descrita una especie similar $[\text{RhH}_2(\text{dppp})_2]\text{BF}_4$ que presenta valores de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento similares ($\delta = 19.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Rh}} \delta = 99.6$ Hz y $^2J_{\text{P-P}}$ de 30 Hz (fósforos *trans* a los hidruros) y $\delta = 9.12$ ppm, $^1J_{\text{P-Rh}} = 82.2$ Hz y $^2J_{\text{P-P}} = 30$ Hz (fósforos *cis* a los hidruros)). En nuestro caso no se ha podido resolver la señal a 6.5 ppm a bajas temperaturas. En el espectro de RMN ^1H a temperatura ambiente, se observa para esta especie una señal ancha a un desplazamiento de -8 ppm. En la bibliografía, la señal de hidruro para el complejo $[\text{RhH}_2(\text{dppp})_2]\text{Cl}$, se observa como un doblete ancho centrado a -8.6 ppm [105].

Para intentar obtener una mejor resolución de los espectros se ha disminuido la temperatura a -60 °C. En este caso lo que se ha observado era la desaparición de la especie (2), pero no se ha podido conseguir una mejor resolución de las diferentes señales anchas ni la separación del doblete y el doble triplete, que corresponden a las especies (4) y (5) respectivamente, y que se solapaban a temperatura ambiente.

Después de añadir 7 atm de CO se volvieron a registrar los espectros de RMN ^1H y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente se ha detectado la presencia de tres grupos de señales (figura 31a). En la zona de desplazamientos entre 15 y 16 ppm del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, aparecen dos señales solapadas. Un doblete a 15.8 ppm con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 112 Hz, que por comparación con los datos bibliográficos [108] se ha atribuido a la especie $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{dpppts})]$ (6a) (figura 30) con una geometría bipirámide trigonal donde los dos átomos de fósforo están coordinados en forma de quelato ocupando una posición axial y otra ecuatorial. La existencia de un intercambio rápido de los dos átomos de fósforo entre las posiciones ecuatorial y axial puede explicar el hecho de que la constante de acoplamiento observada tenga un valor relativamente bajo, ya que esta sería un promedio entre los valores de $J_{\text{Pec-Rh}}$ y $J_{\text{Pax-Rh}}$.

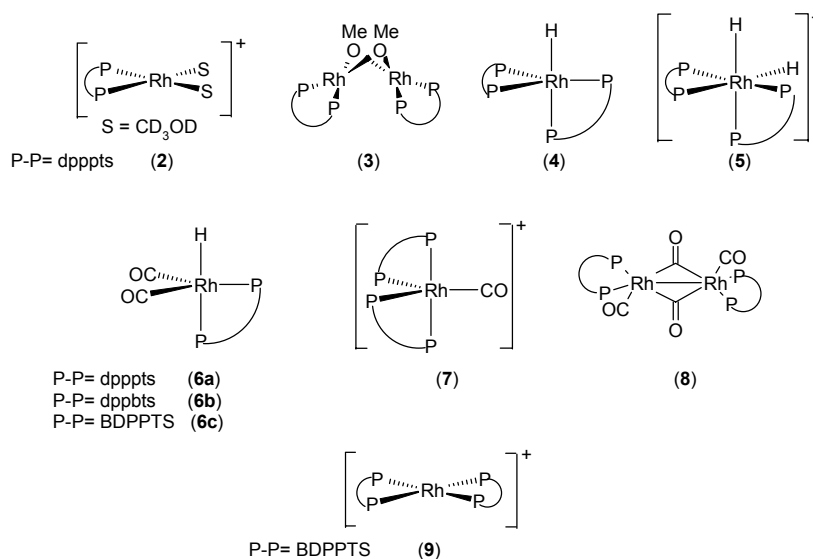


Figura 30

En el espectro de RMN de ^1H y en la zona de los hidruros, se observa una señal ancha a un valor de desplazamiento de -9.0 ppm, valor que coincide con los datos de la bibliografía para la especie **(6a)**.

Disminuyendo la temperatura a -60 °C se ha podido resolver la señal de la especie **(6a)** (figura 31 b) bloqueando el intercambio rápido entre los dos átomos de fósforo y conseguir que estos dos últimos sean distinguibles. Así, y en lugar de una sola señal, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ se han observado dos doble dobletes, uno a 16.7 ppm con unas constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Pax-Rh}}$ de 103 Hz y $^2J_{\text{Pax-Pec}}$ de 50 Hz y el otro a 2.4 ppm con unas constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Pec-Rh}}$ de 132 Hz y $^2J_{\text{Pec-Pax}}$ de 50 Hz. El promedio de las dos constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Pax-Rh}}$ y $^1J_{\text{Pec-Rh}}$ es de 117 Hz que es del orden de la constante de acoplamiento observada en la especie **(6a)** a temperatura ambiente ($^1J_{\text{Rh-P}} = 112\text{Hz}$).

La segunda señal que solapa con la señal de la especie **(6a)** se puede relacionar por integración con una señal ancha a un desplazamiento de -8.4 ppm, en base de estos valores de desplazamiento y comparando con los datos de la bibliografía [43,107, 109]

se propone que estas dos señales corresponden a la especie $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpppts})_2]$ (**7**) (figura 30), con una geometría bipirámide trigonal con el CO en posición ecuatorial.

La última señal que aparece es un doblete a δ 9.9 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 150 Hz, esta señal se ha atribuido, por comparación con los datos bibliográficos [110], a un dímero que tiene un enlace Rh-Rh y dos carbonilos puente: $[\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{dpppts})_2]$ (**8**) (figura 30). Esta señal crece en intensidad al aumentar la temperatura a 50 °C (figura 31 c).

Además de todas estas señales, se observa también la presencia de las señales correspondientes a la difosfina libre y a los óxidos a unos desplazamientos de -16.9 y 37 ppm respectivamente.

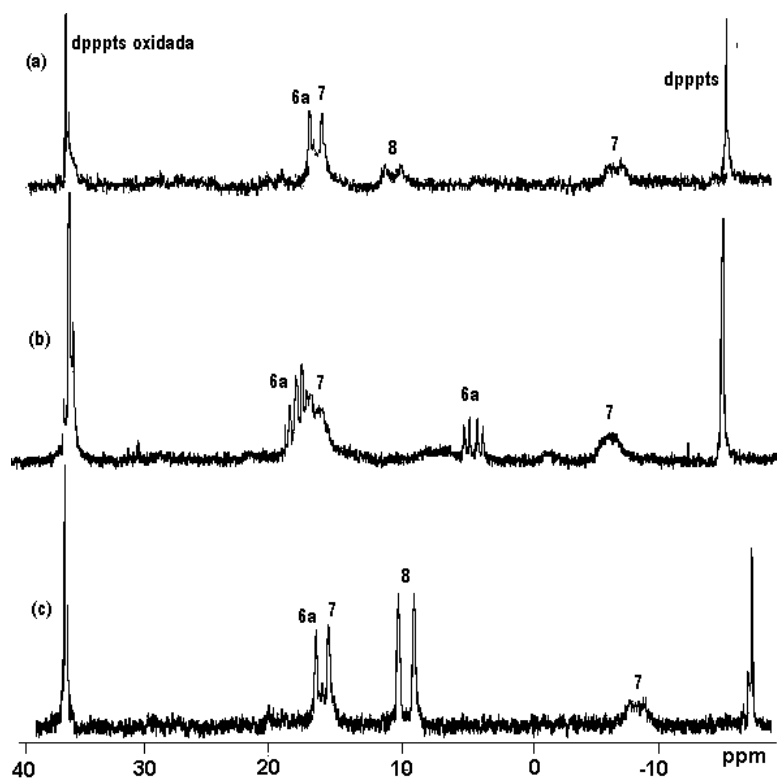


Figura 31

b) Identificación de las especies formadas en condiciones de hidroformilación con el sistema de rodio/dppbts

En el caso de la difosfina dppbts, el estudio de las especies intermedias se hizo directamente, en condiciones de hidroformilación, es decir con 14 atm de CO/H₂(1/1) y a una temperatura de 80°C. En el espectro de RMN ³¹P (figura 32) se ha observado la presencia, únicamente, de un doblete a un desplazamiento de 22 ppm con una constante de acoplamiento ¹J_{P-Rh} de 119.9 Hz que ha sido atribuido, por comparación con los datos de la bibliografía [108], a la especie [RhH(CO)₂(dppbts)] (**6b**) (figura 30) con una geometría bipirámide trigonal donde los átomos de fósforo se coordinan en forma de quelato ocupándose una posición axial y otra ecuatorial. El hidruro de la especie (**6b**) se ve como una señal ancha a un desplazamiento de -9.1 ppm en el espectro de ¹H.

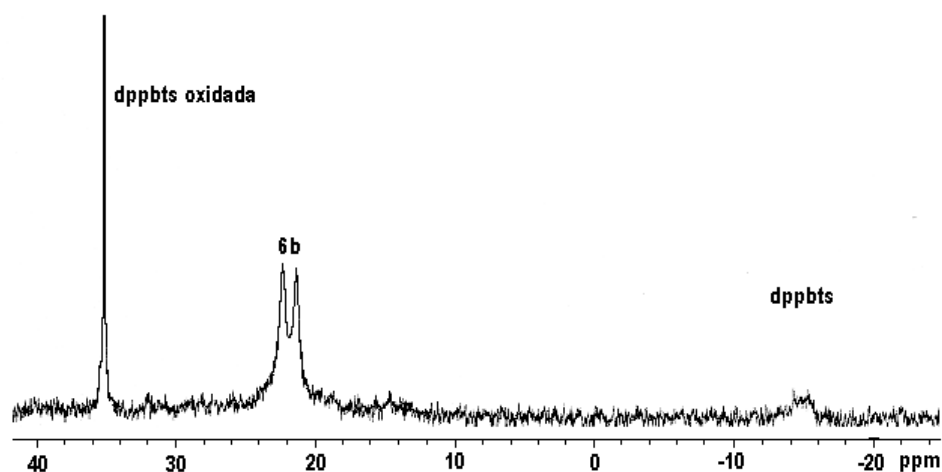


Figura 32

c) Identificación de las especies formadas en condiciones de hidroformilación con el sistema rodio/(S,S) BDPPTS

En el caso de la difosfina BDPPTS, y con el objetivo de entender porque en medio neutro la actividad del sistema catalítico [Rh(μ-OMe)(COD)]₂/BDPPTS es muy baja, se

han estudiado las especies que se forman en condiciones de hidroformilación (14 atm de $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), en pH básico y en pH neutro.

En medio básico y a temperatura ambiente, sólo aparecía en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un doblete a 29.9 ppm (figura 33a) con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 111.6 Hz que se ha atribuido, por comparación con los datos de la bibliografía [108], a una especie $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{BDPPTS})]$ (**6c**) (figura 30). En el espectro de RMN ^1H , la señal del hidruro de esta especie, y al contrario de las especies análogas formadas con las difosfinas dpppts y dppbts, se resuelve en forma de un triplete de dobletes a un desplazamiento químico de -9.45 ppm y con unas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}}$ de 68 Hz y $^1J_{\text{H-Rh}}$ de 11.7 Hz (figura 33a').

El aumento de la temperatura a unos 80°C ha conducido a la aparición de una nueva señal en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a un desplazamiento de 24 ppm en forma de un doblete (figura 33b) con una constante de acoplamiento de 132.6 Hz y que por comparación con los datos de la bibliografía [108] se ha atribuido a la especie catiónica $[\text{Rh}(\text{BDPPTS})_2]^+$ (**9**) (figura 30).

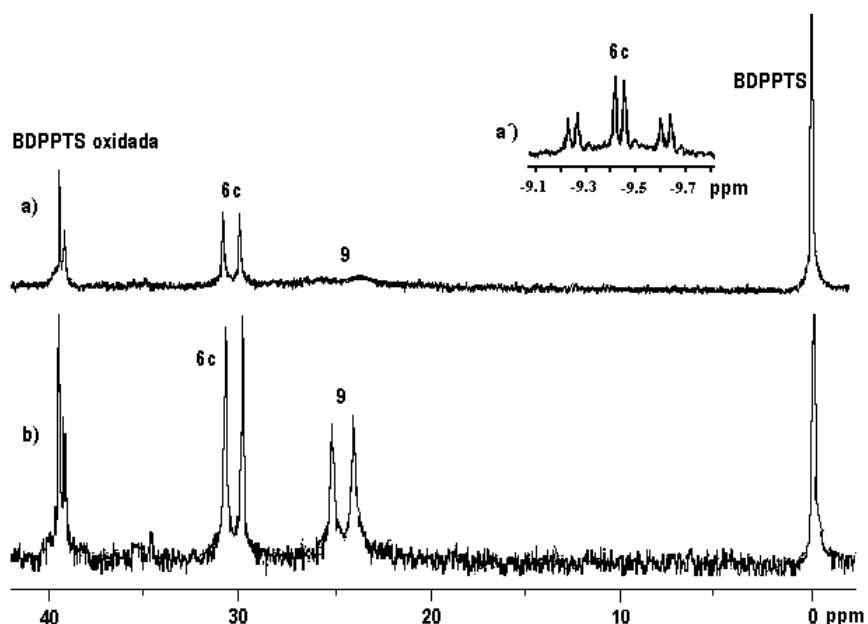


Figura 33

En medio neutro y a temperatura ambiente, solo se detectaba un doblete ancho a 24.5 ppm (figura 34a), subiendo la temperatura a 80°C, este doblete se resuelve bien (figura 34b) permitiendo asegurar de que se trata de la especie (**9**) $[\text{Rh}(\text{BDPPTS})_2]^+$ ($\delta = 24.9$ ppm y $^1J_{\text{P-Rh}} = 132.7$ Hz). Después de 16 horas de reacción y a un desplazamiento químico de 30.1 ppm aparece un pequeño doblete con una constante de acoplamiento de 107 Hz que corresponde a la especie (**6c**) $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{BDPPTS})]$. La formación de la especie inactiva $[\text{Rh}(\text{BDPPTS})_2]^+$ como especie mayoritaria explica la baja actividad observada con este sistema a pH neutro.

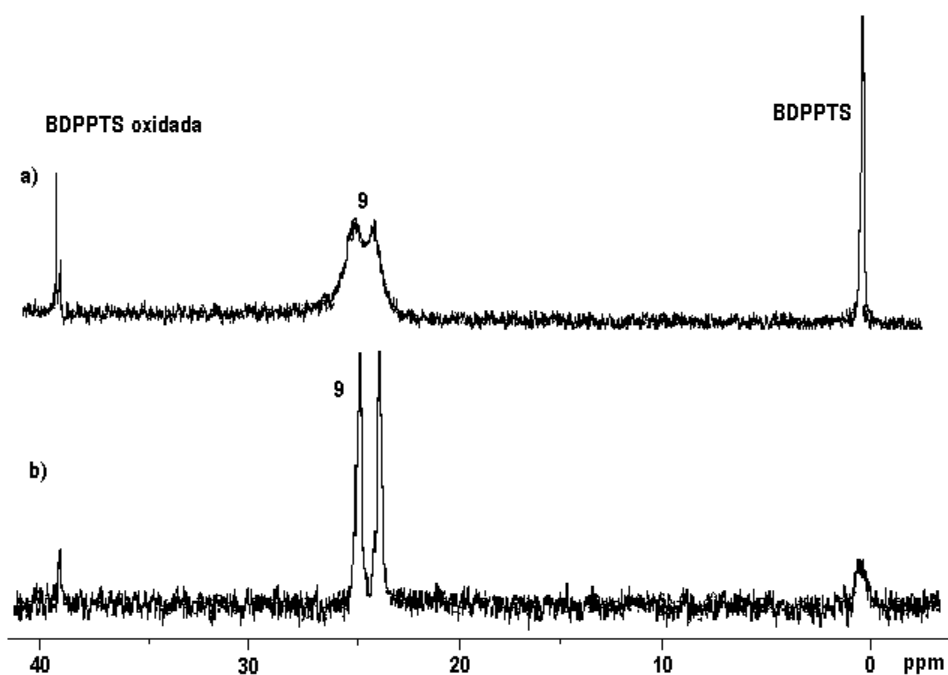


Figura 34

Después de añadir una disolución acuosa de hidróxido de sodio a esta disolución y volver a presurizarla con 14 atm de CO/H_2 (1/1), se recuperó de nuevo la señal correspondiente a la especie (**6c**) $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{BDPPTS})]$ como especie mayoritaria.

Así pues, se puede concluir que en condiciones de hidroformilación, los diferentes sistemas bifásicos Rh/difosfinas sulfonadas en medio básico producen mayoritariamente

la especie $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{P-P})]$ que debe ser la especie activa. En medio neutro, la baja actividad catalítica de estos sistemas se debe a la ausencia de esta especie, ya que sólo se forman especies inactivas como la especie $[\text{Rh}(\text{P-P})_2]^+$ en el caso del sistema Rh/BDPPTS. Esta conclusión es similar a la del trabajo descrito en la bibliografía por Joó y col. [77] en el que se ha demostrado que solo en valores de pH elevados donde se produce la especie $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPMS})_3]$ por reacción de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2]$ con hidrógeno.