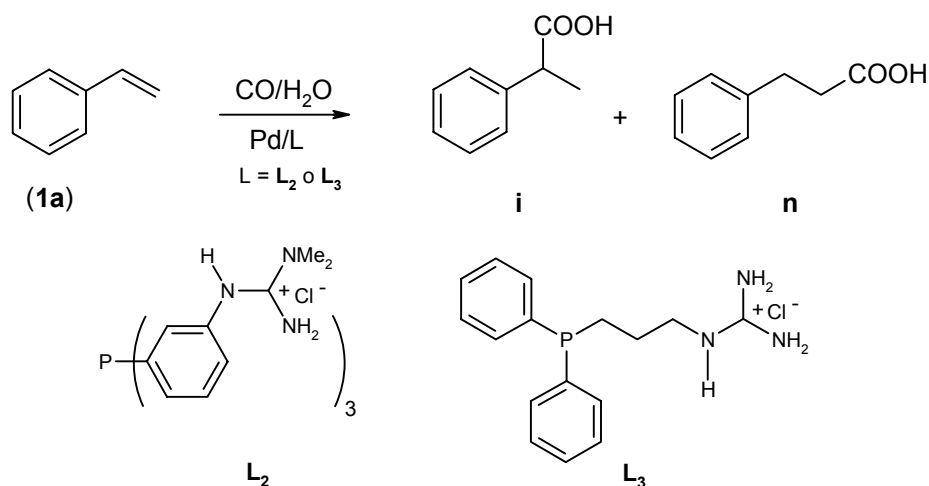


I.3.2.3. Hidrocarboxilación de estireno con sistemas de Pd/ligandos tipo guanidino

Las fosfinas tipo guanidino L_2 y L_3 (esquema 17) son ligandos catiónicos solubles en agua que han sido preparados por el grupo del profesor Franz P. Schmidtchen (Instituto de Química Orgánica y Bioquímica de la Universidad de Munich). Estos ligandos que presentan solubilidades análogas a las de TPPTS (trifenilfosfina trisulfonada) y que tienen la ventaja de una mayor estabilidad frente a la oxidación han sido aplicados en la reacción de Heck en sistemas acuosos [118] pero no se han estudiado en reacciones de carbonilación. En esta parte del trabajo se ha estudiado la reacción de hidrocarboxilación de estireno en medio acuoso usando como sistema catalítico $Pd(OAc)_2$ /fosfina tipo guanidino (L_2 o L_3) (esquema 17). Para este estudio se seleccionó un ligando que incorpora los grupos guanidino en el anillo aromático de la trifenilfosfina (L_2) y un ligando en el que el grupo guanidino se incorpora en una cadena alifática (L_3). Los precursores de catalizador se prepararon *in situ* por adición del correspondiente ligando a una disolución de $Pd(OAc)_2$ en agua. Los resultados obtenidos están recogidos en la tabla 6.



Esquema 17

Usando el sistema Pd(OAc)₂/L₂, se obtuvo una conversión de 58 % después de 6 horas y casi total en los ácidos después de 15 h de reacción a una temperatura de 110 °C y bajo una presión de 20 atm de CO (ensayos 1 y 2, tabla 6). En este caso se formó el ácido lineal como producto mayoritario con una relación n/i de 1.2. En el ensayo 2 se observó paladio metálico en la disolución.

A una temperatura inferior (80 °C) (ensayo 3, tabla 6) se produjo una disminución de la actividad catalítica (16 %) y se obtuvo el ácido ramificado, en lugar del lineal, como producto mayoritario con una relación i/n de 1.5 similar a la relación obtenida con sistemas de paladio y la TPPTS (trifenilfosfina trisulfonada) [100].

Tabla 6. Resultados de la hidrocarboxilación de estireno con el sistema Pd(II)/L (L= L₂ o L₃)^a

Ensayo	L	pH ^b	P/Pd	t(h)	P (atm)	T(°C)	C _{tot} (%)	Selec ^c (%)	n / i ^d
1	L ₂	4	4	6	20	110	58	100	67/33
2 ^e	L ₂	4	4	15	20	110	96	100	55/45
3	L ₂	4	4	6	20	80	16	100	39/61
4 ^e	L ₃	4	4	2	20	110	33	47	62/38
5 ^e	L ₃	4	4	6	20	110	97	54	63/37
6 ^e	L ₃	4	4	2	20	80	5	41	79/21
7 ^e	L ₃	4	4	6	75	110	60	27	72/28
8 ^e	L ₃	4	6	6	20	110	60	22	65/35
9 ^{e,f}	L ₃	4	4	6	20	110	84	25	72/28
10 ^e	L ₃	7	4	6	20	110	12	49	61/39
11 ^{e, f}	L ₃	2	4	6	20	110	47	56	70/30
12 ^{e, f, g}	L ₃	2	4	6	20	110	28	21	78/22

^aCondiciones de reacción: Sustrato/Pd =100; V_{H₂O} = 10 ml; ^bpH ajustado con H₂SO₄(0.25); ^cselectividad en los ácidos; ^d n= ácido 3-fenil propanoico, i= ácido 2-fenilpropanoico; ^eformación de Pd metálico; ^f pH ajustado con HCl; ^g adición de 16 eq de Cl⁻(NaCl) por mol de Pd.

Con el sistema Pd(OAc)₂/L₃ se obtuvo una conversión casi total de estireno después de 6 horas de reacción, sin embargo la selectividad en los ácidos era de tan solo 54 % (ensayo 5, tabla 6). En este caso se obtuvo el ácido lineal como producto mayoritario con una relación n/i de 1.7.

El problema más importante en el caso de este sistema Pd(OAc)₂/L₃ era su inestabilidad ya que se observó la formación de Pd metálico después de tan sólo dos horas de reacción (ensayo 4, tabla 6). La baja quimioselectividad del sistema podría estar relacionada con la descomposición del catalizador que podría favorecer reacciones paralelas.

Para intentar mejorar la estabilidad de este sistema se siguieron diferentes estrategias:

- Disminución de la temperatura. Cuando la reacción se llevó a cabo a 80°C se observó una disminución de la actividad catalítica (de 33% a 5%) y se continuó observando descomposición del complejo (ensayo 6, tabla 6). Además se observó un aumento notable de la regioselectividad en favor del ácido lineal. Al contrario de la fosfina L₂, parece que la fosfina L₃ tiene el mismo comportamiento a altas y bajas temperaturas.

- Aumento de la presión. A una presión más elevada (75 atm) se observó una disminución de la actividad y de la quimioselectividad del sistema acompañada con un aumento de su regioselectividad en favor del ácido lineal (ensayo 7, tabla 6), sin conseguir estabilizar el sistema catalítico.

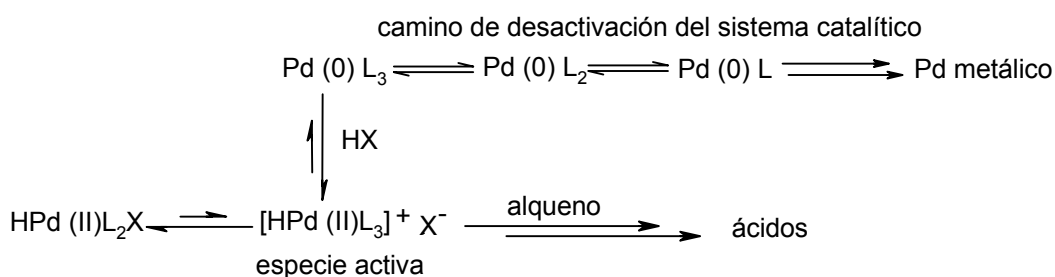
- Aumento de la relación P/Pd. Al aumentar la relación a 6 en lugar de 4 no se observó mejoría de la estabilización del sistema y sólo se provocó una disminución de su actividad catalítica y de su quimioselectividad (ensayo 8, tabla 6).

- Variación del pH. Cuando se realizó la reacción en medio neutro (ensayo 10, tabla 6), se continuó observando la formación de paladio metálico, no aumentó la selectividad y sólo se produjo la disminución de la actividad.

- Variación de la naturaleza del ácido utilizado para ajustar el pH. Según la bibliografía [100] la actividad catalítica de los sistemas catalíticos puede verse afectada por la naturaleza del contraión del ácido empleado. En algunos sistemas, la utilización

de ácidos con contraiones fuertemente coordinantes favorece la estabilidad del sistema catalítico. Así pues, se utilizaron diferentes ácidos como es el caso de HCl (ensayos 9 y 11, tabla 6) pero sin ningún resultado favorable. En este caso se observó un aumento de la regioselectividad del sistema en favor del ácido lineal.

- Adición de haluros. En un ejemplo en la bibliografía, Bertoux y col [102] demostraron que una de las soluciones al problema de la inestabilidad del sistema catalítico PdCl₂/TPPTS en la reacción de hidrocarboxilación de propeno fue la adición de una cantidad de sales de metales alcalinos. La presencia de los aniones fuertemente coordinantes de estas sales conduce a desplazar el equilibrio entre las dos especies hidruro de Pd(II) catiónica activa y neutra inactiva hacia la especie neutra evitando así el camino que puede conducir a la formación de Pd metálico por disociación de los ligandos (esquema 18). Esta estabilización del sistema fue acompañada por una disminución lógica de la actividad catalítica puesto que la concentración de la especie catiónica activa de hidruro de Pd(II) disminuye. Los mejores resultados se obtuvieron con NaCl y KCl con unas cantidades óptimas entre 10 y 20 equivalentes por mol de Pd.



Esquema 18

Además, en el caso del sistema Pd/L₂, que resultó más estable, una relación P/Pd de 4 significa la presencia de 12 equivalentes de Cl⁻ por mol de Pd mientras que en el caso del sistema Pd/L₃, la misma relación P/Pd significa solamente la presencia de 4 equivalentes. Así pues, y a raíz de todas estas observaciones se decidió realizar un experimento añadiendo 16 equivalentes de Cl⁻ (NaCl) de manera que la relación total Cl⁻

/Pd será de 20 (ensayo 12, tabla 6). Desgraciadamente no se observó mejora en la estabilidad del sistema, y se obtuvo una conversión bastante baja.

A partir de estos resultados podemos concluir que los sistemas Pd/ligandos tipo guanidino son activos en la reacción de hidrocarboxilación de estireno. El sistema Pd/aril guanidino **L**₂ es menos activo pero más estable y más selectivo en la formación de los ácidos que el sistema Pd/alquil guanidino **L**₃ y produce mayoritariamente el ácido lineal o el ramificado dependiendo de la temperatura. El sistema alquílico Pd/**L**₃ produce mayoritariamente el ácido lineal, independientemente de la temperatura, con una relación n/i que puede alcanzar 3.7.