



**Telomerización de 1,3-butadieno catalizada por Pd: el papel de
líquidos iónicos con catión imidazolio y de nuevas
triarilfosfinas trifluorometiladas y sulfonadas**

JOÃO MARCIO BALBINO

Tesis doctoral

Programa de Doctorat en Química (UAB)

Programa de Doutorado em Química (UFRGS)

Directores: Prof. Joan Carles Bayón (UAB)

Prof. Jairton Dupont (UFRGS)

2017

Memória presentada por João Marcio Balbino como requisito para obtener el Grado de Doctor en Química.

João Marcio Balbino

Prof. Joan Carles Bayón Rueda
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona



Prof. Jairton Dupont
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Bellaterra, 19 de octubre de 2017

Agradecimientos

Concluir un trabajo significa estar atento a cada uno de los procesos que nos ha llevado a los resultados obtenidos, bien como a las personas que han posibilitado la realización de cada una de las etapas. Así, me gustaría agradecer a todos aquellos que, de alguna forma, han contribuido para la realización de esta tesis doctoral, la cual constituye una fase muy importante de mi vida:

Prof. Jairton Dupont, muchas gracias por haber depositado en mí la confianza necesaria para hacer parte de tu grupo de investigación, por todos los conocimientos compartidos y por el apoyo constante durante el burocrático proceso de cotutela.

Prof. Joan Carles Bayón, gracias por haberme recibido con tanta cordialidad en tu grupo de investigación, por enseñarme tanto durante todos estos años y por haber actuado no sólo como director de la tesis, pero también como un “padre” durante mi periodo en Barcelona, siempre preocupado por mi integridad y dispuesto a ayudarme con todo lo necesario. No tengo palabras para agradecerte por todo lo que has hecho por mí. Desde mi llegada aquél primero día al aeropuerto, adónde me esperabas con la molécula de la “Dan2phos” dibujada en un cartel para que pudiera reconocerte, tuve la certeza de que sería una de las mejores experiencias de mi vida, y de que tú serías una parte esencial de ella.

Dani Peral, gracias por tu colaboración en este trabajo desde el comienzo, cuando todavía recibía muestras de tus fosfinas allí en Brasil. Después, con la idea de la instancia en vuestro laboratorio, me has ayudado con muchos de los trámites que fueron necesarios, siempre intermediando mi contacto con el Prof. Joan Carles. Además de mi colega, te has convertido en un gran amigo que tendrá siempre mi respeto y admiración.

Merche, no hay palabras para describir lo importante que has sido para mí durante todo este tiempo. Como siempre dices, he sido tu regalo de cumpleaños, ya que entré por las puertas del laboratorio por la primera vez el día en que celebrabas tus 25 años. Pero la verdad es que tú sí has sido mi

regalo, siempre dispuesta a ayudarme con lo que fuera posible, a dedicarme una palabra amiga en los malos y buenos momentos, y a alegrar mi día con tu sonrisa más que contagiosa. Gracias por ser esta persona tan especial, llena de vida y dueña de un corazón gigante. Cinco años se pasaran y me encanta pensar lo cuanto hemos crecido y compartido juntos.

Dani Herrera, gracias por todo el soporte y ayuda durante estos años. Eres una persona increíble, dotado de una inteligencia y un carisma impares. Mereces lo mejor y no tengo dudas de que conquistarás todo aquello que desees. Bueno, y muchas gracias por haber hecho con los chicos mi cartel de bienvenida. Es seguramente una de las cosas más especiales que ya me hicieron y lo llevaré siempre conmigo para acordarme de la suerte que tuve en teneros como mis compañeros.

A los demás compañeros del grupo, tanto antiguos como nuevos, Jose, Míriam, Dani Garcia, Maria de los Ángeles, Adu, por estaren siempre dispuestos a ayudarme y por los buenos momentos que hemos compartido en el laboratorio.

A los colegas y amigos del grupo Seloxcat, principalmente Jordi García, Jonathan, Marcos y Javi, por toda la ayuda prestada siempre que necesario y por los óptimos momentos compartidos principalmente a la hora de comer.

A los demás colegas y profesores del Departamento de Química de la UAB, principalmente aquellos de la planta de Química Inorgánica, por la simpatía y cordialidad con que me han tratado todos estos años.

Al Prof. Gunter Ebeling, y a los colegas y amigos del Laboratorio de Catálisis Molecular de la UFRGS, principalmente Melissa, Janice, Graciane y Nathália, por la ayuda en la síntesis de los líquidos iónicos y por el compañerismo durante los períodos en que estuve trabajando en Brasil.

A todos los amigos que he hecho en Barcelona, principalmente Juliana, Caia, Thales, Déia, Cristiana, Alba, Vivian, Bitto, Eileen, Fabi, Mari, Sofia y Vinicius, que fueron esenciales para mi integración en la ciudad y que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme con lo que fuese necesario para mi bienestar. Sois la familia que tuve la suerte de conquistar a lo largo de estos años.

A todos los amigos que están en Brasil, que siempre creyeron en mi capacidad y me han dado todo el soporte necesario para seguir la búsqueda por mis sueños.

Por fin, me gustaría dar las gracias a mis padres, Odete y Marcio, y a mi hermana Milena, que mismo de lejos y sin comprender muy bien mi estilo de vida, siempre se preocuparon por mi bienestar y aprendieron a respetar mis decisiones. Sé que pasamos por muchas dificultades a lo largo de los años, pero si he logrado llegar hasta aquí, es porque habéis despertado en mí la esperanza de conquistar una vida más digna no sólo para mí, pero para vosotros también. Os amo infinitamente y os echo de menos cada día.

ABREVIATURAS

1. Abreviatura de compuestos químicos

OCT	1,3,7-octatrieno	3-MeOD	3-metoxi-1,7-octadieno
VCH	4-vinilciclohexeno	1-EtOD	1-etoxi-2,7-octadieno
1-AcB	1-acetoxi-2-buteno	3-EtOD	3-etoxi-1,7-octadieno
3-AcB	3-acetoxi-1-buteno	1-PhB	1-fenoxi-2-buteno
1-AcOD	1-acetoxi-2,7-octadieno	1-PhOD	1-fenoxi-2,7-octadieno
3-AcOD	3-acetoxi-1,7-octadieno	3-PhOD	3-fenoxi-1,7-octadieno
1-MeOD	1-metoxi-2,7-octadieno	DIPEA	diisopropiletilamina

2. Abreviaturas de ligandos

NaTPPMS	<i>m</i> -(difenilfosfinil)bencenosulfonato de sodio
Na₂TPPDS	3,3'-(fenilfosfinadiil)dibencenosulfonato de sodio
Na₃TPPTS	3,3',3"-fosfinatriiltribencenosulfonato de sodio
PT_pF	tris(<i>p</i> -fluorofenil)fosfina
PT_pMe	tris(<i>p</i> -tolil)fosfina
PT_oMe	tris(<i>o</i> -tolil)fosfina
PT_pOMe	tris(<i>p</i> -metoxifenil)fosfina
PT_oOMe	tris(<i>o</i> -metoxifenil)fosfina

3. Abreviaturas de líquidos iónicos

BMImCl	cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
BMImBF₄	tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio
BMImPF₆	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio

BMImAcO acetato de 1-butil-3-metilimidazolio

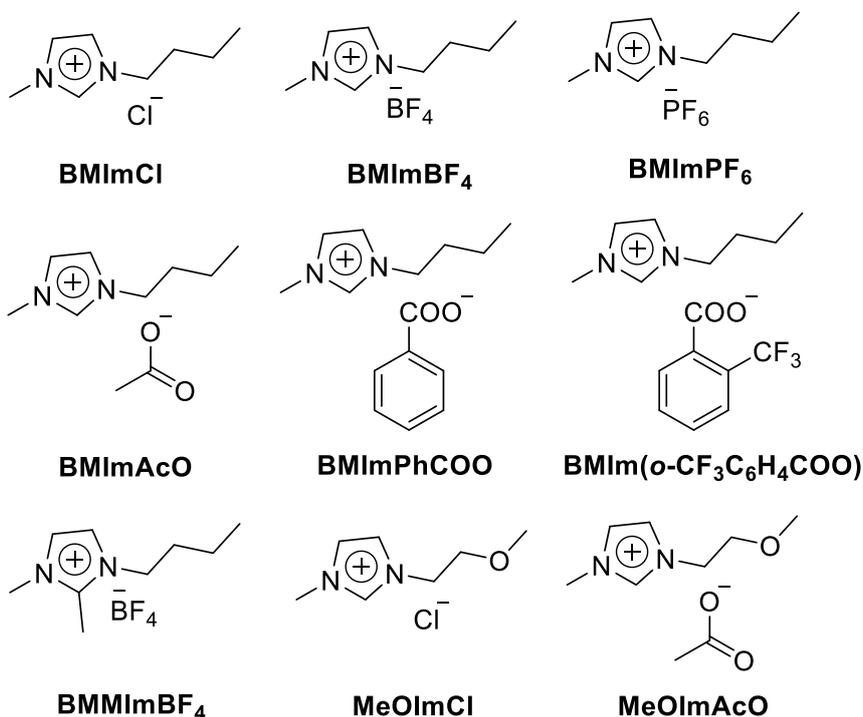
BMImPhCOO benzoato de 1-butil-3-metilimidazolio

BMIm(o-CF₃C₆H₄COO) 2-trifluorometilbenzoato de 1-butil-3-metilimidazolio

BMMImBF₄ tetrafluorborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio

MeOImCl cloruro de 3-(2-metóxietil)-1-metilimidazolio

MeOImAcO acetato de 3-(2-metóxietil)-1-metilimidazolio



4. Índice de estructuras

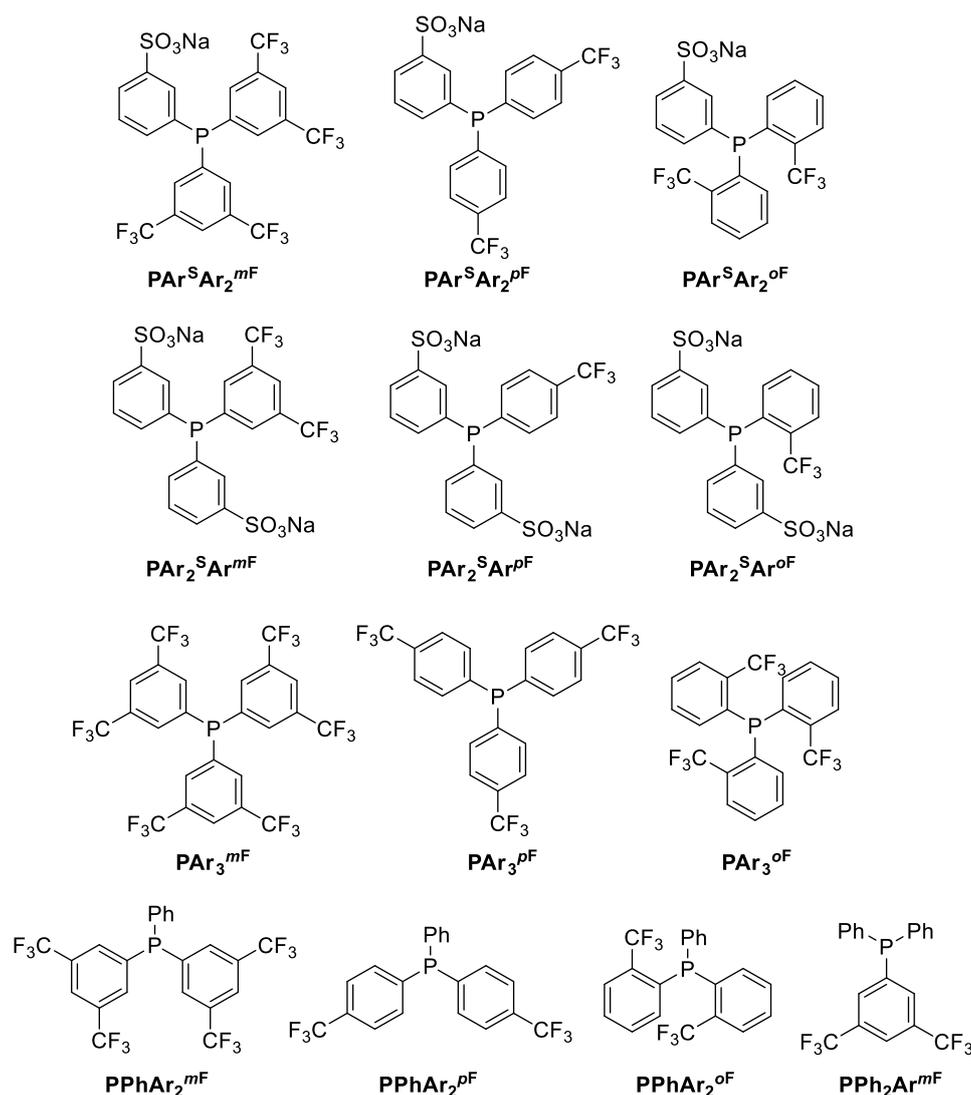
Para facilitar la lectura, todas las fosfinas trifluorometiladas empleadas en este trabajo son nombradas de acuerdo con la siguiente metodología:

- El fragmento **Ar** se refiere a un anillo arílico unido directamente al átomo de fósforo, que contiene diferentes sustituyentes;
- El superíndice que acompaña el fragmento arílico indica que tipos de sustituyentes este contiene. Así, el fragmento **Ar^F** indica que el arilo contiene grupos trifluorometil, mientras que el fragmento **Ar^S** indica la presencia de

grupos sulfonatos. En todos los casos descritos en esta tesis, los grupos sulfonatos se encuentran en posición *meta* respecto al átomo de fósforo;

- El superíndice que puede acompañar el fragmento Ar^{F} indica la posición de los grupos trifluorometil en el fragmento arílico. Así, por ejemplo, el grupo Ar^{mF} indica dos grupos trifluorometil en posiciones *meta* respecto al fósforo, el fragmento Ar^{pF} indica un único grupo trifluorometil en posición *para* y por último el grupo Ar^{oF} indica un fragmento arílico con un grupo trifluorometil en posición *orto* respecto al fósforo. En el caso que el fragmento Ar^{F} no presente ninguna otra indicación, se refiere al anillo trifluorometilado sin especificar la posición del sustituyente.

A continuación, se indican las estructuras de las fosfinas trifluorometiladas empleadas en este trabajo con la nomenclatura comentada anteriormente.



5. Técnicas Analíticas

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ATR-IR	Infrarrojo mediante Reflexión Total Atenuada
GC	Cromatografía de Gases
FID	Detector de Ionización en Llama
MS	Espectrometría de Masas
HRMS	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
ESI	Ionización mediante electrospray

6. Abreviaturas de Resonancia Magnética Nuclear

δ	desplazamiento químico	c	cuadruplete
s	singlete	q	quintuplete
d	doblete	m	multiplete
t	triplete	J_{A-B}	constante de acoplamiento entre los núcleos A y B

7. Abreviaturas de Infrarrojo

ν_s	estiramiento simétrico	ρ	balanceo
ν_a	estiramiento asimétrico	τ	torsión
ν	tijereteo	η	flexión fuera del plano

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
RESUMO	3
ABSTRACT	5
I. INTRODUCCIÓN	7
1. Catálisis homogénea	9
2. La reacción de telomerización	12
2.1 Viabilidad comercial de la reacción de telomerización	14
2.2 Selección del catalizador y ligandos para la reacción de telomerización	16
2.2.1 Fosfinas como ligandos para el catalizador metálico	17
2.2.2 Telomerización en líquidos iónicos de imidazol	20
3. El mecanismo de la reacción de telomerización	22
II. OBJETIVOS	31
III. PARTE EXPERIMENTAL	35
1. Reactivos	37
2. Instrumentación	37
2.1 Reactor.....	37
2.2 Cromatografía de gases	38
2.3 Espectrometría de masas	38
2.4 Espectrometría de masas de alta resolución	39
2.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	39
2.6 Espectroscopia de infrarrojo	39
2.7 Microanálisis elemental	39
3. Síntesis del líquido iónico acetato de 3-(2-metóxi)etil-1-metilimidazol	40
4. Síntesis de las nuevas triarilfosfinas trifluorometiladas y sulfonadas	41
5. Procedimiento para las reacciones de telomerización	44
5.1 Telomerización con ácido acético	44
5.2 Telomerización con alcoholes	46
5.3 Telomerización con dióxido de carbono	46
5.4 Telomerización con fenol	47
6. Análisis de los productos de las reacciones de telomerización	47

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
1. La telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético	53
1.1 Antecedentes de la reacción	53
1.2 Los resultados catalíticos	55
2. La telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes	73
2.1 Antecedentes de la reacción	73
2.2 Los resultados catalíticos	76
2.2.1 La telomerización con metanol	79
2.2.2 La telomerización con etanol	89
2.2.3 La telomerización con <i>t</i> -butanol	91
3. La telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono	92
3.1 Antecedentes de la reacción	92
3.2 Los resultados catalíticos	97
4. La telomerización de 1,3-butadieno con fenol	103
4.1 Antecedentes de la reacción	103
4.2 Los resultados catalíticos	106
V. CONCLUSIONES	109
VI. ANEXOS	115
1. Caracterización del líquido iónico MeOImAcO	117
2. Caracterización de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}$	119
3. Los factores de respuesta de los análisis cromatográficos	122
4. Caracterización de los compuestos empleados para el cálculo de los factores de respuesta	127
5. Reproducibilidad de los resultados de las reacciones catalíticas	137
6. Análisis del polibutadieno formado como subproducto.....	138
7. Síntesis y aplicación del LI con anión fosfina y catión imidazolio ($\text{MeOImPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}$) ..	139
8. El desglose de los productos obtenidos en los ensayos de telomerización	144
9. Producción científica relacionada con la tesis	155

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción generalizada para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH, catalizada por complejos de paladio	14
Esquema 2. Telomerización industrial de 1,3-butadieno para la producción de 1-octanol por Kuraray (izquierda) y 1-octeno por Dow Chemical (derecha)	15
Esquema 3. Formación de carbeno de sales 1,3-dialquilimidazol (BMImX) con Pd (R = radical alquilo; X= anión; B = base; L = ligando auxiliar neutro)	21
Esquema 4. Mecanismo para la reducción de Pd(AcO) ₂ a Pd(0) en presencia de fosfina.....	23
Esquema 5. Mecanismo <i>bis</i> -alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH catalizada por Pd/fosfina	26
Esquema 6. Mecanismo <i>bis</i> -alil dipaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH catalizada por Pd/fosfina	29
Esquema 7. Obtención del acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol (MeOIMAcO).....	40
Esquema 8. Obtención de la fosfina PAr ^S Ar ₂ ^{mF}	41
Esquema 9. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.....	53
Esquema 10. Mecanismo <i>bis</i> -alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético catalizada por Pd/fosfina	57
Esquema 11. Mecanismo propuesto para la formación de los acetatos de butenilo (AcB) en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.	59
Esquema 12. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.....	60
Esquema 13. Telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes	73
Esquema 14. Mecanismo <i>bis</i> -alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes catalizada por Pd/fosfina	78
Esquema 15. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con metanol.....	79
Esquema 16. Formación de carbenos en la presencia de líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazol asociados al anión básico acetato (a) y al anión no-básico tetrafluorborato, pero en presencia de metóxido de sodio (b).....	81
Esquema 17. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con etanol	89
Esquema 18. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono	93
Esquema 19. Aplicaciones sintéticas de la δ -lactona (Lac1)	94

Esquema 20. Comparación de las diferentes reacciones para la producción de δ -lactona (1) .	96
Esquema 21. Mecanismo <i>bis</i> -alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono catalizada por Pd/fosfina.....	99
Esquema 22. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono	100
Esquema 23. Deslocalización de la carga del anión fenolato	103
Esquema 24. Telomerización de 1,3-butadieno con fenol	104
Esquema 25. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con fenol	107
Esquema 26. Reacción entre la fosfina iónica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}$ y el líquido iónico MeOImCl	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Enlace π formado por la retrodonación de la densidad electrónica del metal al orbital σ^* del enlace P-R (izquierda) y formación de los orbitales σ y σ^* del enlace P-R según el átomo enlazado directamente al fosforo (derecha)	19
Figura 2. Reactor Chemipress utilizado en las reacciones de telomerización (izquierda) y volúmen interno ajustable por el encaje de una pieza metálica central (derecha)	38
Figura 3. Espectros de ^{31}P RMN del proceso de transición de la fosfina neutra a la fosfina sulfonada, después de 3 horas (izquierda) y 5 horas (derecha)	42
Figura 4. Curva de presión de vapor del 1,3-butadieno.....	45
Figura 5. Variación de la (a) actividad catalítica y de la (b) selectividad en los telómeros con la cantidad de MeOImAcO	65
Figura 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz) de las mezclas catalíticas en AcOH a distintas proporciones molares $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{n\text{F}}/\text{Pd}$	68
Figura 7. Estructura del ligando empleado por Beller <i>et al</i>	76
Figura 8. Estructura del complejo IMesPd(dvds)	105
Figura 9. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del líquido iónico MeOImAcO (D_2O).....	117
Figura 10. Espectro de infrarrojo (ATR-IR) del líquido iónico MeOImAcO.....	118
Figura 11. Espectro HRMS-ESI ⁺ (a) experimental y (b) teórico del líquido iónico MeOImAcO	118
Figura 12. (a) ^1H RMN (400 MHz), (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz), (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (145,78 MHz) y (d) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (235,39 MHz) de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{n\text{F}}$ (CD_3OD).....	119
Figura 13. Espectro HRMS-ESI ⁻ (a) experimental y (b) teórico de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{n\text{F}}$	121
Figura 14. Recta de calibración para los dímeros.....	123
Figura 15. Recta de calibración para los acetatos de butenilo	123
Figura 16. Recta de calibración para los acetatos de octadienilo	124
Figura 17. Recta de calibración para los éteres metílicos	124
Figura 18. Recta de calibración para los éteres etílicos	124
Figura 19. Recta de calibración para las lactonas	125
Figura 20. Recta de calibración para los fenoxioctadienos	125
Figura 21. (a) ^1H RMN (400 MHz) de la mezcla de fenoxioctadienos y 1-fenoxi-2-buteno y (b) ampliación de las señales de interés	126

Figura 22. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 4-vinilciclohexeno	128
Figura 23. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-acetoxi-2,7-octadieno	129
Figura 24. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-metoxi-2,7-octadieno	131
Figura 25. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-etoxi-2,7-octadieno.....	132
Figura 26. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la δ -lactona.....	134
Figura 27. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la mezcla de fenoxioctadienos	136
Figura 28. Tapa del reactor Chemipress después de la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético bajo las condiciones optimizadas	126
Figura 29. Espectro de infrarrojo (ATR-IR) del polibutadieno producido en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético	127
Figura 30. (a) ^1H RMN (400 MHz) de la fosfina iónica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}\text{MeOIm}$ y (b) ampliación de las señales	141
Figura 31. (a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la fosfina iónica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}\text{MeOIm}$ y (b) ampliación de las señales	142

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético en la presencia de distintas triarilfosfinas	61
Tabla 2. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético en la presencia de distintas especies iónicas	66
Tabla 3. Variación de la actividad catalítica con la cantidad de fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	67
Tabla 4. Variación de la actividad catalítica con la cantidad de ácido acético	70
Tabla 5. Variación de la actividad catalítica con la temperatura de reacción	70
Tabla 6. Escalado de la reacción y estabilidad del catalizador	72
Tabla 7. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de distintas especies iónicas	80
Tabla 8. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de triarilfosfinas trifluorometiladas	85
Tabla 9. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de distintas triarilfosfinas	86
Tabla 10. Telomerización de 1,3-butadieno con etanol en la presencia de distintas triarilfosfinas	90
Tabla 11. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono en la presencia de distintas triarilfosfinas	101
Tabla 12. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono en la presencia de distintos líquidos iónicos de imidazol	102
Tabla 13. Telomerización de 1,3-butadieno con fenol	107
Tabla 14. Determinación de la reproductibilidad del método de reacción empleado	137
Tabla 15. Comparación de la actividad de las fosfinas iónicas $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ y $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}\text{MeOIm}$ en la telomerización de 1,3-butadieno con AcOH	143

RESUMEN

La presente tesis tiene por objetivo la aplicación de nuevas triarilfosfinas trifluorometiladas y sulfonadas en la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético, alcoholes, dióxido de carbono y fenol catalizada por complejos de paladio, en presencia de líquidos iónicos que contienen cationes imidazolio.

Para el primero de los estudios, se sintetizó el líquido iónico acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazolio (MeOImAcO) y se utilizó en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético en presencia de acetato de Pd(II) y distintas triarilfosfinas trifluorometiladas y/o sulfonadas. Los resultados demostraron que la actividad del sistema aumenta con el carácter π -ácido del ligando fosfina, en particular con la sal sódica de la bis(3,5-di-trifluorometilfenil)(3-sulfonatofenil)fosfina ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$). Igualmente se observó que la presencia del líquido iónico antes mencionado tiene un efecto importante para obtener elevadas conversiones y selectividades, ya que éste actúa como co-catalizador en el medio de reacción, debido a la presencia de los aniones acetato, que actúan como base en el proceso catalítico. En condiciones optimizadas, se obtuvo un TON muy elevado de 14600 con el 78% de selectividad al telómero lineal, 1-acetoxi-2,7-octadieno.

En segundo lugar, se investigó el efecto de distintos líquidos iónicos derivados del catión imidazolio en la telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes. Contrariamente a lo observado con el ácido acético, la conversión aumentó con el aumento de la basicidad del ligando. En presencia de líquidos iónicos con cationes 1,3-dialquilimidazolio y diferentes aniones, se observó, como norma general, la desactivación de los diferentes sistemas catalíticos Pd/ PAr_3 , con excepción de aquellos constituidos por las fosfinas menos básicas, cuya actividad se observó poco afectada o, en algunos casos, mejorada por la presencia de los líquidos iónicos con aniones tetrafluorborato. La desactivación del sistema catalítico observada con la mayoría de fosfinas puede estar relacionada con la formación de carbenos estables a partir del catión imidazolio y el catalizador de paladio, aunque no se han encontrado evidencias de estas especies en los análisis de RMN de las mezclas de reacción. Sin embargo,

cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de un líquido iónico con el catión 1,2,3-trialquilimidazolio, no se observó la desactivación de ninguno de los sistemas, lo que supone una sólida evidencia indirecta de la formación de carbenos de paladio catalíticamente inactivos con los derivados 1,3-dialquilimidazolio. Se obtuvo un TON máximo de 22170 con el 94% de selectividad al telómero lineal, 1-alcoxi-2,7-octadieno, en la reacción con metanol catalizada por $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y tris(*p*-metoxifenil)fosfina (PT*p*OMe) en presencia de metanolato sódico. Estos valores se redujeron a 9250 y al 93%, respectivamente, para la reacción con etanol bajo las mismas condiciones catalíticas.

Se investigó también la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono catalizada por $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y distintas triarilfosfinas. El mejor resultado se obtuvo con la tris(*p*-metoxifenil)fosfina, la más básica de todas las fosfinas ensayadas, usando diisopropiletilamina como base, hidroquinona como aditivo y acetonitrilo como disolvente. Con el sistema catalítico constituido por Pd y PT*p*OMe, se estudió el efecto de líquidos iónicos con catión imidazolio en el TON y en la distribución de los productos de la reacción. Así, se obtuvo un TON de 4540 en 5 h con el 96% de selectividad en la δ -lactona, cuando la reacción se llevó a cabo a 70°C, en ausencia de líquido iónico. Esta actividad catalítica fue prácticamente anulada por la presencia de los distintos líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazolio, corroborando una vez más la teoría de la formación de carbenos catalíticamente inactivos entre el catalizador de paladio y el catión imidazolio.

Finalmente, se estudió la telomerización de 1,3-butadieno con fenol catalizada por $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y las fosfinas $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ PT*p*OMe, como estereotipo de fosfina arílica ácida y básica respectivamente. Al igual que se observa para la reacción con ácido acético, los resultados demostraron que la actividad catalítica es más alta con el ligando marcadamente π -ácido y que la presencia del líquido iónico 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazolio tiene un efecto muy positivo sobre la conversión y la selectividad de la reacción. Así, se obtuvo un TON de 8810 con el 91% de selectividad en el telómero lineal, 1-fenoxi-2,7-octadieno, en la reacción catalizada por el sistema $\text{Pd}(\text{AcO})_2/\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}/\text{MeOImAcO}$.

RESUMO

A presente tese tem por objetivo a aplicação de novas triarilfosfinas trifluorometiladas e sulfonadas na reação de telomerização de 1,3-butadieno com ácido acético, álcoois, dióxido de carbono e fenol catalisada por complexos de paládio, na presença de líquidos iônicos que contêm cátions imidazólio.

Para o primeiro dos estudos, sintetizou-se o líquido iônico acetato de 3-(2-metóxi-1-metilimidazólio) (MeOImAcO) e se utilizou na telomerização de 1,3-butadieno com ácido acético em presença de acetato de Pd(II) e distintas triarilfosfinas trifluorometiladas e/ou sulfonadas. Os resultados demonstraram que a atividade do sistema aumenta com o caráter π -ácido do ligante fosfina, principalmente com a sal sódica da bis(3,5-di-trifluorometilfenil)(3-sulfonatofenil)fosfina ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$). Igualmente observou-se que a presença do líquido iônico antes mencionado tem um efeito importante para alcançar elevadas conversões e seletividades, já que este atua como co-catalisador no meio de reação, devido à presença dos ânions acetato, que atuam como base no processo catalítico. Sob condições otimizadas, obteve-se um alto TON de 14600 com 78% de seletividade ao telômero linear, 1-acetóxi-2,7-octadieno.

Em segundo lugar, investigou-se o efeito de distintos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio na telomerização de 1,3-butadieno com álcoois. Contrariamente ao observado com o ácido acético, a conversão aumentou com o aumento da basicidade do ligante. Na presença de líquidos iônicos com cátions 1,3-dialquilimidazólio e diferentes ânions, observou-se, como norma geral, a desativação dos diferentes sistemas catalíticos Pd/PAr₃, com exceção daqueles constituídos pelas fosfinas menos básicas, cuja atividade se observou pouco afetada ou, em alguns casos, melhorada pela presença dos líquidos iônicos com ânions tetrafluorborato. A desativação do sistema catalítico observada com a maioria das fosfinas pode estar relacionada com a formação de carbenos estáveis a partir do cátion imidazólio e o catalisador de paládio, ainda que não se tenham encontrado evidências destas espécies nas análises de RMN das misturas de reação. No entanto, ao realizar-se a reação na presença de um líquido iônico com o cátion 1,2,3-trialquilimidazólio, não se

observou a desativação de nenhum dos sistemas, uma evidência que sugere a formação de carbenos de paládio cataliticamente inativos com os derivados 1,3-dialquilimidazólio. Obteve-se um TON máximo de 22170 com 94% de seletividade ao telômero linear, 1-alcóxi-2,7-octadieno, na reação com metanol catalisada por Pd(AcO)₂ e tris(*p*-metóxifenil)fosfina (PT*p*OMe) na presença de metóxido de sódio. Estes valores reduziram-se a 9250 e 93%, respectivamente, para a reação com etanol nas mesmas condições catalíticas.

Investigou-se também a telomerização de 1,3-butadieno com dióxido de carbono catalisada por Pd(AcO)₂ e distintas triarilfosfinas. O melhor resultado foi obtido com a tris(*p*-metóxifenil)fosfina, a fosfina mais básica dentre todas as que foram testadas, usando diisopropiletilamina como base, hidroquinona como aditivo e acetonitrilo como solvente. Com o sistema catalítico constituído por Pd e este ligante, estudou-se o efeito de líquidos iônicos com cátion imidazólio no TON e na distribuição dos produtos de reação. Assim, obteve-se um TON de 4540 em 5 h com 96% de seletividade à δ -lactona, quando a reação foi mantida à 70°C, na ausência de líquido iônico. Esta atividade catalítica foi praticamente anulada pela presença dos distintos líquidos iônicos de 1,3-dialquilimidazólio, corroborando uma vez mais a teoria de formação de carbenos cataliticamente inativos entre o catalisador de paládio e o cátion imidazólio.

Finalmente, estudou-se a telomerização de 1,3-butadieno com fenol catalisada por Pd(AcO)₂ e as fosfinas PAr^SAr₂^{mF} ou PT*p*OMe, como estereótipo de fosfina arílica ácida e básica, respectivamente. Como observado para a reação com ácido acético, os resultados demonstraram que a atividade catalítica é mais alta com o ligante marcadamente π -ácido e que a presença do líquido iônico 3-(2-metóxi-1-metilimidazólio) tem um efeito muito positivo sobre a conversão e a seletividade da reação. Assim, obteve-se um TON de 8810 com 91% de seletividade ao telômero linear, 1-fenóxi-2,7-octadieno, na reação catalisada pelo sistema Pd(AcO)₂/ PAr^SAr₂^{mF}/MeOImAcO.

ABSTRACT

The present thesis aims the application of new trifluoromethylated sulfonated triarylphosphines in the telomerization reaction of 1,3-butadiene with acetic acid, alcohols, carbon dioxide and phenol catalyzed by palladium complexes, in the presence of ionic liquids containing imidazolium cations.

For the first study, the 3-(2-methoxyethyl)-1-methylimidazolium acetate (MeOImAcO) ionic liquid was synthesized and applied to the telomerization of 1,3-butadiene with acetic acid in the presence of Pd(II) acetate and different trifluoromethylated sulfonated tryarylphosphines. The results showed that the system activity increases with the π -acid character of the phosphine ligand, particularly with the sodium salt of the bis(3,5-di-trifluoromethylphenyl)(3-sulphonatephenyl)phosphine ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$). It was also observed that the presence of the aforementioned ionic liquid has an important effect to obtain high conversions and selectivities, since it acts as co-catalyst in the reaction medium, due to the presence of the acetate anions, which acts as base in the catalytic process. Under optimized conditions, a high TON of 14,600 was obtained with 78% selectivity to the linear telomer, 1-acetoxy-2,7-octadiene.

Second, the effect of different imidazolium ionic liquids in the telomerization of 1,3-butadiene with alcohols was investigated. Contrary to what was observed with acetic acid, the conversion increased with increasing basicity of the ligand. In the presence of ionic liquids with 1,3-dialkylimidazolium cations and different anions, it was observed, in general, the deactivation of the different catalytic systems Pd/ PAr_3 , with the exception of those constituted by the less basic phosphines, whose activity was observed little affected or, in some cases, enhanced by the presence of ionic liquids associated with tetrafluoroborate anions. The deactivation of the catalytic system observed with most phosphines may be related to the formation of stable carbenes between imidazolium cation and palladium catalyst, although no evidence of these species was found in the NMR analysis of the reaction mixtures. However, when the telomerization was performed in the presence of an ionic liquid with the 1,2,3-trialkylimidazolium cation, deactivation of neither of the systems was observed, an evidence that suggests the formation of catalytically inactive palladium carbenes with 1,3-

dialkylimidazolium derivatives. A maximum TON of 22170 with 94% selectivity to the linear telomer, 1-alcoxy-2,7-octadiene, was obtained in the reaction with methanol catalyzed by Pd(AcO)₂ and tris(*p*-methoxyphenyl)phosphine in the presence of sodium methoxide. These values were reduced to 9250 and 93%, respectively, for the reaction with ethanol under the same catalytic conditions.

It was also investigated the telomerization of 1,3-butadiene with carbon dioxide catalyzed by Pd(AcO)₂ and different triarylphosphines. The best result was obtained with tris(*p*-methoxyphenyl)phosphine, the most basic of all the phosphines tested, using diisopropylethylamine as a base, hydroquinone as an additive and acetonitrile as solvent. With the catalytic system constituted by Pd and this ligand, the effect of imidazolium ionic liquids on the TON and on the distribution of the reaction products was studied. Thus, a TON of 4540 with 96% selectivity to the δ -lactone was obtained in the reaction kept at 70°C for 5 h in the absence of ionic liquid. This catalytic activity was virtually annulled by the presence of the different 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids, corroborating once more the theory of formation of catalytically inactive carbenes between imidazolium cation and palladium catalyst.

Finally, it was studied the telomerization of butadiene with phenol catalyzed by Pd(AcO)₂ and PAr^SAr₂^{mF} or P*t*pOMe phosphines, as stereotypes of acid and basic aryl phosphines, respectively. As observed for the reaction with acetic acid, the results demonstrated that the catalytic activity is higher with the remarkably π -acid ligand and the presence of the 3-(2-methoxyethyl)-1-methylimidazolium acetate ionic liquid has a very positive effect on the conversion and selectivity of the reaction. Thus, it was obtained a TON of 8810 with 91% selectivity to the linear telomer, 1-phenoxy-2,7-octadiene, in the reaction catalyzed by the Pd(AcO)₂/PAr^SAr₂^{mF}/MeOImAcO system.

I. INTRODUCCIÓN

1. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

El término catálisis fue empleado por primera vez por Berzelius¹ en 1836 para identificar a aquellas sustancias capaces de favorecer la consumación de una reacción química. Por tanto, desde mediados del siglo XIX se definía un catalizador como un compuesto que añadido a la reacción aumenta su velocidad (fuerza catalítica) sin ser consumido o producido en el proceso.²

Los catalizadores se pueden clasificar en dos categorías: homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos son aquellos que actúan en la misma fase (gas o líquida) que los reactivos, mientras que los catalizadores heterogéneos son una fase distinta, generalmente una fase sólida, de la de los reactivos, que son líquidos o gases.

Los catalizadores homogéneos se pueden clasificar de diferentes formas. La más comúnmente aceptada es dividirlos atendiendo a la naturaleza de la especie catalítica. De acuerdo con esta clasificación, los catalizadores homogéneos se dividen en ácido-base, compuestos de metales de transición, organocatalizadores y biocatalizadores. No obstante, en un manifiesto abuso de lenguaje, comúnmente se denomina catálisis homogénea a la que involucra compuestos de metales de transición,³ identificándose el resto de catalizadores homogéneos por su nombre específico (ácido-base, organocatalizadores y enzimas).

La contribución de procesos catalíticos homogéneos en la industria es significativamente menor que la de los procesos catalíticos heterogéneos, ya que los primeros sólo representan alrededor de 20% del total de los procesos catalíticos industriales. No obstante, la importancia de la catálisis homogénea ha aumentado rápidamente en las últimas décadas, principalmente por su aplicación a la síntesis de productos farmacéuticos y, en general, al desarrollo de la química fina. El papel relevante de la catálisis homogénea catalizada por

¹Berzelius, J.J.; *Annls. Chim. Phys.* **1836**, 61, 146.

²Cole-Hamilton, D.J.; *Science* **2003**, 299, 1702.

³Van Leeuwen, P.W.N.; *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*; Kluwer Academic Publishers, 2004, pág. 6.

metales de transición se pone de manifiesto por la concesión de tres premios Nobel en este siglo, en 2001,⁴ 2005⁵ y 2010⁶ a científicos de esta área.

Los catalizadores homogéneos presentan algunas ventajas respecto a los heterogéneos. Por una parte, la accesibilidad de todos los centros activos a los reactivos minimiza los problemas de difusión, lo que comporta frecuentemente mayores actividades de los catalizadores homogéneos cuando se comparan con los heterogéneos, que por su naturaleza solo son activos en la superficie o interface. Por otra parte, los catalizadores homogéneos son lo que se denomina de sitio único (*single site*), es decir todos los centros catalíticos, moléculas, complejos, etc, son idénticos, una condición fundamental para obtener elevadas selectividades, contrariamente a los catalizadores heterogéneos, que son, en general, de sitio múltiple (*multiple site*) y muestran peores selectividades.

Por otra parte, los mecanismos de reacción de los catalizadores homogéneos han sido más estudiados y existe una mejor comprensión sobre los mismos que en los sistemas heterogéneos. Por este motivo, es más fácil controlar y manipular los parámetros del proceso catalítico para mejorar las prestaciones en el caso de los catalizadores homogéneos. Sin embargo, los procesos homogéneos muestran también algunas desventajas que limitan su utilización. En general, los catalizadores homogéneos son más inestables que los heterogéneos, en particular al aumentar la temperatura de la reacción y, sobre todo, la separación del catalizador del producto de reacción y, eventualmente, de los reactivos, al final del proceso, es difícil y cara, ya que se encuentran molecularmente dispersos en una fase.

Los catalizadores homogéneos, tal como se han definido en el abuso de lenguaje antes mencionado, es decir los complejos metálicos de metales de transición, consisten en un centro metálico enlazado a diversos ligandos. Algunos de ellos son los denominados ligandos auxiliares, es decir no son reactivos y su papel es modificar estérica- y electrónicamente el centro

⁴The Nobel Foundation. The Nobel Prize in Chemistry 2001 [archivo en línea]: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/ [consulta: 25 noviembre 2016].

⁵The Nobel Foundation. The Nobel Prize in Chemistry 2005 [archivo en línea]: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/ [consulta: 25 noviembre 2016].

⁶The Nobel Foundation. The Nobel Prize in Chemistry 2010 [archivo en línea]: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/ [consulta: 25 noviembre 2016].

metálico. Los ligandos auxiliares más usados son las fosfinas y, en menor medida, las iminas, aunque alcóxidos, carbenos, aminas, haluros y otros ligandos también son importantes en algunas reacciones. En cuanto a los ligandos que participan directamente en la reacción, es decir las especies que son en realidad reactivos activados por su coordinación al metal, cabe mencionar a los alquenos, monóxido de carbono, hidruros, arilos y alquilos, acetiluros, acilos, alilos, etc. La estabilización de estos ligandos requiere muy a menudo de la presencia de orbitales *d* en el metal de energía accesible para estabilizar la especie y a eso se debe la especificidad de los metales de transición en los procesos que involucran estos intermedios de reacción.

Los complejos metálicos que participan en los procesos catalíticos muestran geometrías diversas, plano-cuadrada, bipirámide trigonal, tetraédrica y, en algunos casos, octaédrica. Los procesos catalíticos discurren a través de diversas etapas en las que la modificación de la geometría del metal y las bajas energías de coordinación y disociación de los ligandos juegan un papel fundamental. Entre los procesos catalíticos homogéneos más importantes, destacan la hidrogenación de alquenos y carbonilos, la carbonilación de alquenos (hidroformilación e hidroxycarbonilación) y haluros de alquilo, las reacciones de formación de enlaces C-C (*cross-coupling*, reacciones de Heck, Sonogashira, sustitución alílica, etc.), las reacciones de oxidación de alquenos y las reacciones de oligomerización, telomerización y polimerización de alquenos y dienos.⁷

El comportamiento de un catalizador se suele medir por tres parámetros. El primero es el número de rotación (*turnover number*), que comúnmente se indica como TON y se define como el número de ciclos catalíticos que realiza el catalizador sin que este sufra la desactivación, indicando así su estabilidad y su capacidad de regeneración en la reacción. El segundo es la frecuencia de rotación (*turnover frequency*), comúnmente indicada como TOF, que se caracteriza como una medida de la velocidad de la reacción al relacionar la cantidad en moles de reactivos consumida por mol de catalizador y por unidad de tiempo. Finalmente, el tercer parámetro que define a un catalizador es la selectividad, que refleja su capacidad para formar los productos con los grupos

⁷Keim, W.; En *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (Ed. Graziani, M.; Giongo, M.), Plenum Press, 1984, pág. 132 y siguientes.

funcionales deseados, y con posición y estereoquímica específicas. Así, un catalizador ideal es aquél que permite obtener selectivamente la mayor cantidad del producto de reacción deseado, en el menor tiempo posible y con el mayor número de ciclos del catalizador posibles.

2. LA REACCIÓN DE TELOMERIZACIÓN

El término telomerización se utiliza para describir distintos procesos en diferentes campos de la química. De acuerdo con la IUPAC, por ejemplo, la telomerización se define como “la formación de un oligómero de adición, por una reacción en cadena, en la que una transferencia de cadena limita la longitud del polímero (telómero) producido”. En el contexto de la catálisis homogénea, la telomerización se refiere a la dimerización u oligomerización de 1,3-dienos (taxógeno) seguida de la adición de un nucleófilo (telógeno). El número de telógenos empleados es extenso, e incluye agua^{8,9} alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles, aminas,^{10,11} silanos,¹² dióxido de carbono, etc. El otro componente de la reacción es el 1,3-dieno, el taxógeno, que es comúnmente 1,3-butadieno, aunque otros dienos conjugados, como el isopreno, también se han empleado en esta reacción.¹³

La telomerización de 1,3-dienos es una reacción catalítica importante debido a su versatilidad y a una eficiencia atómica del 100%, que proporciona beneficios económicos y ecológicos, que derivan de la minimización de residuos y simplificación del proceso químico, y su capacidad de alargar la cadena hidrocarbonada, mientras que al mismo tiempo permite la incorporación de diversos grupos funcionales y la conservación de dos instauraciones en el producto.¹⁴ El valor añadido de la reacción es elevado como consecuencia de

⁸ Atkins, K.E.; Walker, W.E.; Manyik, R.M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 330.

⁹ Monflier, E.; Bourdauducq, P.; Couturier, J.L.; Kervennal, J.; Mortreux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 29.

¹⁰ Prinz, T.; Keim, W.; Driessen-Holscher, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *33*, 1708.

¹¹ Maddock, S.M.; Finn, M.G.; *Organometallics* **2000**, *19*, 2684.

¹² Tsuji, J.; Hara, M.; Ohno, K.; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2143.

¹³ Torrente-Murciano, L.; Nielsen, D.; Jackstell, R.; Beller, M.; Cavell, K.; Lapkin, A.A.; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *5*, 1206.

¹⁴ Haulsoul, P.J.C.; Parvulescu, A.N.; Lutz, M.; Spek, L.; Bruijninx, P.C.A.; Weckhuysen, B.M.; Gebbink, R.J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7972.

emplearse sustratos baratos, como 1,3-butadieno, metanol, etileno glicol, agua, amonio o ácidos orgánicos y la complejidad y funcionalización del producto de reacción obtenido. En este sentido, la capacidad de usar una gran variedad de telógenos, incluyendo nucleófilos polifuncionales, proporciona una nueva gama de nuevos productos, potencialmente valiosos, tales como poliéteres derivados de carbohidratos.^{15,16}

La reacción de telomerización fue descubierta independientemente por Smutny¹⁷ y Takahashi *et al.*¹⁸ en 1967, mientras trabajaban en la dimerización de 1,3-butadieno catalizada por complejos de paladio. A partir de estos artículos pioneros, se han ensayado una gran variedad de metales con éxito como catalizadores para esta reacción, incluyendo cobalto, rodio, níquel y platino, pero los sistemas catalíticos basados en paladio han demostrado ser superiores en actividad y selectividad a los de cualquier otro metal.¹⁹ Los sistemas catalíticos basados en complejos de paladio contienen ligandos auxiliares tales fosfinas, isonitrilos y carbenos N-heterocíclicos.²⁰ No obstante, las fosfinas alquílicas, las arílicas y sus análogas sulfonadas son los ligandos más comúnmente empleados.²¹ Cabe mencionar en este punto, que las triarilfosfinas trifluorometiladas, cuya capacidad π -aceptora aumenta con el número de sustituyentes trifluorometilo no han sido ensayadas en esta reacción.

Para ilustrar un proceso de telomerización, en el Esquema 1 se muestra la reacción del 1,3-butadieno con el nucleófilo genérico NuH. La reacción conduce a dos productos, un isómero lineal y otro ramificado, dependiendo de la posición del ataque nucleofílico de la base conjugada de NuH. El primero de los isómeros puede obtenerse en cualquiera de sus dos isómeros geométricos, *E* y *Z*, siendo el isómero *E* típicamente el predominante. Los productos secundarios comunes incluyen 1,3,7-octatrieno, el producto de la dimerización lineal de 1,3-

¹⁵ Hénin, F.; Bessmertnykh, A.; Serra-Muns, A.; Muzart, J.; Baillia, H.; *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 511.

¹⁶ Desvergnès-Breuil, V.; Pinel, C.; Gazelot, P.; *Green Chem.* **2001**, 3, 175.

¹⁷ Smutny, E.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6793.

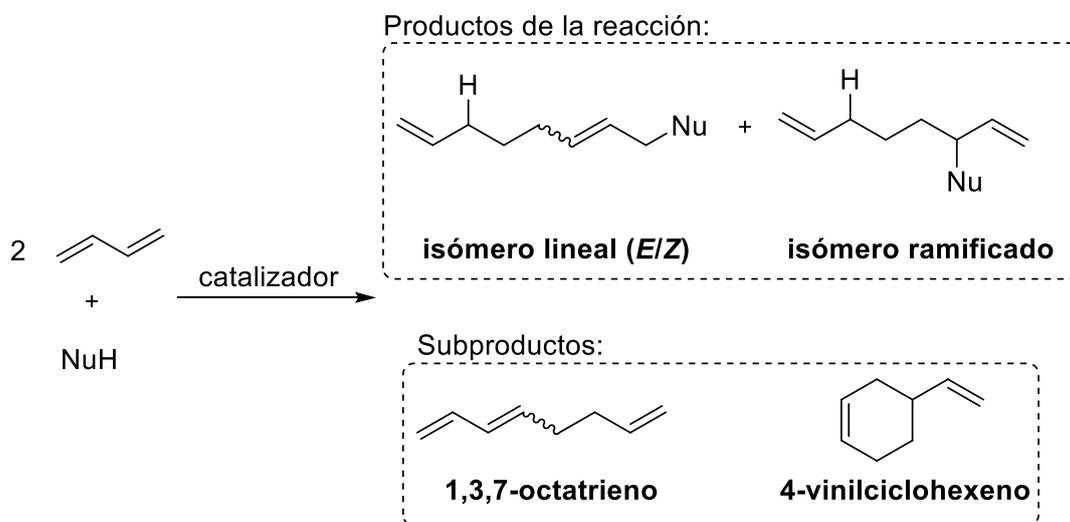
¹⁸ Takahashi, S.; Shibano, T.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2451.

¹⁹ Grenouillet, P.; Neibecker, D.; Poirier, J.; Tkatchenko, I.; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 796.

²⁰ Musco, A.; Perego, C.; Tartari, V.; *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, L147.

²¹ Benvenuti, F.; Carlini, C.; Lami, M.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 144, 27.
Reyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3598.

butadieno sin la adición de NuH, y 4-vinilciclohexeno, el producto de dimerización de 1,3-butadieno a través de una reacción Diels-Alder.²²



Esquema 1. Reacción generalizada para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH, catalizada por complejos de paladio.

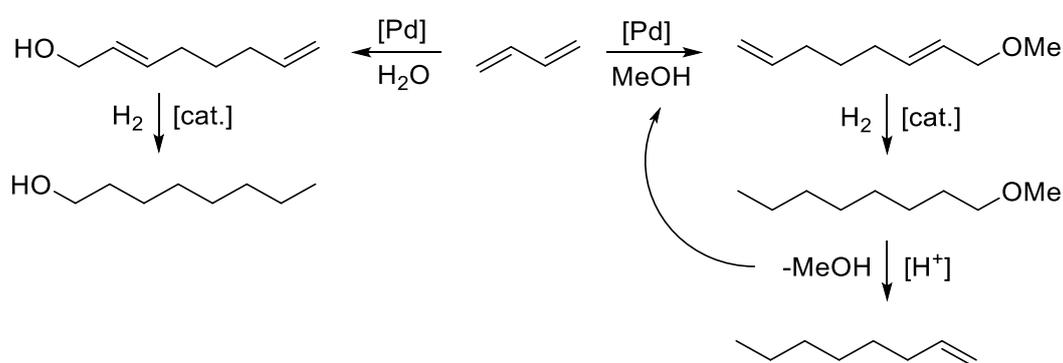
2.1 VIABILIDAD COMERCIAL DE LA REACCIÓN DE TELOMERIZACIÓN

Como cabe esperar, la naturaleza del catalizador, del nucleófilo y del 1,3-dieno tiene una influencia decisiva en la estabilidad, velocidad y selectividad de la reacción. Como es habitual, tanto los factores estéricos, como los electrónicos de los tres actores son determinantes en el proceso catalítico. Como consecuencia, cada reacción específica debe ser optimizada para producir el producto deseado con una selectividad satisfactoria y una velocidad aceptable. Cuando se emplean reactivos baratos, tales como 1,3-butadieno y metanol por ejemplo, el coste del catalizador de Pd y, en mayor o menor grado, el coste de los ligandos auxiliares son determinantes en la viabilidad económica del proceso, aunque este efecto puede ser mitigado usando una carga baja del catalizador, es decir catalizadores muy activos con elevado TON y, eventualmente, reciclándolos.²³ Una evaluación del coste del catalizador, en relación al de los reactivos y el producto, requiere TONs para la telomerización

²²Hartwig, J.F.; *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*; University Science Books, Sausalito, 2010.

²³Littke, A.F.; Fu, G.C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.

catalizada por Pd, del orden de 10^5 - 10^6 , que corresponde a una carga máxima del 0,001% mol del metal o inferior. Para que un proceso sea viable industrialmente, es necesario obtener quimioselectividades y regioselectividades elevadas, típicamente > 95%. Estas condiciones se cumplen, por ejemplo, para la telomerización operada por la compañía Kuraray en Japón desde 1991, para producir el plastificante 1-octanol a una escala de 5000 tm/año, mediante la reacción de 1,3-butadieno y agua para obtener el 2,7-octadienol, que a su vez es hidrogenado a 1-octanol (Esquema 2).^{24,25}



Esquema 2. Telomerización industrial de 1,3-butadieno para la producción de 1-octanol por Kuraray (izquierda) y 1-octeno por Dow Chemical (derecha).

En 1992, Dow Chemical patentó un proceso alternativo para la producción de 1-octeno, un co-monómero usado en la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), mediante una reacción de telomerización. El proceso entró en funcionamiento en 2008 en Tarragona y presumiblemente consiste en una telomerización, catalizada por un catalizador de paladio, de 1,3-butadieno de la fracción C4 cruda del craqueo del petróleo con metanol para dar 1-metoxi-2,7-octadieno. Es posible usar esta fracción directamente porque, de entre todos los productos de esta mezcla, sólo el 1,3-butadieno reacciona en condiciones de la telomerización. A continuación, el éter insaturado es completamente hidrogenado y subsecuentemente craqueado a 1-octeno y metanol, que es reciclado al reactor de telomerización (Esquema 2).²⁶

²⁴Maeda, T.; Tokitoh, Y.; Yoshimura, N.; EP0296550, **1987**.

²⁵Tokitoh, Y.; Yoshimura, N.; EP0287066, **1988**.

²⁶Bohley, R.C.; Jacobsen, G.B.; Pelt, H.L.; Schaart, B.J.; Schenk, M.; van Oeffelen, D.A.G.; WO92/10450, **1992**.

En un proceso similar al anterior, Shell patentó un proceso de telomerización para la producción de 1-octeno, usando 1,3-butadieno y un ácido carboxílico, por ejemplo ácido acético, seguida de la hidrogenación del éster del dieno y la pirólisis posterior para producir la α -olefina.^{27,28} No existen evidencias de que este proceso se haya llevado a planta, ya que Shell produce 1-octeno como uno de los productos de SHOP.²⁹

Junto a los desarrollos industriales expuestos anteriormente, se han realizado un gran número de estudios académicos para ampliar el alcance de la reacción de telomerización, la elucidación de los detalles del mecanismo de reacción y modificaciones del proceso que permitan una producción más eficiente y la separación de los productos. Estos estudios se encuentran resumidos en diferentes artículos de revisión.^{30,31}

2.2 SELECCIÓN DEL CATALIZADOR Y LIGANDOS PARA LA REACCIÓN DE TELOMERIZACIÓN

Se han explorado una gran variedad de ligandos y catalizadores con el propósito de aumentar la estabilidad, la actividad y, particularmente, la selectividad para la reacción de telomerización. Como se ha comentado anteriormente, los sistemas catalíticos basados en complejos Pd/fosfina son los más empleados, aunque la mayoría de los casos descritos en la literatura académica emplean cargas relativamente altas de catalizador. Una excepción, que se debe mencionar en el contexto del presente trabajo, es el caso de un catalizador de paladio y ligandos carbeno N-heterocíclicos estéricamente impedidos.³²

Entre los precursores de paladio comúnmente empleados para las reacciones de telomerización cabe mencionar el $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetato), o compuestos de Pd(0) como la $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ o $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba =

²⁷ Drent, E.; Jager, W.W.; EP1671940, **2004**.

²⁸ Slauch, L.H.; US Patent 5030792, **1991**.

²⁹ Vogt, D. in: Cornils, B.; Herrmann, W.A. (Eds.); *Aqueous Phase Organometallic Catalysis – Concepts and Applications*; Wiley, VCH, 2004, pág. 639-645.

³⁰ Bruijninx, P.C.A.; Jastrzebski, R.; Hausoul, P.J.C.; Gebbink, R.J.M.; Weckhuysen, B.M.; *Top. Organomet.Chem.* **2012**, *39*, 45.

³¹ Behr, A.; Becker, M.; Beckmann, T.; Johnen, L.; Leschinski, J.; Reyer, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3598.

³² Clement, N.D.; Routaboul, L.; Grotevendt, A.; Jackstell, R.; Beller, M.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7408.

dibencilidenacetona). Si se utiliza un compuesto de Pd(II) como precursor, se requiere un proceso de activación que comporta la reducción del metal, normalmente por la fosfina, en presencia de base.^{15,33}

La práctica general de la catálisis homogénea, y de la reacción de telomerización en particular, demuestra que la actividad y la selectividad de las reacciones catalizadas por complejos Pd/fosfina se pueden optimizar por la modulación de las propiedades del ligando fosfina, en particular y clásicamente, la variación de la naturaleza y del tamaño de los sustituyentes en los anillos aromáticos de las triarilfosfinas.

En resumen, un sistema catalítico típico para la telomerización de dienos consiste en una fuente de paladio y al menos dos equivalentes de aril- o alquifosfina como ligando. La adición de bases, típicamente aminas o alcóxidos, es en general beneficiosa para la actividad catalítica, ya que facilitan el ataque del nucleófilo en la etapa determinante de la velocidad y, en el caso de las aminas, en la reducción de Pd(II) a Pd(0).^{34,35}

Benvenuti *et al.* realizaron un estudio exhaustivo del efecto de diversas alquil y aril fosfinas, incluyendo algunas difosfinas, en la telomerización de 1,3-butadieno y metanol catalizada por paladio.³⁶ Las difosfinas se mostraron considerablemente menos activas que las monofosfinas y, como regla general, el aumento de la basicidad de la fosfina comportó un aumento en la conversión para esta reacción.

2.2.1 Fosfinas como ligandos para el catalizador metálico

Las fosfinas terciarias, de fórmula general PR_3 , son quizás los ligandos más importantes en catálisis homogénea. La popularidad de estos ligandos como ligandos auxiliares deriva de la fácil modificación de sus propiedades electrónicas y estéricas, que pueden ser moduladas de una manera sistemática y previsible a través de una gama muy amplia de variaciones de los tres

³³ Amatore, C.; Juntand, A.; M'Barki, M.A.; *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.

³⁴ Hanes, R.M.; US Patent 4642392, **1987**.

³⁵ Jacobsen, G.B.; Pelt, H.L.; Schaart, B.J.; WO91/09822, **1991**.

³⁶ Benvenuti, F.; Carlini, C.; Lami, M.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *144*, 27.

sustituyentes. Estos ligandos estabilizan una gran variedad de complejos metálicos y organometálicos relevantes en catálisis homogénea.³⁷

A diferencia de los ligandos trialkilamina, con las que son isoelectrónicas, las fosfinas pueden, además de donar el par de electrones no compartidos al metal, actuar como ligandos π -aceptores, aceptando densidad electrónica del metal en orbitales antienlazantes del ligando. El carácter más o menos π -aceptor de las fosfinas, normalmente denominado el carácter π -ácido, al igual que el carácter más o menos básico, depende de los sustituyentes del fósforo. No obstante, la separación del carácter σ -dador y π -aceptor de las fosfinas, es decir, la donación y retrodonación de densidad electrónica del ligando al metal no es, en sentido estricto, posible.

Las fosfinas alquílicas presentan un carácter π -ácido muy débil, mientras los grupos arilo, dialquilamino y alcóxido aportan un carácter π -ácido creciente. Un caso extremo de carácter π -ácido es el ligando PF_3 , que es comparable a la del ligando CO.

Aunque hasta los años 80 del pasado siglo se había considerado que el orbital π^* del ligando responsable de la aceptación de la densidad electrónica del metal era un orbital $3d$ del fósforo, en la actualidad se considera, y existen evidencias experimentales al respecto,³⁸ que el orbital del ligando que se combina con los orbitales d del metal es, de una forma simplificada, una combinación de orbitales σ^* centrados en el fósforo y los átomos con los que está enlazado. Este orbital resulta ser de simetría π respecto al enlace M-P, como se observa en la Figura 1.³⁹ A medida que los sustituyentes del átomo de fósforo se hacen más electronegativos, el orbital de simetría π^* antes mencionado disminuye en energía y se hace más accesible para su combinación con el orbital d del metal, lo que comporta una mayor retrodonación de densidad de carga del metal al ligando, como se representa esquemáticamente en la Figura 1. Así, la ordenación del carácter π -ácido de los ligandos fosforados comúnmente aceptada es como sigue:⁴⁰

³⁷ Song, S.; Alyea, E.C.; *Comments Inorg. Chem.* **1996**, *18*, 145.

³⁸ Adams, R.D.; Rassolov, V.; Zhang, Q.; *Organometallics* **2013**, *32*, 6368.

³⁹ Alyea, E.C.; Song, S.; *Comments Inorg. Chem.* **1996**, *18*, 189.

⁴⁰ Dias, P.B.; Piedade, M.E.M.; Simões, J.A.M.; *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 737.

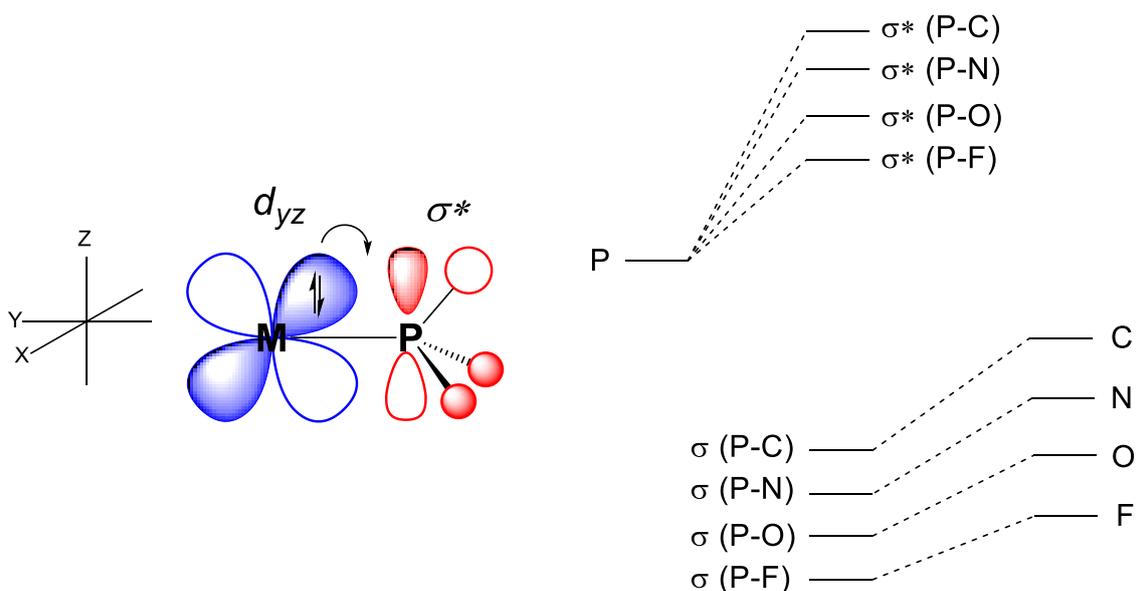


Figura 1. Enlace π formado por la retrodonación de la densidad electrónica del metal al orbital σ^* del enlace P-R (izquierda) y formación de los orbitales σ y σ^* del enlace P-R según el átomo enlazado directamente al fósforo (derecha).

La combinación del carácter σ -dador y del carácter π -aceptor determina los efectos electrónicos que el ligando confiere al centro metálico. Las fosfinas con sustituyentes electroatrayentes son capaces de drenar densidad electrónica del átomo de fósforo, disminuyendo su capacidad σ -dadora, aumentando a la vez la retrodonación. Como consecuencia, los enlaces del metal con el resto de los ligandos se hacen menos fuertes, favoreciendo su labilidad.

Las fosfinas triarílicas funcionalizadas con sustituyentes trifluorometilo, por ejemplo, han demostrado tener efectos beneficiosos, ya sea en la actividad o en la selectividad de numerosas reacciones catalíticas, como por ejemplo acoplamiento carbono-carbono^{41, 42, 43} o algunas carbonilaciones.^{44, 45, 46} El efecto electroatrayente de los grupos trifluorometilo en los anillos aromáticos de una fosfina disminuye su basicidad y, por lo tanto, la densidad electrónica que

⁴¹ Vogler, T.; Studer, A.; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 129.

⁴² Ng, S.; Ho, C.Y.; Jamison, T.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11513.

⁴³ McConville, M.; Saidi, O.; Blacker, J.; Xiao, J.; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2692.

⁴⁴ Koeken, A.C.J.; van Vilet, M.C.A.; van de Roeke, L.J.P.; Deelma, B.J.; Keurentjes, J.T.F.; *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 179.

⁴⁵ Palo, D.R.; Erkey, C.; *Organometallics* **2000**, *19*, 81.

⁴⁶ Fujita, S.; Fujisawa, S.; Bhanage, B.M.; Arai, M.; *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1307.

aporta el ligando sobre el metal. Esta variación en los efectos electrónicos del catalizador, que va a ser más intensa con el aumento del número de grupos trifluorometilo en la estructura del ligando, es la responsable de la modificación de la velocidad en alguna etapa crucial del ciclo catalítico y, a veces, en la selectividad del proceso.

2.2.2 Telomerización en líquidos iónicos de imidazol

Los líquidos iónicos (LIs) constituyen una de las plataformas líquidas más efectivas y versátiles para la catálisis multifásica de metales de transición.^{47,48} De hecho, los LIs han sido empleados como disolventes y agentes inmovilizadores para la catálisis homogénea de metales de transición²⁸ y como soportes líquidos para catalizadores heterogéneos y nanopartículas de metales de transición.^{49,50} En muchos casos, el papel del líquido iónico no es sólo inmovilizar el catalizador, sino también actuar como agente modificador y/o estabilizador a través de las interacciones de débiles a fuertes de su catión y/o anión con el catalizador.^{51,52} En comparación con las reacciones realizadas en disolventes moleculares tradicionales, los procesos realizados en LIs ofrecen beneficios ambientales y económicos específicos y frecuentemente significativos, en términos de inmovilización del catalizador y también permitiendo la separación del producto, cuando éste no es miscible con el LI en el cual se encuentra el catalizador.⁵³ Ambos factores facilitan el reciclaje del catalizador, pudiendo elevar el TON global del proceso.⁵⁴

Se han descritas diversas familias de LI.⁵⁵ Entre éstas, una de las más empleadas es la de las sales de cationes imidazolio, que se han utilizado como disolventes en una gran variedad de reacciones homogéneas catalizadas por paladio. Es necesario mencionar en este punto, que la identificación de las

⁴⁷ Hallet, J.P.; Welton, T.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.

⁴⁸ Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 3773.

⁴⁹ Gu, Y.L.; Li, G.X.; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817.

⁵⁰ Scholten, J.D.; Leal, B.C.; Dupont, J.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 184.

⁵¹ Ochsner, E.; Schneiders, K.; Junge, K.; Beller, M.; Wasserscheid, P.; *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 364.

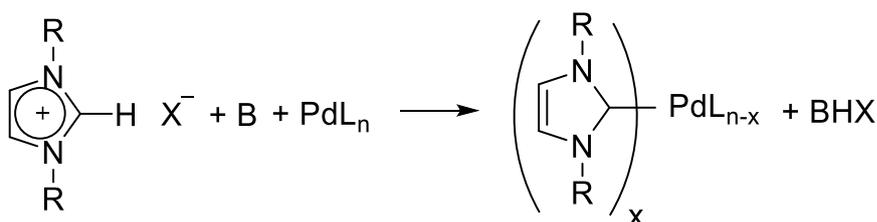
⁵² Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P.; *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91.

⁵³ Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

⁵⁴ Cavell, K.J.; McGuinness, D.S.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671.

⁵⁵ Dupont, J.; *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223.

especies catalíticas en un líquido iónico constituido por una sal del catión 1,3-dialquilimidazolio, que son los LIs más usados, debe realizarse con precaución. Esto es así, porque cuando los precursores metálicos se combinan con bases capaces de desprotonar la posición C2-H, o incluso C4,5-H, del catión imidazolio, se pueden formar complejos carbeno N-heterocíclicos estables (Esquema 3).⁵⁶ Estos carbenos pueden originar especies catalíticas más activas que las formadas en disolventes convencionales o llevar a la completa desactivación del catalizador.



Esquema 3. Formación de carbeno de sales 1,3-dialquilimidazol (BMImX) con Pd (R = radical alquilo; X = anión; B = base; L = ligando auxiliar neutro).

Por ejemplo, en un estudio sobre la telomerización de butadieno con agua, para formar 2,7-octadien-1-ol como el producto principal y 1,3,6-octatrieno como producto secundario, usando PdCl₂ como precursor catalítico en presencia de los LIs, BMImBF₄ y BMImPF₆ (BMIm es el catión 1-butil-3-metilimidazolio), y acetonitrilo, se observó que la especie catalíticamente activa era el complejo *trans*-PdCl₂L₂, en el que L representa el ligando carbeno que aparece en el Esquema 3.⁵⁷ La mezcla de reacción era homogénea en las condiciones de reacción (70°C), pero los productos se pudieron separar fácilmente enfriando la mezcla de reacción por debajo de 5°C, temperatura en la cual se originaron dos fases, una de las cuales contenía los productos de la reacción y la otra el catalizador. En este caso, la reacción de telomerización fue activada en ausencia de CO₂, que es necesario para la reacción en disolventes moleculares convencionales. Sin embargo, la conversión y selectividad de la reacción aumentan por la adición de este gas al reactor.⁵⁸ Por otra parte, se ha observado la completa desactivación de los sistemas catalíticos formados por

⁵⁶ Lebel, H.; Janes, M.K.; Charette, A.B.; Nolan, S.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046.

⁵⁷ Dullius, J.E.L.; Suarez, P.A.Z.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 815.

⁵⁸ Silva, S.M.P.; Suarez, A.Z.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *J. Polym. Bull.* **1998**, *40*, 401.

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y PPh_3 o sus análogas sulfonadas en la telomerización de butadieno con metanol cuando se añaden LIs con cationes 1,3-dialquilimidazolio como co-disolventes. La desactivación se atribuye a la formación de complejos estables Pd-carbeno inactivos. Sin embargo, al substituir LIs con cationes BMIm^+ por cationes 1,2,3-trialquilimidazolio, en los que la substitución del C2 bloquea la formación de carbenos a través de esta posición, se obtuvieron sistemas catalíticos activos y selectivos para esta reacción.⁵⁹ En este caso, además, una vez concluida la reacción, el catalizador disuelto en el LI se separó del producto de la reacción por simple decantación y la disolución del catalizador pudo ser reutilizada cuatro veces con una pérdida de actividad moderada.

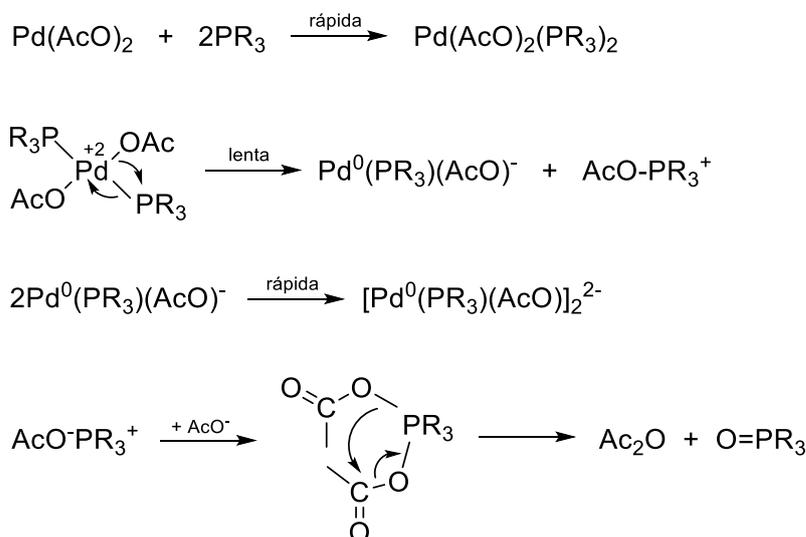
3. EL MECANISMO DE LA REACCIÓN DE TELOMERIZACIÓN

Para la telomerización de 1,3-butadieno catalizada por complejos de paladio se han propuesto dos mecanismos diferentes, dependiendo del nucleófilo utilizado. La especie activa es un compuesto de Pd(0), que se puede generar a partir de pre-catalizadores de Pd(0) o uno de Pd(II). Por ejemplo, cuando se emplea $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y PPh_3 como precursor, la especie es reducida *in situ* de acuerdo con el mecanismo descrito por Amatore *et al.* (Esquema 4).⁶⁰ Un estudio cinético reveló que en una primera etapa se forma el complejo *trans*- $\text{Pd}(\text{AcO})_2(\text{PR}_3)_2$. Esta especie evoluciona a través de una reducción interna, que es la etapa determinante de la velocidad de la reacción de activación del catalizador. De esta manera, la fosfina es oxidada al correspondiente óxido de fosfina. La velocidad de formación del complejo de Pd(0) es sensible a factores estéricos y electrónicos. Cuanto más sustituida es la fosfina por grupos electroaceptores más rápida es la reacción de activación del catalizador. En este estudio se propone que el complejo binuclear $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\text{AcO})]_2^{2-}$ es la especie de Pd(0) activa, aunque es posible que a las bajas concentraciones empleadas en muchas reacciones catalíticas y

⁵⁹ Magna, L.; Chauvin, Y.; Niccolai, G.P.; Basset, J.-M.; *Organometallics* **2003**, *22*, 4418.

⁶⁰ Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; MBarki, M.A.; *Organometallics* **1995**, *14*, 1818.

particularmente cuando se emplean relaciones iniciales $\text{PR}_3/\text{Pd} > 2$ la especie mayoritaria sea $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{AcO})]^-$.



Esquema 4. Mecanismo para la reducción de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ a $\text{Pd}(0)$ en presencia de fosfina.

En cualquier caso, los resultados de Amatore *et col.* deben aplicarse con cautela cuando se trabaja en condiciones catalíticas, ya que se basan en resultados electroquímicos realizados en ausencia de butadieno u otros reactivos.

El primer mecanismo para la telomerización, que es el generalmente aceptado para la reacción con alcoholes, es el del complejo *bis*-alil monopaladio (Esquema 5). Este mecanismo se basa en los resultados obtenidos por Jolly *et al.*,^{61,62,63,64,65} y complementado por las evidencias descritas por Beller *et al.*^{66,67} El proceso se inicia por el acoplamiento oxidativo de dos moléculas de butadieno coordinadas a las especies de $\text{Pd}(0)$ del ligando fosfina (**A**), que lleva a la formación del intermedio $(1,2,3,8-\eta^3, \eta^1-2,6\text{-octadienil})\text{Pd}(\text{PR}_3)$ (**B**). Este acoplamiento oxidativo es reversible, lo que se ilustra por el hecho de que **B** sólo es estable a altas concentraciones de butadieno. A continuación, se produce la protonación por NuH en la posición 6, que conduce al intermedio

⁶¹ Benn, R.; Jolly, P.W.; Joswig, T.; Mynott, R.; Schick, K.P.; *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 680.

⁶² Benn, R.; Jolly, P.W.; Mynott, R.; Raspel, B.; Schenker, G.; Schick, K.P.; Schroth, G.; *Organometallics* **1985**, *4*, 1945.

⁶³ Döhning, A.; Jolly, P.W.; Mynott, R.; Schick, K.P.; Wilke, G.; *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1198.

⁶⁴ Jolly, P.W.; *Angew Chem.* **1985**, *97*, 279; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 283;

⁶⁵ Jolly, P.W.; Mynott, R.; Raspel, B.; Schick, K.P.; *Organometallics* **1986**, *5*, 473.

⁶⁶ Huo, C.-F.; Jackstell, R.; Beller, M.; Jiao, H.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 431.

⁶⁷ Vollmüller, F.; Krause, J.; Klein, S.; Mägerlein, W.; Beller, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1825.

alil-alqueno [(1,2,3,7,8- η^3 , η^2 -2,7-octadienil)Pd(PR₃)]Nu (**C**). El complejo **C** es el intermedio fundamental en el ciclo, ya que a partir del mismo se inician varios caminos de reacción. Primero, y menos importante, puede ocurrir la desprotonación por el nucleófilo en la posición 4, que lleva a la formación del dímero octatrieno. Este proceso está favorecido, en general, por temperaturas elevadas, concentraciones de fosfina o de butadieno altas y, especialmente, por un aumento del volumen estérico del ligando o del nucleófilo.⁶⁸ Segundo, el nucleófilo puede atacar directamente a las posiciones 1 o 3 de la cadena η^3 , η^2 -octadienilo, formando los complejos (2,3,7,8- η^2 , η^2 -1-Nu-2,7-octadieno)Pd(PR₃) (**D_n**) y (1,2,7,8- η^2 , η^2 -3-Nu-1,7-octadieno)Pd(PR₃) (**D_{iso}**), respectivamente. Estos dos ligandos coordinados se desplazan por el exceso de butadieno presente en la reacción para producir el telómero lineal y ramificado a partir de los complejos **D_n** y **D_{iso}** respectivamente. Se ha encontrado que existe una diferencia considerable en la reactividad entre las posiciones 1 y 3 del complejo monofosfina **C**, siendo la formación del producto **D_n** más favorable. Esta preferencia por la posición 1, que lleva a una mezcla de telómeros con una proporción lineal/ramificado alta, se puede atribuir a una interacción de los efectos estéricos y electrónicos. El ataque nucleofílico a la posición 1 está claramente favorecido estéricamente. Sin embargo, el efecto electrónico es menos directo y dependerá de las características σ -dador/ π -aceptor del ligando fosfina comparado a la olefina coordinada, ya que estos ligandos en *trans* influenciarán en la densidad electrónica y la densidad de carga (*i.e.* el carácter electrofílico en C1 y C3).^{69,70,71} Por último, la coordinación de una nueva fosfina al complejo **C**, que puede ocurrir en exceso del ligando, resulta en la formación del complejo *bis*-fosfina [(1,2,3- η^3 -2,7-octadienil)Pd(PR₃)₂]Nu (**E**), que también puede sufrir el ataque nucleofílico en las posiciones 1 y 3, llevando a la formación de los intermedios (2,3- η^2 -1-Nu-2,7-octadieno)Pd(PR₃)₂ (**E_n**) y (1,2- η^2 -3-Nu-1,7-octadieno)Pd(PR₃)₂ (**E_{iso}**), respectivamente. Estos intermedios pueden ser desplazados por la entrada de nuevas moléculas de butadieno, produciendo tanto el telómero lineal como el

⁶⁸ Harkal, S.; Jackstell, R.; Nierlich, F.; Ortmann, D.; Beller, M.; *Org. Lett.* **2005**, 7, 541.

⁶⁹ Prinz, T.; Driessen-Hölscher, B.; *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2069.

⁷⁰ Aakermark, B.; Hansson, S.; Krakenberger, B.; Vitagliano, A.; Zetterberg, K.; *Organometallics* **1984**, 3, 679.

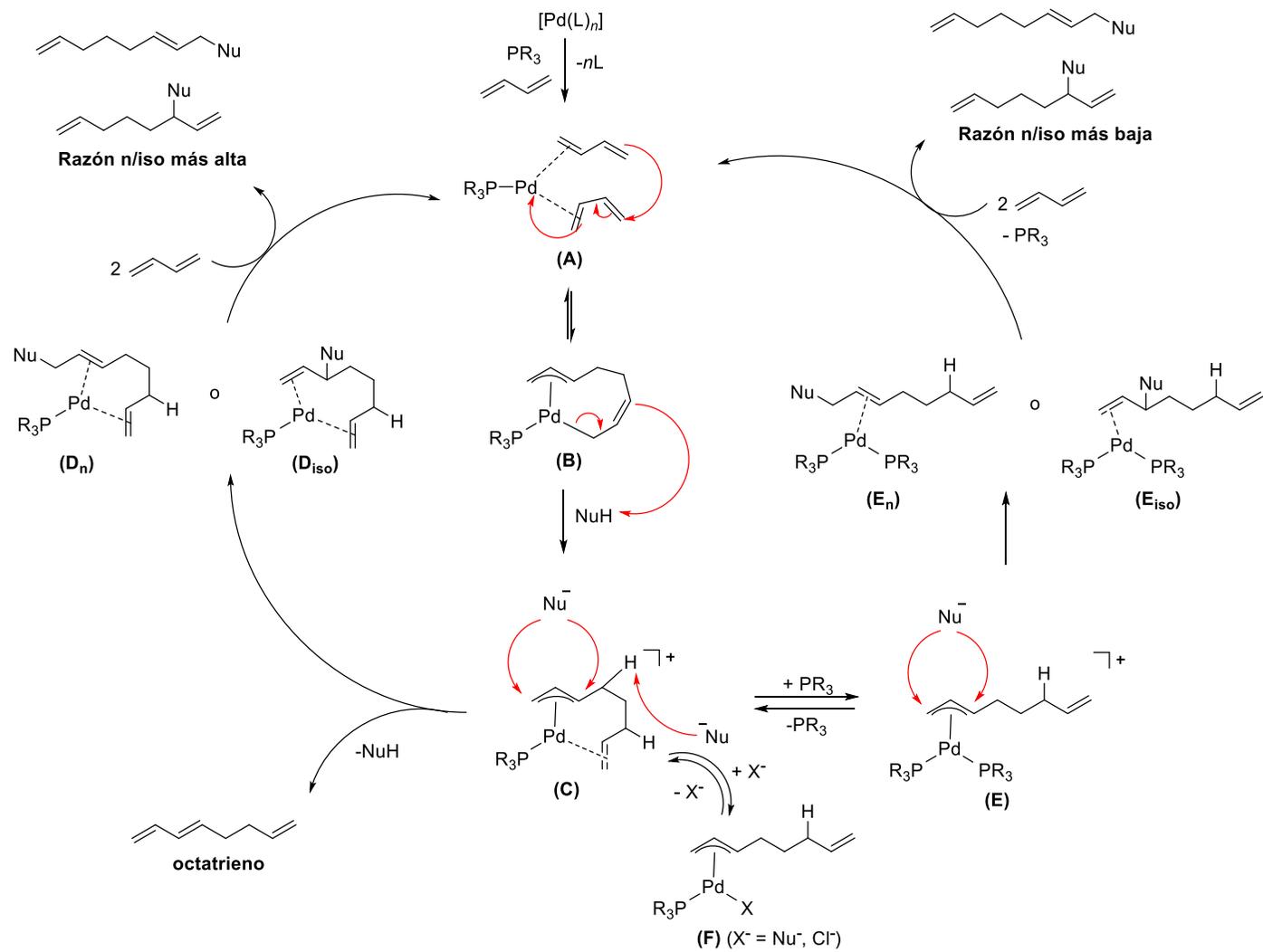
⁷¹ Aakermark, B.; Vitagliano, A.; *Organometallics* **1985**, 4, 1275.

ramificado antes mencionados. Cabe señalar aquí que la disociación del alqueno del ligando para dar el complejo *bis*-fosfina **E** dependerá en gran medida de las propiedades estéricas y electrónicas de la fosfina usada. Esta ruta alternativa es importante porque resulta en una proporción de telómeros lineal/ramificado reducida, influyendo negativamente en la selectividad de la reacción.

En resumen, los dos caminos competitivos que conducen a los telómeros lineal y ramificado justifican la influencia crítica de la proporción P/Pd empleada en la catálisis. Por una parte, se requiere una concentración suficiente de fosfina para estabilizar las especies catalíticas de Pd(0) y prevenir la formación de paladio metálico, que reduce el TON de la reacción; por otro lado, un exceso de fosfina favorece la formación del complejo *bis*-fosfina **E** que conduce a una regioselectividad más baja.

Finalmente, en exceso de la base conjugada del telógeno, Nu⁻, o en presencia de aniones halogenuro, que pueden también coordinarse al complejo **C**, se puede formar la especie (1,2,3- η^3 -2,7-octadienil)Pd(X)(PR₃) (X= Nu o halogenuro) (**F**). Ésta es una especie dormida (*dormant state*),⁷² que reduce la actividad e incluso puede llevar a la completa desactivación del catalizador.⁵⁵

⁷²Van Leeuwen, P.W.N.; *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*; Kluwer Academic Publishers, 2004, pág. 72.



Esquema 5. Mecanismo *bis*-alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH catalizada por Pd/fosfina.

Con anterioridad al mecanismo antes descrito y más comúnmente aceptado, Keim propuso un mecanismo para esta reacción, que de acuerdo con el autor es el que opera cuando se usan fenoles o ácidos como telógenos, es decir con nucleófilos débiles (*i.e.* las bases conjugadas correspondientes).^{73,74,75} Este mecanismo se conoce normalmente como el del “*bis*-alil dipaladio” (Esquema 6). En la primera etapa de esta propuesta, los ligandos fosfina de la especie (**G**) con enlace Pd(I)-Pd(I) son sustituidas por dos moléculas de butadieno, formando la especie (**H**), que preserva el estado de oxidación del metal, así como el enlace Pd-Pd. En este punto tiene lugar el acoplamiento oxidativo de estas moléculas, que conduce a un complejo (1,2,3,6,7,8- η^3, η^3 -2,6-octadienil)Pd₂(Nu)₂ (**I**). Sorprendentemente, para esta especie de Pd(II) también se propone un improbable enlace Pd-Pd. Sin embargo, en una revisión acerca de la producción selectiva de 1-octeno, van Leeuwen *et al.*⁷⁶ representa esta misma especie sin el enlace metal-metal. A continuación tiene lugar la protonación por NuH en la posición 6, que lleva a la formación de [(1,2,3,7,8- η^3, η^2 -2,7-octadienil)Pd₂(Nu)₂]Nu (**J**), un compuesto también de Pd(II) con enlace metal-metal, que es el intermedio clave de esta propuesta, ya que puede evolucionar por diferentes rutas. La primera y menos importante es la desprotonación por el nucleófilo en la posición 4, que lleva a la formación del octatrieno, el dímero del butadieno. En la segunda ruta posible, el nucleófilo puede atacar las posiciones 1 o 3 de la cadena η^3, η^2 -octadienil, que conducen a la formación de los intermedios (2,3,7,8- η^2, η^2 -1-Nu-2,7-octadieno)Pd₂(Nu)₂ (**K_n**) y (1,2,7,8- η^2, η^2 -3-Nu-1,7-octadieno)Pd₂(Nu)₂ (**K_{iso}**), respectivamente. Los ligandos octadieno coordinados pueden ser desplazados en la siguiente etapa por la entrada del ligando fosfina, produciendo el telómero lineal a partir de **K_n** y el telómero ramificado a partir de **K_{iso}**.

Aunque la especie **I** de este ciclo haya sido sintetizada y se ha mostrado catalíticamente activa para la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético o fenol, el mecanismo presenta algunas incoherencias con los resultados experimentales, aparte del hecho ya comentado de la improbable

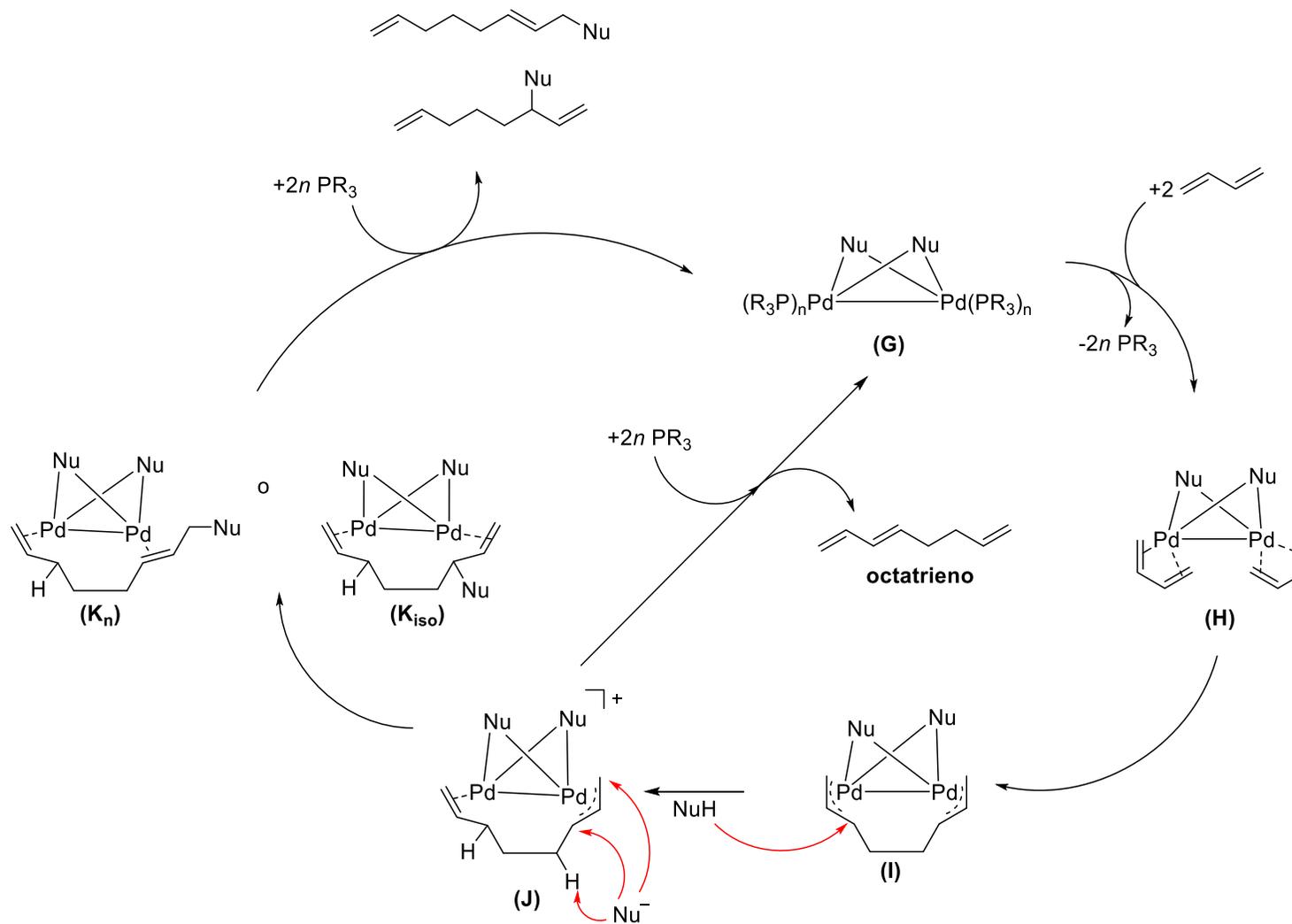
⁷³ Behr, A.; von Ilseman, G.; Keim, W.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H.; *Organometallics* **1986**, 5, 514.

⁷⁴ Keim, W.; *Angew. Chem.* **1968**, 80, 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 879.

⁷⁵ Keim, W.; *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*; Marcel Dekker: New York, 1971.

⁷⁶ van Leeuwen, P.W.N.M.; Clément, N.D.; Tschan, M.J.-L.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1499.

existencia de especies con enlace Pd(II)-Pd(II). En primer lugar, el hecho de que alguna especie de las propuestas se haya sintetizado y muestre actividad catalítica no supone que participe directamente en el ciclo catalítico, ya que puede tratarse de un simple precursor, como sucede en muchas otras reacciones catalíticas. Pero sin duda el argumento más consistente para rechazar el mecanismo de Keim es que no justifica los cambios observados por algunos autores, y por los resultados de esta tesis, en la selectividad de la reacción cuando se modifican los factores estéricos y electrónicos de la fosfina, o cuando se emplean diferentes relaciones molares fosfina/Pd. En otras palabras, en esta propuesta el papel de la fosfina queda limitado a estabilizar las especies de paladio, sin efectos sobre la selectividad de la reacción, una hipótesis que no es consistente con los resultados experimentales de esta reacción.



Esquema 6. Mecanismo *bis*-alil dipaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con nucleófilo NuH catalizada por Pd/fosfina.

II. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como principal objetivo el estudio del efecto de nuevas triarilfosfinas trifluorometiladas y/o sulfonadas y de líquidos iónicos con cationes de imidazolio en la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con distintos telógenos.

Los telógenos propuestos son el ácido acético, alcoholes como el metanol, etanol y *ter*-butanol, el dióxido de carbono y el fenol. Se pretende estudiar el efecto en la actividad y selectividad del catalizador de las triarilfosfinas trifluorometiladas y/o sulfonadas antes mencionadas, comparándolas con otras fosfinas neutras o aniónicas, para analizar la influencia de los efectos estéricos, electrónicos y de la carga de estos ligandos para cada una de las reacciones.

Se investigará también el efecto de los líquidos iónicos con cationes imidazolio y diversos aniones en la actividad y selectividad de la reacción y, en particular, el efecto sinérgico con las fosfinas sulfonadas.

Se pretende optimizar las condiciones de reacción, temperatura, relación molar fosfina/metal, así como las relaciones molares entre los reactivos.

Por último, cuando sea posible, se racionalizarán los resultados obtenidos, a la vista de los mecanismos propuestos para esta reacción.

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS

Los siguientes reactivos, 1,3-butadieno (Linde 2.5), ácido acético (Sigma Aldrich), metanol (Scharlau), etanol (Scharlau), *t*-butanol (Sigma Aldrich), dióxido de carbono (Linde 4.5), fenol (J.T. Baker), bicarbonato de sodio (Riedel-de Haën), metóxido de sodio (TCI), etóxido de sodio (Alfa Aesar), *t*-butóxido de potasio (Aldrich), *p*-hidroquinona (Panreac Sintesis), diisopropiltilamina (Fluka), acetonitrilo (Scharlau), *trans*-2-butenil acetato (Aldrich), *n*-dodecano (Sigma Aldrich), [Pd(AcO)₂]₃ (Aldrich), *trans*-2-butenil acetato (Sigma Aldrich), PPh₃ (Acros Organics), PT*p*F (Aldrich), PT*p*Me (Fluka), P*T*Me (Avocado), 1-metilimidazol (Sigma Aldrich) y 2-metoxietilmetanosulfonato (Acros Organics) se utilizaron tal como fueron recibidos del proveedor indicado, sin ningún tratamiento previo. Los siguientes reactivos, NaTPPMS,⁷⁷ Na₂TPPDS,⁷⁸ triarilfosfinas trifluorometiladas del tipo Danphos y Dan2phos (actualmente comercializadas por Strem),⁷⁹ BMImAcO, BMImBz, BMImBzCF₃ y BMImMButO,^{80,81} BMImCl, MeOImCl, BMImBF₄, BMMImBF₄ y BMImPF₆,⁸² y BMIm(¹³C(2) enriquecido)AcO⁸³ se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos indicados en las referencias.

2. INSTRUMENTACIÓN

2.1 REACTOR

Las reacciones de telomerización se realizaron en un reactor Chemipress, de volumen ajustable a 50 mL o a 130 mL, provisto de un manómetro de 100 bar y un termopar para la conexión a la sonda de calentamiento y control de temperatura, como se ilustra en la Figura 2.

⁷⁷ Joo, F.; Kovacs, J.; *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1.

⁷⁸ Thorpe, T.; Brown, S.M.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J.P.; Williams, M.J.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4503.

⁷⁹ Peral, D.; Bayón, J.C.; *PCT Int. Appl. WO* 2011045417, **2011**.

⁸⁰ Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398.

⁸¹ Wu, Y.; Sasaki, T.; Kazushi, K.; Seo, T.; Sakurai, K.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 7530.

⁸² Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.

⁸³ Ali, M.; Gual, A.; Ebeling, G.; Dupont, J.; *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2224.

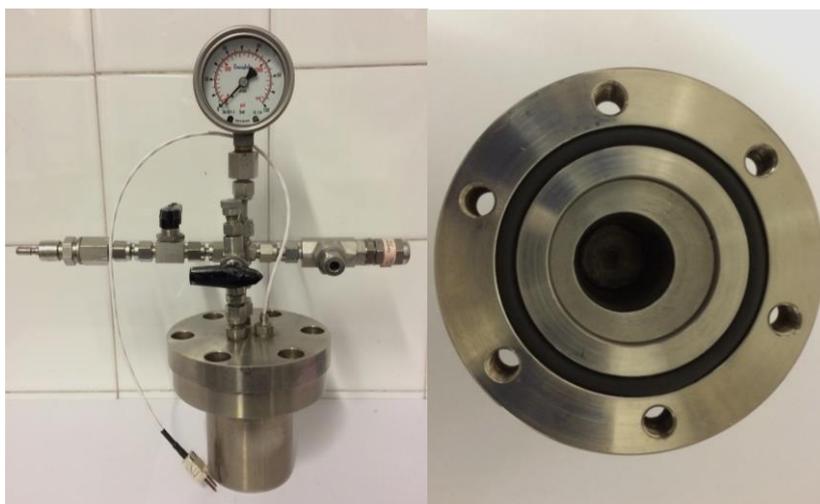


Figura 2. Reactor Chemipress utilizado en las reacciones de telomerización (izquierda) y volúmen interno ajustable por el encaje de una pieza metálica central (derecha).

2.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Para determinar las conversiones y las selectividades de las reacciones de telomerización se utilizaron cromatógrafos Hewlett Packard HP5890 y Agilent 6820, ambos equipados con un detector de ionización en llama (FID) y una columna HP5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 μm de grosor de película, constituida por un 5% de difenilpolisiloxano y un 95% de dimetilpolisiloxano.

2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Para la identificación de los productos de las reacciones de telomerización se ha empleado un cromatógrafo de gases G1800A de Hewlett Packard equipado con un detector de ionización por impacto electrónico y una columna HP DB-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de grosor de película. Como en la cromatografía de gases, la fase estacionaria estaba constituida por un 5% de difenilpolisiloxano y un 95% de dimetilpolisiloxano.

2.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN

Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) fueron registrados en el *Servei d'Anàlisi Química de la UAB* mediante un aparato microTOF de Bruker con una fuente electrospray (ESI) Apolo II.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE RESONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

Los análisis de resonancia magnética nuclear se han realizado en el *Servei de RMN de la UAB* utilizando los espectrómetros Bruker AC-250 y Bruker Avance II 400 en régimen de autoservicio.

La calibración de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se ha llevado a cabo utilizando tetrametilsilano como patrón externo o mediante el disolvente deuterado utilizado asignando las señales según el artículo de Gottlieb *et al.*⁸⁴ Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se han calibrado utilizando una disolución de ácido fosfórico al 85% (0 ppm) y fluorobenceno (-113,15 ppm), respectivamente, como referencia externa.

2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo en modo ATR (Reflexión Total Atenuada) fueron registrados en el *Servei d'Anàlisi Química de la UAB* en un espectrofotómetro IR Tensor 27 de Bruker equipado con un ATR Specac Golden Gate (ATR de diamante de una sola reflexión).

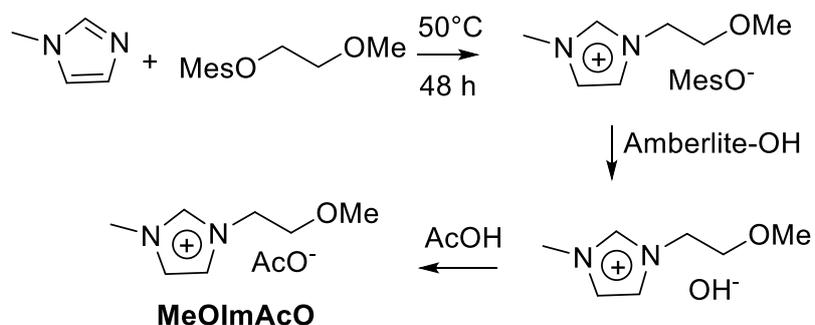
2.7 MICROANÁLISIS ELEMENTAL

Los análisis elementales se han llevado a cabo en el *Servei d'Anàlisi Química de la UAB* con un aparato Flash EA 2000 CHNS, Thermo Fisher Scientific.

⁸⁴Gottlieb, H.G.; Kotlyar, V.; Nudelman, A.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

3. SÍNTESIS DEL LÍQUIDO IÓNICO ACETATO DE 3-(2-METOXIETIL)-1-METILIMIDAZOL

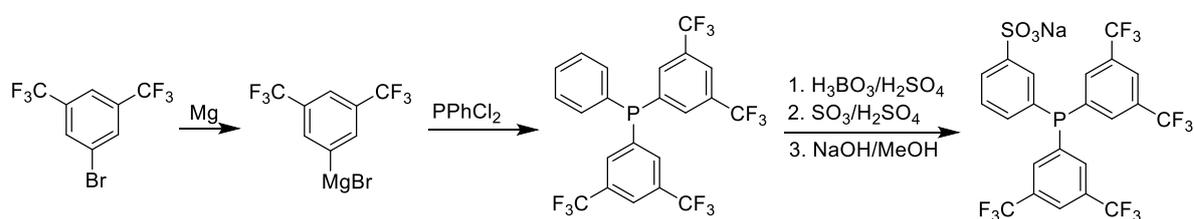
Se mezclan en un balón 1-metilimidazol (40,05 g; 482 mmol) y 2-metoxietilmetanosulfonato (75,07 g; 487 mmol) y se calienta la mezcla a 50 °C durante 48 h, Esquema 7. A continuación, se lava el producto obtenido cinco veces con acetato de etilo para eliminar el exceso de 2-metoxietilmetanosulfonato y se evapora el disolvente residual bajo presión reducida. El producto obtenido se disuelve en agua desionizada y se pasa la disolución por una columna de intercambio aniónico Amberlite IRA-400 (concentración aparente de 1,4 mmol de OH⁻/L). Por último, la disolución resultante se neutraliza con ácido acético y se evapora el agua para producir cuantitativamente el 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol (MeOImAcO) como un aceite amarillo ligeramente viscoso. ¹H RMN (400 MHz, D₂O): δ (ppm) = 1,88 (s, 3H, CH₃COO), 3,36 (s, 3H, NCH₃), 3,82 (t, J_{H-H} = 4,9 Hz, 2H, NCH₂), 3,89 (s, 3H, OCH₃), 4,38 (t, J_{H-H} = 4,9 Hz, 2H, OCH₂), 7,44 (t, J_{H-H} = 1,9 Hz, 1H, arom, H), 7,50 (t, J_{H-H} = 1,9 Hz, 1H, arom, H), 8,74 (s, 1H, NCHN); ¹³C{¹H} RMN (100,6 MHz, D₂O): δ (ppm) = 23,33 (CH₃COO), 35,71 (NCH₃), 48,87 (NCH₂), 58,18 (OCH₃), 69,79 (OCH₂), 122,48 (arom, C), 123,54 (arom, C), 136,33 (NCN), 181,08 (CH₃COO); IR (LI puro): ν_{max}, = 621,52 (γ_{N-CH₂}), 697,78, 833,89 (γ_{C₂-H}), 921,50 (ν_s C-O-C), 1011,45 (ν_{N-CH₃}), 1043,10 (δ_{anillo}), 1117,27 (ν_{N-CH₂}), 1171,73 (ν_{as} C-O-C), 1391,33 (ν_{as} C₂N₃C₄), 1560,83 (ν_{as} CH₃COO-). MS-ESI⁺ (CH₃OH): ion positivo, 141,1025 [catión]; calculado, 141,1022. Análisis elemental (%) para C₉H₁₆N₂O₃: C 53,98, H 8,05, N 13,99; encontrado: C 53,13, H 8,35, N 13,17.



Esquema 7. Obtención del acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol (MeOImAcO).

4. SÍNTESIS DE LAS NUEVAS TRIARILFOSFINAS TRIFLUOROMETILADAS Y SULFONADAS

Las nuevas triarilfosfinas trifluorometiladas y sulfonadas fueron sintetizadas de acuerdo con metodología desarrollada en el laboratorio de Catálisis Homogénea de la UAB. La descripción completa de la síntesis y caracterización de estas fosfinas se describe en la tesis doctoral del Dr. Daniel Peral⁸⁵ y en un artículo posterior.⁸⁶ Se describe a continuación, a título ilustrativo, la metodología para la síntesis de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$, Esquema 8.



Esquema 8. Obtención de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$.

Las reacciones descritas a continuación se realizaron usando técnicas Schlenk o modificaciones de las mismas.

Se disuelven 10,03 g (34,1 mmol) de 1-bromo-3,5-bis(trifluorometil)benzeno en 50 mL de éter etílico seco y desoxigenado. Esta disolución se añade lentamente sobre una suspensión de magnesio en polvo (1,22 g; 50,2 mmol) en 50 mL de éter etílico también seco. Se mantiene la reacción a reflujo por dos horas y a continuación se filtra el exceso de magnesio con una cánula.

Se disuelven 2,90 g (15,9 mmol) de PPhCl_2 en 15 mL de éter etílico y se añade gota a gota a la disolución del producto de Grignard preparado en la etapa anterior, manteniéndose la temperatura a 0°C . Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo y se mantiene bajo agitación por una hora. Se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añaden 60 mL de disolución $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 10%, lo que produce la separación de dos fases. Se lava la fase orgánica con agua destilada y se seca con sulfato de magnesio anhidro. Se evapora el disolvente para obtener un residuo aceitoso, que se purifica en

⁸⁵Peral, D.; Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.

⁸⁶Peral, D; Herrera, D.; Real, J.; Flor, T.; Bayón, J.C.; *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 800.

una columna cromatográfica de sílica empleándose diclorometano/hexano (5:1) como eluyente. Se obtienen de esta forma 6,10 g (rendimiento 72%) de la fosfina neutra *bis*(3,5-trifluorometilfenil)fenilfosfina en forma de un sólido blanco.

Se introducen 10 mmol de fosfina neutra a un balón tipo schlenk de 100 mL, equipado con un embudo de adición. Se evacúa y se llena el sistema con nitrógeno por tres veces. Se disuelven 40 mmol de ácido bórico en 35 mL de ácido sulfúrico concentrado (95%) y se transfiere la disolución al embudo de adición. Se burbujea $N_{2(g)}$ sobre la disolución ácida por 15 min con una cánula de teflón. Se sumerge el balón en un baño de hielo y se añade lentamente esta disolución sobre la fosfina, manteniéndose la mezcla bajo agitación. Una vez que se ha disuelto completamente la fosfina, se carga el embudo de adición con 55 mL de *oleum* (65% en SO_3) y se añade, gota a gota, sobre la disolución de fosfina y H_3BO_3 , mientras se mantiene siempre la temperatura por debajo de $10^{\circ}C$. Terminada la adición, se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se toman alícuotas de una gota de la mezcla de reacción con una pipeta Pasteur a lo largo del tiempo. La gota se añade cuidadosamente a 1 mL aproximadamente de D_2O y la disolución resultante se analiza mediante RMN de ^{31}P . La reacción se deja evolucionar hasta que no se detecta la presencia de la fosfina de partida, como se ilustra en la Figura 3.

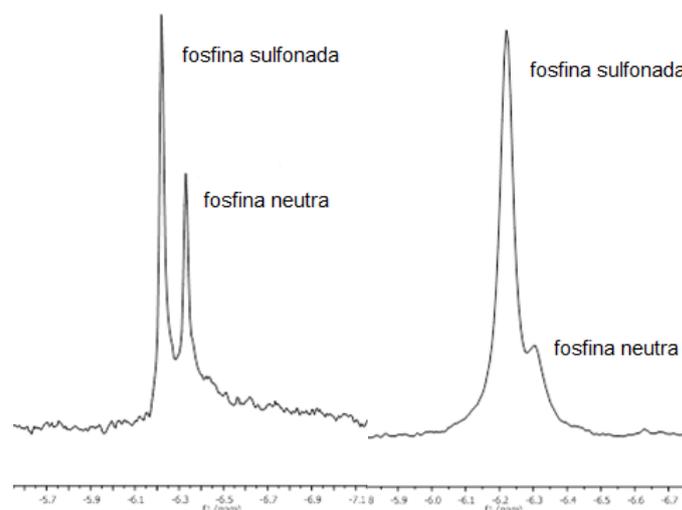


Figura 3. Espectros de ^{31}P RMN del proceso de transición de la fosfina neutra a la fosfina sulfonada, después de 3 horas (izquierda) y 5 horas (derecha).

Verificada la completa conversión de la fosfina de partida, se vierte cuidadosamente la mezcla de reacción sobre 200 g de hielo picado, preparado a partir de agua destilada y degasada. Se extrae la fosfina del agua con éter etílico (3 veces de 150 mL) y se evapora el disolvente bajo presión reducida. Al residuo obtenido de los ácidos sulfónicos de la fosfina, se añade gota a gota una disolución 0,4 M de NaOH en metanol hasta que se alcanza un pH 8,0. Se evapora el disolvente y se lava el residuo con ciclohexano para eliminar cualquier traza de la fosfina neutra. Por último, se evapora el ciclohexano a presión reducida, obteniéndose la fosfina sulfonada como un sólido blanco con un 95% de pureza (aproximadamente 5% del óxido de la fosfina). ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 8,08 (*bm*, 2H, $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$); 7,98 (*dddd*, 1H, $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,1$ Hz - $^5\text{J}_{\text{HP}} = 0,8$ Hz); 7,92 (*dtd*, 1H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 8,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz - $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,6$ Hz); 7,85 (*bm*, 4H, $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$); 7,59 (*tdd*, 1H, $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HP}} = 1,4$ Hz - $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,6$ Hz); 7,46 (*tdd*, 1H, $\text{H}_{\text{C}_4}\{m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = ^3\text{J}_{\text{HP}} = 7,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz - $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (90,55 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 147,69 (*d*, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 8,0$ Hz); 141,19 (*d*, $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 19,2$ Hz); 136,68 (*d*, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19,6$ Hz); 135,15 (*d*, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 13,4$ Hz); 134,50 (*bd*, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20,2$ Hz); 133,40 (*qd*, $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 33,7$ Hz - $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6,2$ Hz); 132,56 (*d*, $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 24,9$ Hz); 130,79 (*d*, $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6,9$ Hz); 129,27 (*s*, $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$); 124,56 (*sept.*, $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,5$ Hz); 124,48 (*q*, $\text{C}\{\text{CF}_3\}$, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 272,3$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (145,78 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = -4.71 (*s*); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (235,39 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = -62,34 (*s*); MS-ESI⁻ (CH_3OH): $[\text{M}-\text{Na}] = 612.9912$ exp.; 612.9902 calculada per a $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_3\text{PS}$.

5. PROCEDIMIENTO PARA LAS REACCIONES DE TELOMERIZACIÓN

5.1 TELOMERIZACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO

Inicialmente se prepara una disolución 6,0 mM de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en ácido acético. Se pesan las cantidades necesarias de fosfina, líquido iónico o NaAcO y patrón interno (*n*-dodecano) en una balanza analítica y se disuelven en 2 mL de la disolución de acética de acetato de paladio. Se añade la cantidad de ácido acético necesaria y se transfiere esta mezcla al reactor, bajo flujo de nitrógeno gaseoso, con una jeringa de cristal. A continuación, se licua el 1,3-butadieno en un recipiente sumergido en un baño criogénico de nitrógeno líquido y acetona y se transfiere rápidamente la cantidad necesaria del dieno licuado con una jeringa de cristal al reactor, que a su vez se encuentra sumergido en nitrógeno líquido. Seguidamente, se calienta el reactor con una pistola térmica hasta la temperatura ambiente y se conecta a la manta de calefactora del reactor. Cuando se alcanza la temperatura de reacción, se verifica si la presión indicada en el manómetro está de acuerdo con la que corresponde a la curva de presión de vapor del 1,3-butadieno, que se muestra en la Figura 4. Finalmente, se conecta la agitación y se deja reaccionar por el tiempo deseado.

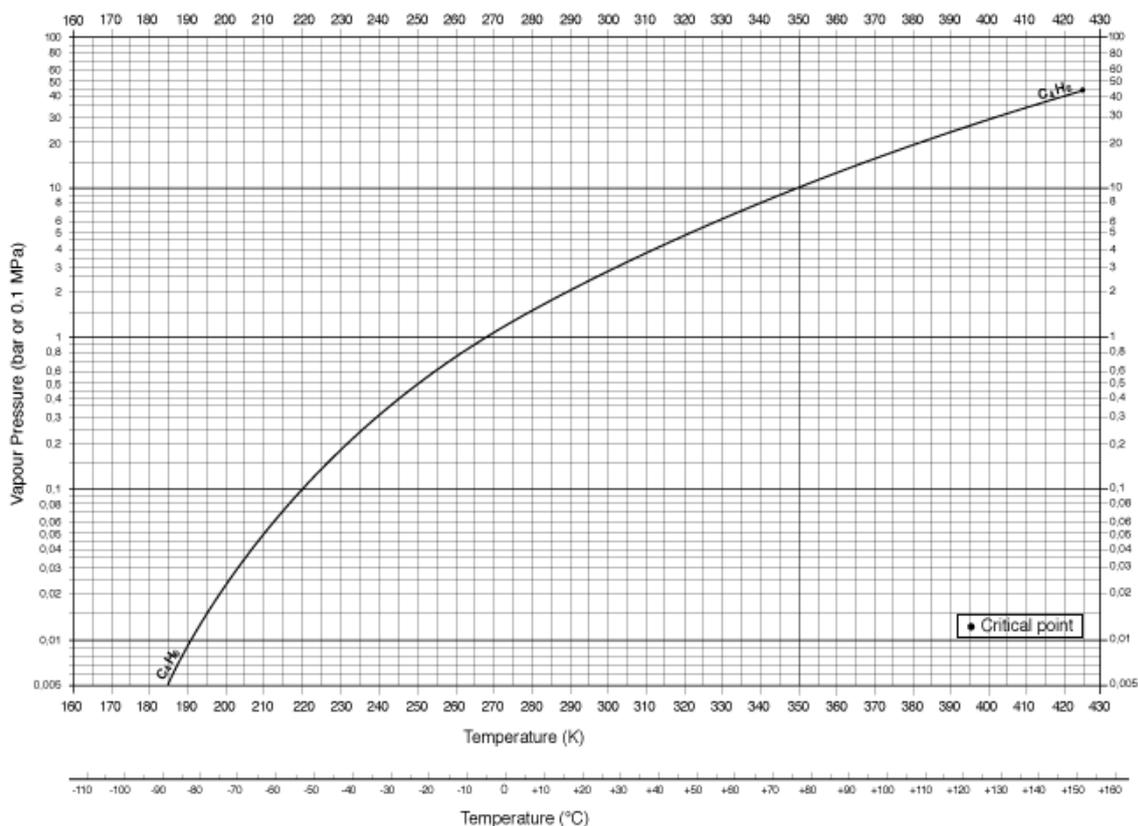


Figura 4. Curva de presión de vapor del 1,3-butadieno.⁸⁷

Terminado el periodo de reacción, se verifica si la presión se mantuvo constante, lo que garantiza que no se agotó el dieno y, después de detener el calentamiento y la agitación, se sumerge el reactor en un baño de hielo. Cuando la presión del reactor cae hasta 1 atm aproximadamente, se abre la válvula del reactor para dejar escapar el dieno no reaccionado y se abre el reactor. A la disolución obtenida se añade bicarbonato de sodio disuelto en agua para neutralizar el ácido que no ha reaccionado y separar los productos de la fase catalítica. Finalmente se transfiere la mezcla a un embudo de decantación y se extraen los productos tres veces con diclorometano para su posterior análisis cromatográfico.

⁸⁷ encyclopedia.airliquide.com

5.2 TELOMERIZACIÓN CON ALCOHOLES

El esquema de ejecución de las reacciones de telomerización de 1,3-butadieno con los alcoholes es el mismo que se describe anteriormente para el ácido acético, pero la disolución stock de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ se prepara en el alcohol empleado como telógeno. En estas reacciones se eliminan las etapas finales de neutralización del nucleófilo no reaccionado y de extracción de los productos. Así, el crudo de la reacción se disuelve directamente en diclorometano para el análisis cromatográfico, sin la necesidad de tratamiento previo.

5.3 TELOMERIZACIÓN CON DIÓXIDO DE CARBONO

Para estas reacciones, se prepara una disolución 12 mM de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en diclorometano. Se añade 1,0 mL de esta disolución al vaso de reacción y se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se añaden al vaso las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos, fosfina, *p*-hidroquinona, diisopropiletilamina, líquido iónico, *n*-dodecano, pesadas en una balanza analítica y se cierra al reactor. Se añaden 4 mL de acetonitrilo al reactor, bajo flujo de nitrógeno. Se licua el 1,3-butadieno, como se ha descrito en la telomerización con ácido acético, y se transfiere la cantidad necesaria con la jeringa al reactor, que a su vez se encuentra sumergido en nitrógeno líquido. Se calienta el reactor con una pistola térmica hasta la temperatura ambiente y se conecta a la manta de calentamiento. Se conecta la entrada lateral del reactor a la línea de gases para cargar el dióxido de carbono hasta una presión total de 30 bar. Esta presión se mantiene constante a lo largo de la reacción mediante un regulador y un reservorio conectados al reactor que suministran el dióxido de carbono a medida que este se consume en el reactor. Cuando se alcanza la temperatura deseada para la reacción, se verifica si el aumento de la presión indicada en el manómetro está de acuerdo con la correspondiente a la curva de presión de vapor del 1,3-butadieno. Por ejemplo, este aumento deberá ser de 8 bar correspondientes a la presión de vapor del butadieno a la temperatura de reacción de 70°C, y el valor final indicado en el manómetro

será, consecuentemente, de 38 bar a lo largo de la reacción, debido a los 30 bar de CO₂. Finalmente se conecta la agitación y se deja reaccionar por el tiempo deseado.

Terminado el periodo de reacción, después de detener el calentamiento y la agitación y cortar la alimentación de CO₂, se sumerge el reactor en un baño de hielo. Cuando se estabiliza la caída de la presión, se abre la válvula del reactor para dejar escapar los gases no reaccionados, se abre el reactor y se disuelve la mezcla obtenida en diclorometano sin ningún tratamiento previo para el posterior análisis cromatográfico.

5.4 TELOMERIZACIÓN CON FENOL

El esquema de ejecución de las reacciones de telomerización de 1,3-butadieno con fenol es el mismo que se describe anteriormente para el ácido acético o los alcoholes, pero la disolución stock de Pd(AcO)₂ se prepara en diclorometano y el disolvente se evapora bajo presión reducida previamente a la adición de los demás reactivos. A la mezcla final de reacción se añade una disolución 5% de hidróxido de sodio para neutralizar el fenol que no ha reaccionado y separar los productos de la fase catalítica. Finalmente se transfiere la mezcla a un embudo de decantación y se extraen los productos tres veces con diclorometano para su análisis cromatográfico.

6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES DE TELOMERIZACIÓN

Los productos de las reacciones de telomerización se analizaron y caracterizaron mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Para el análisis de todas las reacciones, la columna cromatográfica fue mantenida inicialmente a la temperatura de 50°C por 4 min, seguido de

calentamiento a 4°C/min hasta 160°C, con posterior aumento de 20°C/min hasta 280°C, que a su vez fue mantenida por 2 min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 250°C y 280°C, respectivamente, usándose helio como el gas de arrastre con un flujo de 2,1 mL/min. El volumen de inyección fue de 1 µL en modo split 1:10.

Los siguientes compuestos comerciales o aislados y purificados de las mezclas de reacción mediante horno de bolas se emplearon para el cálculo de los factores de respuesta de los productos de reacción: 4-vinilciclohexeno, *trans*-2-butenil acetato, 1-acetoxi-2,7-octadieno, 1-metoxi-2,7-octadieno, 1-etoxi-2,7-octadieno, δ -lactona, una mezcla de 1-fenoxi-2,7-octadieno (isómeros *cis/trans*) y 3-fenoxi-1,7-octadieno, y 1-fenoxi-2-buteno. Los productos cuantificados por cromatografía fueron los siguientes: los dímeros (OCT y VCH), los acetatos de butenilo (1-AcB y 3-AcB), los acetatos de octadienilo (1-AcOD y 3-AcOD), los éteres metílicos (1-MeOD y 3-MeOD), los éteres etílicos (1-EtOD y 3-EtOD), las lactonas (γ - y δ -lactona), los fenoxioctadienos (1-PhOD y 3-PhOD) y los fenoxibutenos (1-PhB y 3-PhB), respectivamente. En todos los casos se usó *n*-dodecano como patrón interno.

Para comparar los resultados de las diferentes reacciones catalíticas, se han utilizado el TON, el TOF, la quimioselectividad y la regioselectividad, definidos brevemente a continuación.

El TON (*turnover number*) se define como el número de ciclos catalíticos que realiza el catalizador antes que se degrade o desactive. El TON relaciona el número de moles de sustrato que se han convertido por mol de catalizador añadido a la reacción, de acuerdo con la ecuación que sigue:

$$TON = \frac{\text{mmol de butadieno convertidos}}{\text{mmol de Pd empleados}}$$

EL TON se considera una medida de la estabilidad del catalizador.

El TOF (*turnover frequency*) se define como el número de moles de sustrato convertido por mol de catalizador en unidad de tiempo, es decir el número de ciclos por unidad de tiempo que realiza un catalizador (en promedio), como se ilustra en la siguiente ecuación:

$$TOF = \frac{\text{mmol de butadieno convertidos}}{\text{mmol de Pd empelados} \cdot \text{tiempo de reacción}} = \frac{TON}{\text{tiempo de reacción}}$$

EL TOF, y particularmente el TOF inicial, que no depende de la desactivación del catalizador, es una medida de la actividad del catalizador

La quimioselectividad se puede definir como la capacidad de un sistema catalítico para formar los productos con los grupos funcionales deseados. Este parámetro se expresa como una relación molar entre el reactivo limitante convertido en productos con los grupos funcionales deseados y el total de reactivo convertido:

$$Q(\%) = \frac{\text{mmol de butadieno convertidos en telómeros}}{\text{mmol de butadieno convertidos}}$$

Algunos procesos catalíticos, como los investigados en esta tesis, pueden originar distintos isómeros constitucionales. La regioselectividad en estos procesos se define como la relación molar existente entre la cantidad del isómero mayoritario, en el caso de la telomerización habitualmente el lineal, y la suma de los productos con la funcionalidad deseada, es decir, la suma de isómeros obtenidos:

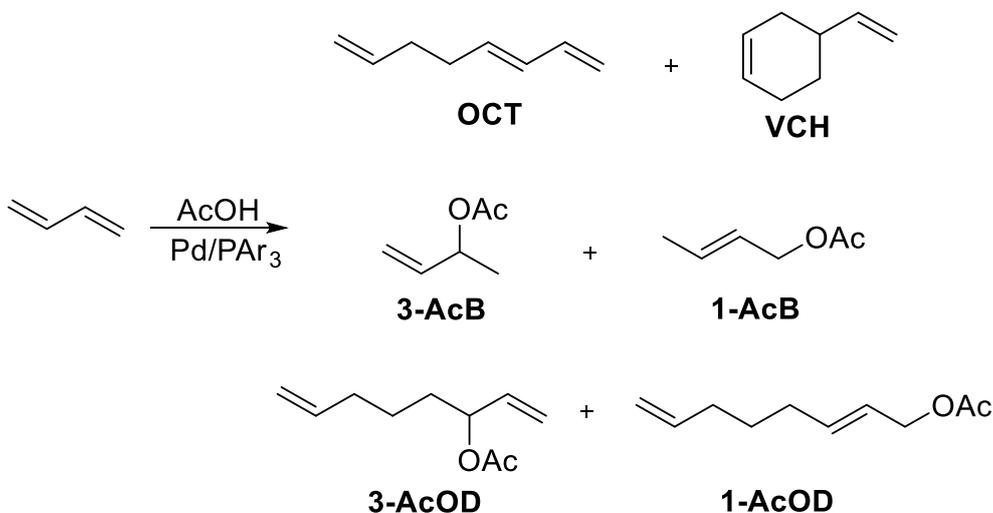
$$R(\%) = \frac{\text{mmol de telómero lineal}}{\text{mmol de telómeros}}$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. LA TELOMERIZACIÓN DE 1,3-BUTADIENO CON ÁCIDO ACÉTICO

1.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN

La reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético catalizada por complejos de paladio y fosfina produce los acetoxioctadienos (telómeros) ramificado (**3-AcOD**) y lineal (**1-AcOD**), como se ilustra en el Esquema 9. Estos ésteres insaturados, principalmente el telómero lineal, se han empleado como intermedios para la síntesis de diversos productos naturales y artificiales.^{88,89} La reacción también conduce a la formación de los acetoxibutenos (**3-AcB**) y (**1-AcB**), resultantes de la reacción catalizada del dieno con el nucleófilo, y de los dímeros usuales del butadieno, octatrieno (**OCT**) y vinilciclohexeno (**VCH**).^{90,91}



Esquema 9. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.

Una reacción convencional para la telomerización de 1,3-butadieno con AcOH emplea el sistema catalítico Pd(AcO)₂/PPH₃/base. Esta mezcla catalítica muestra en general una buena actividad. La adición de una base en cantidades

⁸⁸Tsuji, J.; *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1235.

⁸⁹Rodriguez, A.; Nomen, M.; Spur, B.W.; Godfroid, J.J.; Lee, T.H.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2991.

⁹⁰Briggs, R.; Hagen, H.; Julka, S.; Patton, J.T.; *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1677.

⁹¹Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hémin, F.; Muzart, J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 13, 2914.

subestequiométricas en esta reacción tiene un efecto beneficioso,⁹² ya que conduce a la formación del acetato, aumentando la nucleofilidad del AcOH.⁹³ Los acetatos de sodio o potasio son las bases usadas habitualmente en esta reacción, pero su función podría ser substituida por un líquido iónico (LI) que contenga aniones acetato. Este LI podría actuar, además de co-catalizador, como co-disolvente y estabilizador para el propio sistema catalítico, asumiendo así un papel multifuncional en el proceso catalítico, como se ha demostrado en otras reacciones.^{94,95,96,97}

Walker *et al.*⁹⁸ han descrito la telomerización de butadieno y AcOH catalizada por Pd(acac)₂/PPH₃ en la presencia de distintos disolventes nitrogenados u oxigenados. Cuando se emplearon aminas terciarias, se observó un aumento en la velocidad de la reacción y en la quimioselectividad, sin formación de los acetatos de butenilo, 3-AcB y 1-AcB (Esquema 9). En concreto, con la 2-(N,N-dimetilamino)etanol se obtuvo una conversión total del butadieno (TON = 1330) y una selectividad del 71% en el telómero lineal (1-AcOD) en 2 h de reacción a 90°C. Cuando se varió la proporción fosfina/Pd de 0,5/1 a 4/1, se observó una disminución en la regioselectividad del 83% al 68%. Se observó también que los disolventes oxigenados (por ejemplo, dioxano, dibutil carbitol y acetofenona) no afectan a la velocidad de la reacción, cuando se compara con la reacción sin disolvente. Como en el caso de las aminas terciarias, cuando se usan disolventes oxigenados no se observa la formación de acetatos de butenilo.

Rose y Lepper investigaron también la telomerización de butadieno con ácido acético catalizada por paladio y diferentes triarilfosfitos.⁹⁹ Se observó que la sustitución de un *orto*-H o del *para*-H en cada fenilo del trifenilfosfito por un grupo arilo o alquilo provocaba un aumento en el TON y en la regioselectividad. La reacción se favorece por grupos electrodonadores en posición *orto*, evidenciando la existencia de efectos electrónicos y estéricos en la distribución

⁹² Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, *139*, 177.

⁹³ Damez, C.; Estrine, B.; Bessmertnykh, A.; Bouquillon, S.; Muzart, J.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *244*, 93-98.

⁹⁴ Schwab, F.; Lucas, M.; Claus, P.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 10453.

⁹⁵ Chen, D.J.; Schmitkamp, M.; Francio, G.; Klankermayer, J.; Litner, W.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 7339.

⁹⁶ Schulz, P.S.; Muller, N.; Bosmann, A.; Wasserscheid, P.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1293.

⁹⁷ Raluy, E.; Favier, I.; Lopez-Vinasco, A.M.; Pradel, C.; Martin, E.; Madec, D.; Teuma, E.; Gomez, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13579.

⁹⁸ Walker, W.E.; Manyik, R.M.; Atkins, K.E.; Farmer, M.L.; *Tetrahedron Lett.* **1970**, *43*, 3817.

⁹⁹ Rose, D.; Lepper, H.; *J. Organom. Chem.* **1973**, *49*, 473.

de productos. El ligando *tris(o-metilfenil)fosfito* fue el que proporcionó el mejor resultado, obteniéndose una conversión total del butadieno (TON = 312) con un 97% de quimioselectividad y una regioselectividad del 97%, en un tiempo de reacción de 30 minutos a 50°C, en presencia de acetato de sodio (NaAcO/Pd = 1,5/1).

Por último, Behr *et al.*¹⁰⁰ investigaron también la reacción de telomerización de butadieno y AcOH catalizada por Pd(acac)₂/PPh₃ (P/Pd = 6:1) en 1,4-dioxano. Se obtuvo de esta forma un TON de 2700 y un 85% de quimioselectividad (los autores no indican la regioselectividad obtenida), cuando la reacción se condujo a 70°C durante 5 h, en una mezcla de reacción con una relación molar butadieno/AcOH = 4. Cuando se aumentó la proporción del ácido acético en la mezcla de reacción, los autores observaron una reducción tanto de la conversión como de la selectividad.

1.2 LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Antes de presentar los resultados de la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético, se discutirá brevemente el mecanismo de la reacción, de esta forma será posible racionalizar los cambios observados en la actividad y en la selectividad, producidos por la variación de las condiciones de reacción.

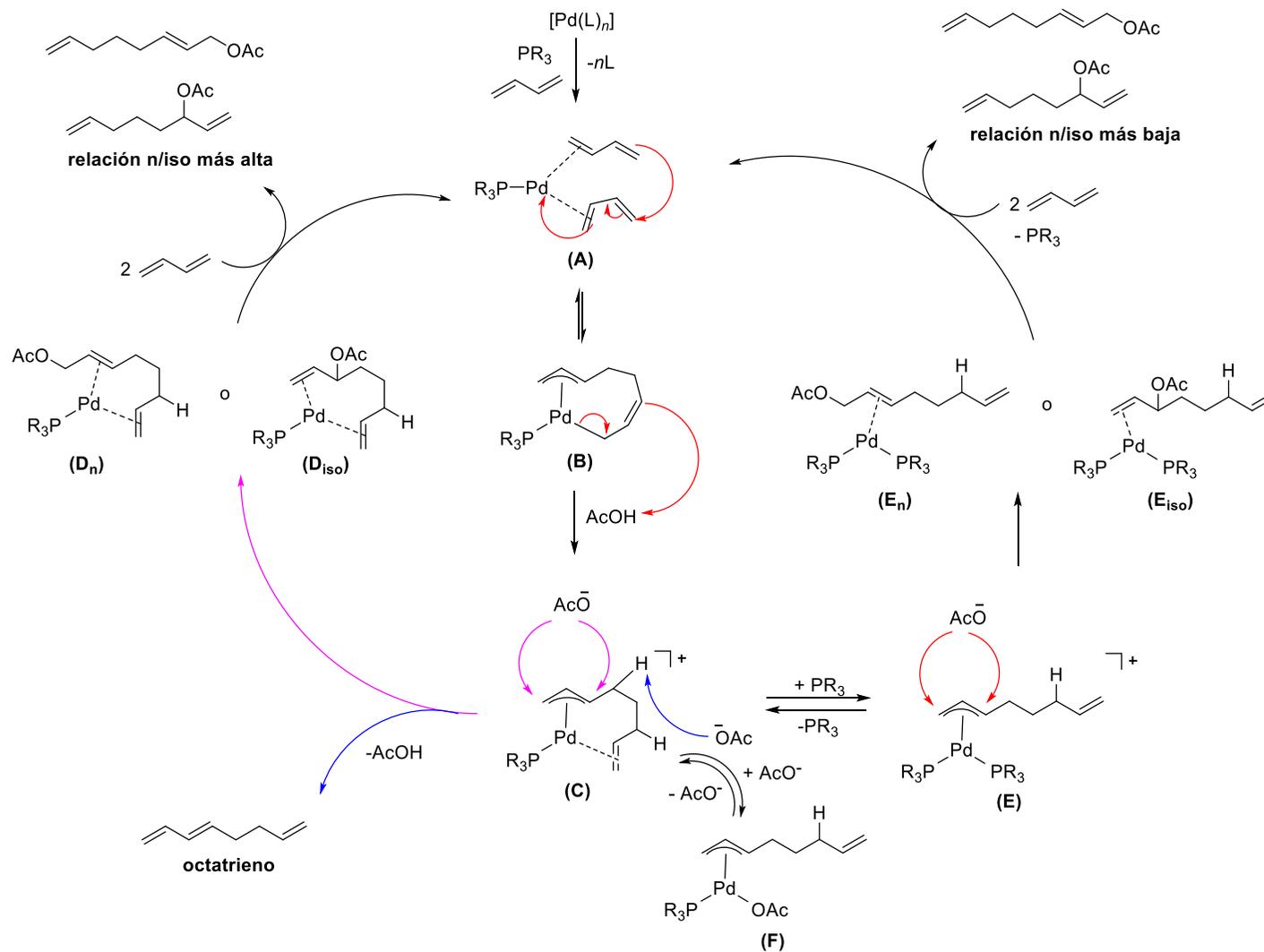
El mecanismo generalmente asumido para la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético es el *bis-alil* dipaladio. Este mecanismo ha sido propuesto a partir de especies sintetizadas independientemente de la reacción catalítica y que se han demostrado catalíticamente activas para el proceso de telomerización. Sin embargo, no se puede garantizar que estas especies dinucleares sean las que participan del ciclo catalítico. Es decir, podrían ser, como ocurre a menudo, meros precursores de las especies catalíticamente activas. Otro hecho que refuerza esta hipótesis es que de acuerdo con este mecanismo el papel de la fosfina se limita a estabilizar las especies dinucleares de paladio, por lo que cambios en la estructura de

¹⁰⁰Behr, A.; Beckmann, T.; Schwach, P.; *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3097.

estos ligandos no deberían afectar a la selectividad de la reacción, contrariamente a lo que se observa experimentalmente.

Contrariamente a lo descrito anteriormente, el mecanismo *bis*-alil monopaladio, que es usualmente aceptado para la reacción con alcoholes, ha sido propuesto a partir de especies catalíticas aisladas directamente del medio de reacción. Este hecho sin ser del todo concluyente da mayor verosimilitud a esta propuesta, cuando se compara con la del mecanismo dinuclear. Además, mediante el mecanismo mononuclear es posible explicar los cambios observados en la actividad y en la selectividad de la reacción cuando se alteran, por ejemplo, los factores estéricos y electrónicos de la fosfina o su proporción respecto al metal.

Como se puede constatar en la introducción de este apartado, entre los telógenos investigados para la telomerización con 1,3-butadieno, la reacción con ácido acético es una de las menos investigadas. Este hecho dificulta establecer hipótesis mínimamente consistentes sobre cuál es el mecanismo de esta reacción. Sin embargo, el estudio exhaustivo descrito en este trabajo y que será discutido a continuación, apoya la formulación de un mecanismo *bis*-alil monopaladio, como el que se ilustra en el Esquema 10.

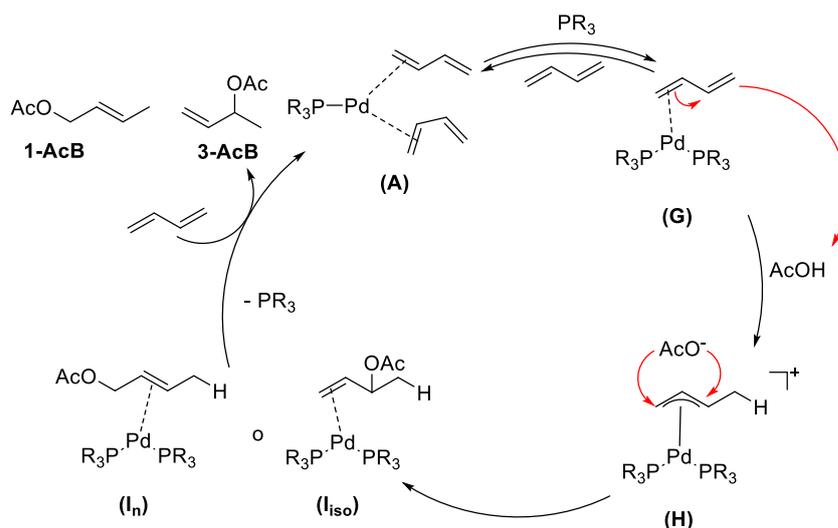


Esquema 10. Mecanismo *bis*-alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético catalizada por Pd/fosfina.

En relación a la formación de los acetatos de butenilo, no existe ningún mecanismo propuesto en la literatura que justifique la formación de estos productos. Sin embargo, se sabe que la formación de subproductos de adición entre 1,3-butadieno y nucleófilos en condiciones catalíticas de telomerización está favorecida por relaciones molares fosfina/Pd y NuH/dieno altas y dieno/Pd bajas, así como por la basicidad de la fosfina.¹⁰¹ Considerando estos factores, se puede proponer un equilibrio inicial entre dos especies de Pd(0), que se diferencian por la disociación de una molécula de butadieno del complejo **A**, con la consecuente entrada de una nueva fosfina, originando el complejo (1,2- η^2 -1,3-butadieno)Pd(PR₃)₂ (**G**), como se ilustra en el Esquema 11. Este equilibrio estará desplazado hacia la formación del complejo *bis*-fosfina **G** en presencia de un exceso de fosfina, por un aumento de su capacidad σ -dadora (basicidad) y por una reducción de la proporción de butadieno en la mezcla de reacción. En otras palabras, se puede considerar que existe un equilibrio entre la especie **G** y la especie **B**, *via* la especie **A**; mientras la especie **B** conduce a la formación de telómeros, la especie **G** evoluciona hacia la formación de acetatos de butenilo.

A partir del complejo **G**, el ácido acético puede protonar la posición 4 de la molécula de butadieno, originando el intermedio [(1,2,3- η^3 -2-butenil)Pd(PR₃)₂]AcO (**H**), como se ilustra en el Esquema 11. El nucleófilo (AcO⁻) puede entonces atacar las posiciones 1 o 3 de la cadena η^3 -butenilo, que lleva la formación de los productos complejos (2,3- η^2 -1-acetoxi-2-butenil)Pd(PR₃)₂ (**I_n**) y (1,2- η^2 -3-acetoxi-1-butenil)Pd(PR₃)₂ (**I_{iso}**) respectivamente. Finalmente, el 1,3-butadieno puede desplazar al ligando η^2 -buteno del metal para producir el acetato de butenilo lineal del complejo **I_n** y el acetato de butenilo ramificado del complejo **I_{iso}**. Cabe mencionar que la formación del producto ramificado está generalmente favorecida con respecto al lineal. Sin embargo, temperaturas altas y tiempos de reacción largos dan lugar a proporciones similares de los dos isómeros.

¹⁰¹ Patrini, R.; Lami, M.; Marchionna, M.; Benvenuti, F.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 129, 179.



Esquema 11. Mecanismo propuesto para la formación de los acetatos de butenilo (**AcB**) en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.

Los resultados experimentales descritos a continuación se discuten en relación con los mecanismos descritos para la formación de telómeros y acetatos de butenilo, representados en los esquemas 10 y 11.

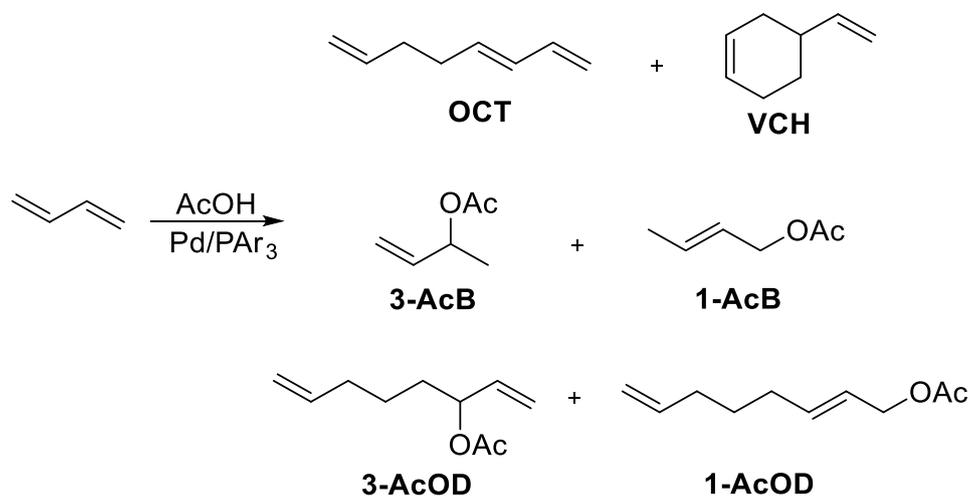
En una serie de experimentos de control, se calentó el 1,3-butadieno a la temperatura de 70°C por 5 h, sin la adición de otros reactivos. Se obtuvo como resultado la formación exclusiva del dímero 4-vinilciclohexeno (VCH), lo que indica que este producto se forma a partir de la dimerización térmica del dieno, a través de una reacción Diels-Alder. Así, ya que la formación de este dímero no depende de la presencia de un sistema catalítico, su cantidad fue ignorada en los cálculos de conversión y selectividad para todos los ensayos, como es habitual en los estudios de telomerización.

Se escogió el líquido iónico acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazolio (MeOImAcO) para este estudio en vez de su análogo más común el acetato de 1-butil-3-metilimidazol (BMImAcO) a causa de la menor viscosidad del primero.¹⁰²

Las reacciones de telomerización se realizaron empleando Pd(AcO)₂ y tres equivalentes de fosfina en MeOImAcO (0,15 mmol), con una relación molar 1,3-butadieno/AcOH igual a 1,5/1. En todas las reacciones, los productos

¹⁰²Branco, L.C.; Rosa, J.N.; Ramos, J.J.M.; Afonso, C.A.M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.

mayoritarios obtenidos fueron los representados en el Esquema 12, además de otros productos minoritarios que sumados representaban menos del 1% del total de dieno convertido.



Esquema 12. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.

Como ligandos auxiliares, se emplearon una serie de triarilfosfinas con distintas basicidades, incluyendo algunas fosfinas sulfonadas con objeto de mejorar la disolución del catalizador en el líquido iónico (Tabla 1).

Tabla 1. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético en la presencia de distintas triarilfosfinas.

Ensayo	Fosfina	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
1 ^a	-	0,0	0,0	0,0	0
2 ^b	-	0,0	9,3	90,7 (96/4)	60
3	-	0,0	4,7	95,3 (98/2)	190
4	PPh₃	0,0	55,0	45,0 (65/35)	125
5	NaTPPMS	15,0	14,3	70,7 (91/9)	130
6	Na₂TPPDS	23,5	24,2	52,3 (97/3)	40
7	PAr^SAr₂^{mF}	1,8	4,0	94,2 (93/7)	830
8 ^b	PAr^SAr₂^{mF}	11,6	7,8	80,6 (96/4)	245
9	PAr^SAr₂^{pF}	4,3	8,5	87,2 (90/10)	325
10	PAr^SAr₂^{oF}	1,4	5,7	92,9 (97/3)	250
11	PAr₂^SAr^{mF}	16,2	14,2	69,6 (94/6)	210
12	PAr₂^SAr^{pF}	22,5	21,1	56,4 (95/5)	65
13	PAr₂^SAr^{oF}	14,9	11,8	73,3 (95/5)	220
14	PPhAr₂^{pF}	0,0	30,6	69,4 (70/30)	130
15	PAr₃^{pF}	1,0	3,3	95,7 (89/11)	725
16	PPhAr₂^{oF}	0,0	4,8	95,2 (98/2)	240
17	PAr₃^{oF}	0,0	4,3	95,7 (99/1)	240
18	PPh₂Ar^{mF}	0,0	36,7	63,3 (70/30)	395
19	PPhAr₂^{mF}	1,2	6,7	92,1 (89/11)	715
20	PAr₃^{mF}	2,1	3,7	94,2 (96/4)	400
21	PTpF	9,1	24,0	66,9 (65/35)	55
22	PTpMe	12,7	16,2	71,1 (82/18)	180
23	PTpOMe	15,9	29,4	54,7 (76/24)	50

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃/Pd = 3; MeOImAcO = 30 mg (0,15 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción sin Pd(AcO)₂.

^b Reacción sin MeOImAcO.

La reacción de 1,3-butadieno con ácido acético en LI, es decir sin el sistema catalítico Pd/fosfina, lleva a la formación exclusiva de 4-vinilciclohexeno, indicando que el anión acetato presente en el medio de reacción no es suficientemente nucleofílico para reaccionar con el dieno o el dímero del dieno

(ensayo 1, Tabla 1). Sin embargo, los telómeros (AcOD) se forman en presencia de catalizador de acetato de paladio, sin la presencia de líquido iónico, aunque el TON y la quimioselectividad encontrados sean más bajos que los obtenidos en la presencia del LI (compárense los ensayos 2 y 3, Tabla 1). Este resultado sugiere que el LI desempeña un papel importante en la estabilización/activación de las especies catalíticas.

La adición de fosfinas clásicas tales como PPh_3 o sus análogas sulfonadas, NaTPPMS y Na_2TPPDS , causa una reducción en el TON y en la quimioselectividad (compare los ensayos de 3 a 6, Tabla 1). La fosfina Na_2TPPDS exhibe la peor actividad entre todos los ligandos ensayados, siendo este resultado similar al descrito por Magna *et al.*¹⁰³ en la telomerización de 1,3-butadieno con metanol.

Los resultados obtenidos con las triarilfosfinas trifluorometiladas muestran que, como regla general, la actividad de los sistemas aumenta con el número de grupos trifluorometil presentes en la estructura del ligando. Es decir, la actividad del sistema aumenta con el carácter π -ácido de la fosfina. Cuando se utilizó $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$, una fosfina relacionada a NaTPPMS pero que incorpora cuatro grupos trifluorometilo en posición *meta* en los anillos no sulfonados, se obtuvo un sistema catalítico muy eficiente, con un TON de 830 y una quimioselectividad del 94,2% (ensayo 7, Tabla 1). Este resultado es una indicación clara del efecto electrónico beneficioso de los grupos trifluorometilo del ligando en la reacción de telomerización del 1,3-butadieno con AcOH. Es también consistente con este resultado, la disminución de ambos factores, TON y quimioselectividad, en las reacciones realizadas en la presencia de $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{oF}}$ y $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{pF}}$, cuando se comparan con la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ (ensayos 7, 9 y 10, Tabla 1).

El efecto positivo de la presencia de los grupos trifluorometilo en la estructura de los ligandos se puede corroborar también en los resultados obtenidos con las fosfinas neutras trifluorometiladas (ensayos 14-20, Tabla 1). Sin embargo, se observó que un exceso de la capacidad electroatrayente de los sustituyentes arílicos, como en el caso de la fosfina

¹⁰³Magna, L.; Chauvin, Y.; Nicolai, G.P.; Basset, J.-M.; *Organometallics* **2003**, 22, 4418.

PAr_3^{mF} , tiene un efecto negativo en el TON de la reacción (ensayos de 18 a 20, Tabla 1). Finalmente, consistentemente con los resultados observados con las fosfinas trifluorometil substituidas, la *p*- OCH_3 muestra menor TON que la PPh_3 . También la *p*- F muestra un TON más bajo que la PPh_3 , pero sorprendentemente la *p*- CH_3 produce un TON mayor que la fosfina de referencia (ensayos 4 y 21-23, Tabla 1).¹⁰⁴

Es interesante destacar que la presencia de un grupo sulfonato en la fosfina eleva la actividad del catalizador. Este efecto se debería, al menos en parte, a la presencia del líquido iónico, ya que no hay duda de que los grupos sulfonato son los responsables de la interacción y/o disolución del catalizador con el LI (compare los ensayos 7 y 19, Tabla 1). Así, la fosfina $\text{PAr}^S\text{Ar}_2^{mF}$, que combina dos anillos arilo *meta*-sustituidos con grupos trifluorometilo y un anillo arilo sulfonado, da el mejor resultado en el medio LI usado en este estudio. Por este motivo, se ha realizado una optimización de la reacción, partiendo de este ligando y las condiciones de reacción descritas en la Tabla 1.

Es importante señalar en este punto, que existe una relación entre la producción de acetatos de butenilo y los factores electrónicos y estéricos de las fosfinas. La selectividad en estos productos es del 55%, 14,4% y 24,2% con la trifenilfosfina y sus análogas mono y disulfonada, respectivamente (ensayos 4-6, Tabla 1). Esta relación porcentual se mantiene con las derivadas trifluorometiladas (ensayos 7, 11 y 20, Tabla 1). Es decir, la producción de acetatos de butenilo viene afectada por el número de sustituyentes trifluorometilo o por su posición en los anillos arilo respecto al fósforo: un mayor número de grupos trifluorometilo, o su sustitución en posición *orto* si se compara con la *para*, y en algunos casos la *meta*, favorece la formación del intermedio monofosfina **A** en vez del *bis*-fosfina **G**, reduciendo consecuentemente la formación de los acetatos de butenilo (ensayos 7 y 9-10, 11-13, 14-17 y 18-20, Tabla 1). En otras palabras, como se comentó anteriormente, la producción de estos productos de adición entre el dieno y el AcOH es menor cuanto mayor es el

¹⁰⁴Adams, D.J.; Bennet, J.A.; Duncan, D.; Hope, E.G.; Hopewell, J.; Stuart, A.M.; West, A.J.; *Polyhedron* **2007**, *26*, 1505.

carácter π -ácido de la fosfina, justificando así el aumento observado en la formación de estos productos con las fosfinas más básicas, P*T*pMe y P*T*pOMe (ensayos 22 y 23, Tabla 1).

Los factores que reducen la producción de los acetoxibutenos son también los responsables de aumentar la formación del telómero lineal respecto al ramificado. Como se expuso anteriormente, la presencia de un aumento de la relación molar fosfina/Pd respecto a la de referencia (fosfina/Pd = 3) desplaza el equilibrio del intermedio monofosfina **C** hacia el intermedio *bis*-fosfina **E**, lo que comporta una reducción de la regioselectividad. Por otra parte, cuanto mayor sea la capacidad π -aceptora de la fosfina en el complejo **C**, menor será la densidad electrónica sobre el metal, aumentando así el carácter electrofílico del fragmento alílico, facilitando el ataque nucleofílico para la formación de los telómeros. Así, la formación de los intermedios **D**, a partir de **C**, estará favorecida respecto a la formación de los intermedios *bis*-fosfina **E**. Dado que la vía a los telómeros a través de **D** es más regioselectiva que la ruta **E**, el uso de fosfinas π -ácidas tiene un efecto beneficioso en la regioselectividad de la reacción.

La presencia de MeOImAcO es esencial para obtener una elevada actividad y selectividad. De hecho, tanto el TON como la quimioselectividad se reducen significativamente si la reacción se realiza en ausencia de MeOImAcO (ensayos 7 y 8, Tabla 1). Una optimización de la cantidad del LI muestra que la máxima actividad se obtiene usando 0,30 mmol de esta sal en el medio de reacción, lo que corresponde a una relación molar LI/Pd igual a 25 (Figura 5a). A mayor o menor cantidad del LI, la conversión se reduce, pero la quimioselectividad y la regioselectividad permanecen aproximadamente constantes (Figura 5b). Esta disminución de la actividad con el aumento de la cantidad del LI puede estar relacionada a la formación del complejo **F** con el exceso de los aniones acetato del LI. Este complejo es una especie dormida que bloquea una parte del paladio y disminuye de esta forma la conversión de la reacción.

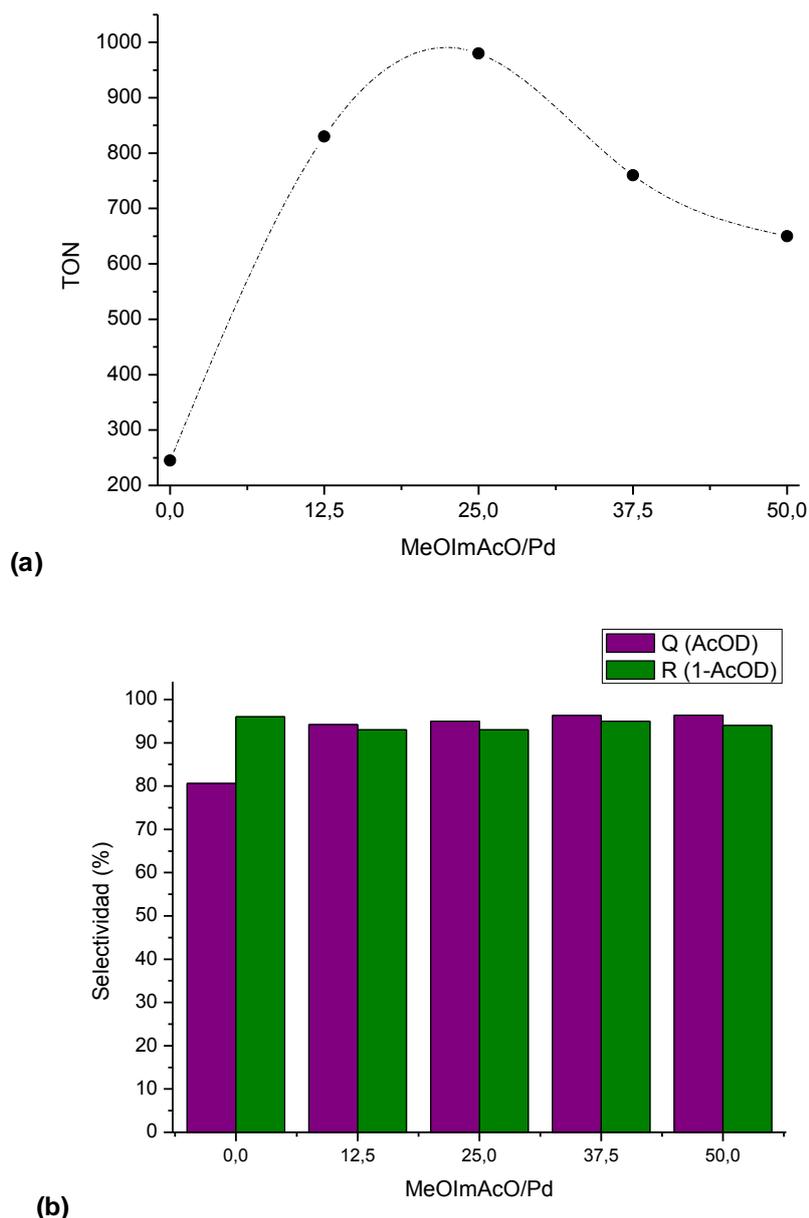


Figura 5. Variación de la **(a)** actividad catalítica y de la **(b)** selectividad en los telómeros con la cantidad de MeOImAcO. (Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{TF}} = 3 \text{ eq./Pd}$; MeOImAcO = 30 mg (0,15 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno; Q = quimioselectividad (AcOD); R = regioselectividad (1-AcOD)).

La presencia de los aniones acetato en el LI tiene un papel importante en esta reacción, ya que actúan como co-catalizadores del proceso, aumentando la nucleofilicidad del ácido acético. El co-catalizador más frecuentemente utilizado en esta reacción es el acetato de sodio, que lleva a conversiones muy superiores a las que se obtienen en ausencia del anión acetato. En el caso de utilizar el LI mencionado, este hecho se confirma cuando se usa un LI con otro

anión, como el tetrafluorborato (BF_4^-), que conduce a una disminución de la conversión y de la quimioselectividad (ensayos 24 y 27, Tabla 2).

Como se ha comentado anteriormente, el sistema catalítico constituido de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ asociado a la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ u otra fosfina sulfonada se encuentra disuelto en el LI, que es el medio en el que tiene lugar la reacción. Por este motivo, es razonable suponer que la velocidad de la reacción depende de la solubilidad del dieno en el medio. Es conocido que la solubilidad del dieno en un líquido iónico es inversamente proporcional a la viscosidad del LI.¹⁰⁵ Esto explica el mejor resultado obtenido con MeOImAcO , cuando se lo compara con el obtenido con su análogo más común y más viscoso, BMImAcO . Por otra parte el uso de NaAcO , si bien proporciona un carácter nucleofílico, no ofrece la posibilidad de un medio específico para la disolución del catalizador, lo que conduce a una actividad también reducida (ensayos 24-26, Tabla 2).

Tabla 2. Telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético en la presencia de distintas especies iónicas.

Ensayo	Especie Iónica	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
24	MeOImAcO	1,5	3,5	95,0 (93/7)	980
25	BMImAcO	1,4	2,8	95,8 (94/6)	840
26	NaAcO	2,1	3,6	94,3 (94/6)	850
27	BMImBF₄	23,7	11,1	65,2 (96/4)	210

Condiciones de reacción: $\text{Pd} = 0,012$ mmol; $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}} = 3$ eq./Pd; especie iónica = 0,30 mmol; $\text{AcOH} = 4,6$ mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0$ mL (120 mmol); 70°C ; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Es importante destacar que en los resultados de esta reacción realizados en disolventes orgánicos clásicos, frecuentemente se usa una relación equimolar de Pd y fosfina. En el caso de un exceso de ligando, se supone que se ocupa una segunda posición de coordinación del metal, impidiendo la activación del dieno, que es una etapa necesaria para que pueda ocurrir la dimerización del dieno coordinado. Por otro lado, una cantidad reducida

¹⁰⁵Ferguson, L.; Scovazzo, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1369.

de la fosfina lleva a menores conversiones, y eventualmente a la formación de paladio metálico, tal como ha sido observado en algunas de las reacciones aquí descritas, principalmente en aquellas realizadas en la ausencia del LI. En nuestro caso, una proporción $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}/\text{Pd} = 3$ conduce a la mejor actividad catalítica, combinada con una alta quimioselectividad (Tabla 3). Para cantidades superiores del ligando, se observa una reducción de la quimioselectividad, con consecuente aumento de la producción de los acetoxibutenos y una disminución de la proporción acetoxioctadieno lineal/ramificado. Este hecho debe estar relacionado a la formación de los complejos *bis*-fosfinas **G** y **E** con el exceso del ligando, que llevan a la formación de los acetatos de butenilo y a una razón telomérica *n/iso* más baja, respectivamente.

Tabla 3. Variación de la actividad catalítica con la cantidad de fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}$.

Ensayo	P/Pd	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
3	0	0,0	4,7	95,3 (98/2)	190
28	1	0,0	2,6	97,4 (93/7)	330
29	2	1,5	3,7	94,8 (93/7)	360
24	3	1,5	3,5	95,0 (93/7)	980
30	6	1,2	7,2	91,6 (88/12)	970
31	12	1,5	14,9	83,6 (79/21)	820

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0$ mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

En ácido acético y a una proporción molar $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}}/\text{Pd}$ igual a 3, el espectro de ^{31}P RMN muestra una única señal a 16,4 ppm, como se ilustra en la Figura 6. Analizándose esta mezcla catalítica por HRMS-ESI en modo positivo, se observa un pico a 1518,88, calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{F}_{24}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Na}_3\text{Pd}$ (catión $[\text{Pd}(\text{AcO})_2(\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}})_2 + \text{Na}]^+$, 1518,8787). Esto sugiere que aproximadamente todo el paladio se encuentra inicialmente bajo la forma del complejo *trans*- $\text{Pd}(\text{AcO})_2(\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{m\text{F}})_2$, que presenta estructura plano cuadrada y que sufre una reacción de reducción interna para

la formación de las especies de Pd(0) que inician la telomerización. Desafortunadamente todos los intentos de aislar este compuesto en su forma cristalina fracasaron.

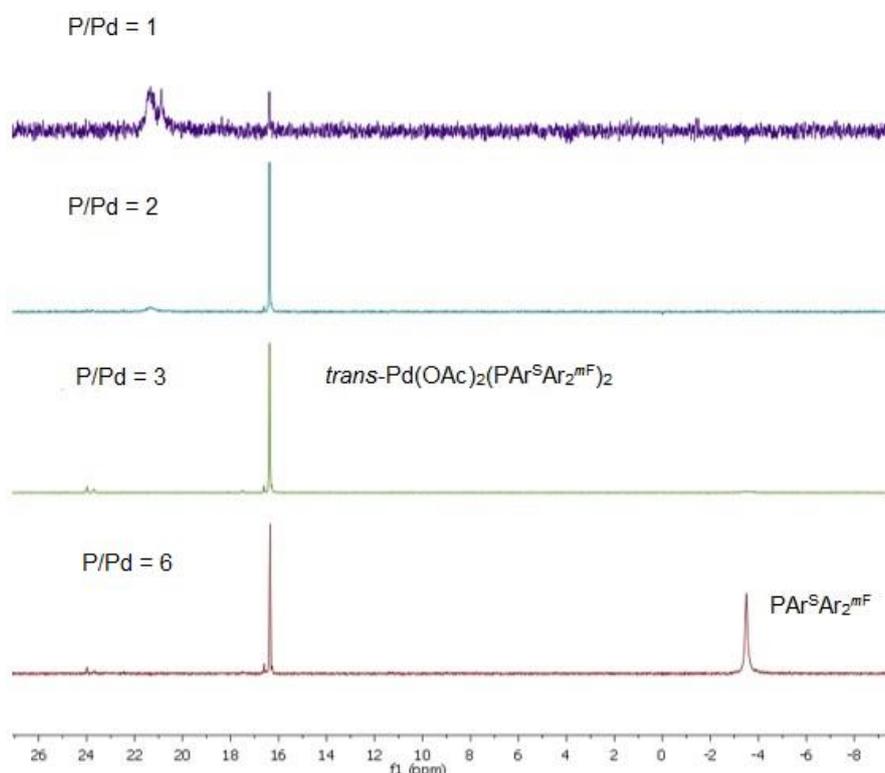


Figura 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz) de las mezclas catalíticas en AcOH a distintas proporciones molares $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}/\text{Pd}$.

Es conocido que los cationes alquilimidazol de los líquidos iónicos, en presencia de bases y de un metal, pueden ser desprotonados para formar complejos de tipo carbeno.^{106,107} No obstante, un análisis de RMN de ^{13}C de la mezcla de reacción no muestra ninguna señal que pueda ser asignada a un carbono de tipo carbeno-metal. Como es previsible que la señal correspondiente a este carbono sea muy débil, se repitió el experimento catalítico usando el mismo catión imidazolio con el carbono en la posición 2 enriquecido con ^{13}C (aproximadamente 56%) bajo condiciones catalíticas. Tampoco en este caso se observó la presencia de un carbono de tipo carbeno. Cuando el LI fue disuelto en agua deuterada junto al catalizador y K^tBuO , se

¹⁰⁶ Clement, N.D.; Cavell, K.J.; Elsevier, C.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277.

¹⁰⁷ Hollóczki, O.; Firaha, D.S.; Brehm, M.; Cybik, R.; Stark, A.; Kirchner, B.; *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5898.

observó un intercambio H/D en el carbono C2. Esto sugiere que las especies metal-carbeno podrían estar involucradas en las reacciones de telomerización en medio básico, pero que estas especies no se forman en las condiciones ácidas empleadas para la telomerización del 1,3-butadieno con ácido acético.^{108,109}

Un aumento de la relación molar de ácido acético/dieno en la mezcla de reacción conduce a una reducción de la conversión y de la selectividad en los telómeros, análogamente a lo que se había descrito previamente en las reacciones de telomerización homogéneas clásicas.¹¹⁰ Sin embargo, aunque la conversión disminuya con el aumento de la relación AcOH/dieno, la quimioselectividad se reduce solamente un 5%, sin afectar la regioselectividad, incluso cuando esta relación molar se incrementa ocho veces (ensayos 32 y 34, Tabla 4). Esta reducción de la actividad podría estar relacionada con un aumento de la concentración de anión acetato, que lleva a la formación del intermedio **F** que, en la hipótesis del mecanismo propuesto, es mucho menos activo que el intermedio fundamental **C**.

La relación molar dieno/AcOH igual 6 proporciona la actividad catalítica más alta. Sin embargo, esta relación limita la conversión y la selectividad de la reacción, ya que a medida que se consume el AcOH, como cabe predecir, aumenta la proporción de los dímeros de butadieno. Idealmente, sería necesario disponer un reactor en el que se pudiera adicionar el AcOH a medida que éste se consume. Sin embargo, como no se dispone de este dispositivo, para los ensayos encaminados a mejorar el TON y la selectividad de la reacción, los ensayos posteriores se realizaron a una relación molar inicial dieno/AcOH igual a 3/2.

¹⁰⁸Scholten, J.D.; Ebeling, G.; Dupont, J.; *Dalton Trans.* **2007**, 5554.

¹⁰⁹Filipuzzi, S.; Pregosin, P.S.; Albinati, A.; Rizzato, S.; *Organometallics* **2008**, 27, 437.

¹¹⁰Behr, A.; Becker, M.; Beckmann, T.; Johnen, L.; Leschinski, J.; Reyer, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3598.

Tabla 4. Variación de la actividad catalítica con la cantidad de ácido acético.

Ensayo	dieno/ AcOH	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
32	6/1	0,7	1,3	98,0 (92/8)	1320
33	3/1	1,0	2,5	96,5 (93/7)	1060
24	3/2	1,5	3,5	95,0 (93/7)	980
34	3/4	2,4	4,4	93,2 (94/6)	615

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}} = 3 \text{ eq./Pd}$; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Un aumento en la temperatura de reacción de 70°C a 100°C triplica el TON de la reacción, sin afectar excesivamente la quimioselectividad o la regioselectividad, que se reducen un 3% y un 8%, respectivamente (ensayos 24 y 36, Tabla 5). Este aumento de la actividad con la temperatura está relacionado, además de con el aumento de la constante velocidad de la reacción, con el aumento de la solubilidad del dieno en el líquido iónico, por efecto del aumento de la presión del dieno.

Tabla 5. Variación de la actividad catalítica con la temperatura de reacción.

Ensayo	T (°C)	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
35	50	0,9	1,5	97,6 (96/4)	210
24	70	1,5	3,5	95,0 (93/7)	980
36	100	2,8	5,3	91,9 (85/15)	2760

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}} = 3 \text{ eq./Pd}$; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

En un intento de escalar la reacción y estudiar la estabilidad del sistema catalítico, se aumentó la cantidad de 1,3-butadieno de 120 a 300 mmol sin modificar la cantidad de AcOH (80 mmol) y se mantuvo la reacción durante 24 h (ensayo 37, Tabla 6). En estas condiciones, y comparándose con el ensayo 36, se observa una pequeña reducción de la quimioselectividad, junto con un gran incremento en el TON (de 2760 para 14600). Esto corresponde a un TON efectivo de 12940 para los telómeros y de 11380 para el telómero lineal,

1-acetoxi-2,7-octadieno. Los valores TOF promedio a lo largo de la reacción, a una temperatura de 100 °C, a 5 y 24 h, son muy similares, 550 h⁻¹ y 610 h⁻¹ respectivamente (ensayo 36, Tabla 5 y ensayo 37, Tabla 6), lo que indica que el catalizador es esencialmente estable durante las 24 h de reacción.

En condiciones optimizadas (ensayo 37, Tabla 6), el AcOH se consume completamente, lo que conduce inevitablemente a un aumento de la producción del dímero 1,3,7-octatrieno (OCT), que alcanza casi el 10%. En esta dirección, se ensayó un aumento en la cantidad del AcOH de 80 mmol a 200 mmol, manteniéndose la cantidad del LI y de dieno constantes, con relación molar butadieno/AcOH de 1,5 (ensayo 38, Tabla 6). En estas condiciones la proporción del OCT se reduce a la mitad, pero se produce una reducción del 50% en el TON y la proporción de acetatos de butenilo se multiplica por cinco, hasta llegar al 9,3%. Cuando se aumenta el LI proporcionalmente a la cantidad de AcOH (ensayo 39, Tabla 6), se observa también una reducción de la conversión, aunque menos significativa (ensayos 38 y 39), junto con un gran aumento de la producción de acetatos de butenilo. De nuevo, la reducción de la conversión debe estar asociada a la formación del intermedio inactivo **F** a causa del incremento en la concentración de acetatos, con el exceso de la base conjugada de AcOH, aunque no es fácil explicar porque el aumento del LI produce una menor disminución del TON. Respecto al aumento de la producción de acetatos de butenilo, se puede especular que la protonación del butadieno en la especie **G** (Esquema 11) está favorecida por el aumento de la cantidad de acético y que la formación del alilo es la etapa determinante de la velocidad en la formación de los **AcB**. Sin embargo, no se puede explicar a partir de los mecanismos propuestos (Esquemas 10 y 11) el incremento del 35% observado en la proporción de estos productos de adición 1:1 con el aumento de la cantidad del líquido iónico (ensayos 39).

Cuando se aumentan las cantidades de 1,3-butadieno y ácido acético proporcionalmente, pero manteniéndose la cantidad del LI, se observa una reducción de 2700 unidades en el TON (ensayos 37 y 40, Tabla 6), pero con un incremento del 2% en la quimioselectividad y en la regioselectividad. Cuando se sustituye el líquido iónico por el reactivo más común, acetato de sodio, y se ensaya la telomerización en condiciones optimizadas, se observa una enorme

reducción en el TON y en la quimioselectividad (ensayos 37 y 41, Tabla 6). Esta reducción es mayor aun que la observada cuando se realiza la sustitución de LI por el NaAcO a 70°C (ensayos 26 de la Tabla 2 y 41 de la Tabla 6). Además, la sustitución del LI por NaAcO conduce a la formación masiva de negro de paladio al final del proceso, corroborando de nuevo la hipótesis de que el líquido iónico actúa como estabilizador del sistema catalítico Pd/PAr^SAr₂^{mF}.

Finalmente, cuando se realiza la reacción en condiciones optimizadas, pero en la ausencia del líquido iónico MeOImAcO, se observa una reducción de más de 5000 unidades en el TON y una disminución del 4% en la quimioselectividad (compare los ensayos 37 y 42, Tabla 6). Este hecho demuestra una vez más la importancia del LI utilizado para la estabilización y mejora del sistema catalítico constituido de paladio combinado con la fosfina iónica PAr^SAr₂^{mF}. Desafortunadamente, a pesar de la estabilidad que proporciona el LI al sistema catalítico, no se pudo ensayar el reciclado bajo estas condiciones, debido a la formación de una mezcla de *cis*- y *trans*-polibutadieno, que bloquea todos los espacios vacantes del reactor, incluso la cánula de adición de los reactivos, imposibilitando la extracción de los productos sin la apertura del reactor, siendo ésta una condición necesaria para evitar la oxidación de la fosfina.

Tabla 6. Escalado de la reacción de telomerización 1,3-butadieno y AcOH y estabilidad del catalizador.

Ensayo	Butadieno (mmol)	AcOH (mmol)	MeOImAcO (mmol)	Selectividad (%)			TON
				OCT	AcB	AcOD (1/3)	
37	300	80	0,30	9,5	1,9	88,6 (88/12)	14600
38	300	200	0,30	5,0	9,3	85,7 (90/10)	7260
39	300	200	0,75	3,6	44,2	52,2 (92/8)	10640
40	600	160	0,30	3,2	6,2	90,6 (90/10)	11990
41^a	300	80	-	37,0	1,9	61,0 (88/12)	635
42	300	80	-	9,7	5,8	84,5 (87/13)	9200

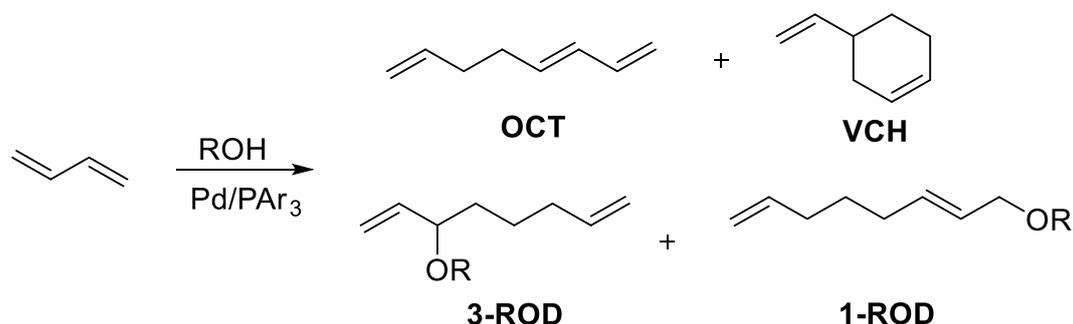
Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr^SAr₂^{mF} = 3 eq./Pd; 100°C; 24 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción con 0,30 mmol de NaAcO.

2. LA TELOMERIZACIÓN DE 1,3-BUTADIENO CON ALCOHOLES

2.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN

La reacción de telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes, usualmente catalizada por compuestos de Pd/fosfina,¹¹¹ conduce a la formación de dos telómeros principales, 1-alcoxi-2,7-octadieno (**1-ROD**) y 3-alcoxi-1,7-octadieno (**3-ROD**), como se ilustra en el Esquema 13. Estos ésteres insaturados se pueden emplear, entre otras aplicaciones, como precursores para plastificantes, disolventes, inhibidores de corrosión y monómeros para polímeros.^{112,113} Además de los productos de telomerización, como es habitual en esta reacción se producen los dímeros lineal (**OCT**) y cíclico (**VCH**) del butadieno.



Esquema 13. Telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes.

De acuerdo con la literatura sobre esta reacción, los alcoholes primarios generalmente reaccionan con el dieno para dar elevados rendimientos de los productos teloméricos, mientras los alcoholes secundarios o terciarios producen únicamente pequeñas cantidades de telómeros. La longitud de la cadena del alcohol también parece influir en la reactividad del nucleófilo, ya que

¹¹¹Tschan, M.J.; López-Valbuena, J.M.; Freixa, Z.; Launay, H.; Hagen, H.; Benet-Buchholz, J.; van Leew en, P.W.N.M.; *Organometallics* **2011**, *30*, 792.

¹¹²Yoshimura, N.; Tamura, M. (Kuraray Company, Ltd.); US Patent 4356333, **1981**.

¹¹³Huo, C.-F.; Jackstell, R.; Beller, M.; Jiao, H.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 431.

se ha descrito que la selectividad en los octadienil éteres disminuye marcadamente cuando se substituye el metanol por *n*-alcoholes superiores.¹¹⁴

Se ha descrito también que la adición de agentes reductores a esta reacción, tales como formiato o borohidruro de sodio, o de bases como alcóxidos y triarilaminas, tiene un efecto positivo en la velocidad de la reacción y en la selectividad de los telómeros.^{115, 116} No obstante, la adición de distintos equivalentes de líquidos iónicos del catión 1,3-dialquilimidazolio como co-disolventes lleva a la completa desactivación de los sistemas catalíticos constituidos de Pd y trifenilfosfina o sus análogas sulfonadas. Esta desactivación parece estar relacionada con la formación de carbenos estables e inactivos entre el catión imidazolio y el catalizador de Pd, *vía* desprotonación de la posición C2.⁶¹ Sin embargo, se desconoce el efecto de estos LIs en presencia de sistemas constituidos de Pd y fosfinas más π -ácidas, como las triarilfosfinas trifluorometiladas investigadas en este trabajo.

La conversión y la selectividad en los telómeros también parecen estar influenciadas por la basicidad del ligando o por las condiciones de reacción. Cuanto más básica la fosfina, o más alta la proporción alcohol/butadieno, mayores son la conversión y la selectividad obtenidas, contrariamente al observado en el caso de la telomerización con AcOH. Sin embargo, la conversión y la selectividad se reducen por el aumento de la relación molar fosfina/Pd.¹¹⁷ Finalmente, también se ha descrito que un aumento en la temperatura o del tiempo de reacción conduce a un aumento de la conversión, a costa de una reducción de la selectividad en los telómeros.¹¹⁸

Basato *et al.*¹¹⁹ investigaron la telomerización de 1,3-butadieno con metanol catalizada por complejos catiónicos de Pd en *n*-hexano como disolvente. En presencia de metóxido de sodio, y empleándose el complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alil})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2))]\text{PF}_6$ como catalizador, en el que el ligando actúa como un *P,N*-dador, se obtuvo un TON de 2370 con quimioselectividad

¹¹⁴Beger, J.; Reichel, H.; *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 1067.

¹¹⁵Hanes, R.M.; US Patent 4831183, **1989**.

¹¹⁶Vollmüller, F.; Mägerlein, W.; Klein, S.; Krause, J.; Beller, M.; *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 29.

¹¹⁷Patrini, R.; Lami, M.; Marchionna, M.; Benvenuti, F.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 129, 179.

¹¹⁸Vollmüller, F.; Krause, J.; Klein, S.; Mägerlein, W.; Beller, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1825.

¹¹⁹Basato, M.; Crociani, L.; Benvenuti, F.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 313.

del 96% y un 93% de regioselectividad, después de 12 h de reacción a 60°C. Como es habitual, cuando se aumentó la temperatura de reacción, se observó un aumento en la conversión combinado con una reducción de la quimioselectividad.¹²⁰

Benvenuti *et al.*¹²¹ estudiaron también la reacción del metanol con el 1,3-butadieno, en la presencia de complejos de Pd con mono o difosfinas, de nuevo usando *n*-hexano como disolvente. Las monofosfinas llevaron a mejores conversiones y selectividades que las difosfinas. Con las monofosfinas, se pudo establecer una relación entre la basicidad y el impedimento estérico del ligando y la actividad y selectividad del catalizador resultante. Así, con la fosfina más básica ensayada, PEt₃, se obtuvo una conversión total del butadieno (TON= 2000) con el 97,9% de quimioselectividad, cuando la reacción se realizó a 60°C por 1 h, usando una relación molar fosfina/Pd igual a 2.

Vollmüller *et al.*¹²² también investigaron distintas mono y difosfinas para la telomerización de 1,3-butadieno con metanol catalizada por Pd, en presencia de trietilamina como base. Como en el estudio de Benvenuti *et al.* antes mencionado, las monofosfinas se mostraron más activas y selectivas que las difosfinas. Cuando se empleó Pd(AcO)₂ y trifenilfosfina como catalizador (fosfina/Pd = 3), a 90°C por 2,5 h con 100 equivalentes de base, se obtuvo un TON muy elevado (53000) con el 84% de quimioselectividad y una proporción lineal/ramificado = 19/1. Sin embargo, el TON descrito no es consistente con las condiciones experimentales descritas, ya que la relación molar dieno/Pd empleada fue tan solo de 20000 y no mencionan ningún tipo de reciclaje del catalizador.

Palkovits *et al.*,¹²³ a su vez, investigaron la telomerización de 1,3-butadieno con distintos alcoholes y dioles, catalizada por Pd y el ligando tris-(*o*-metoxifenil)fosfina (PToOMe). La actividad y la selectividad del complejo Pd/PToOMe se mostró muy dependiente del tipo de alcohol empleado. En la reacción con 1,3-propanodiol (dieno/alcohol = 4/1), a 80°C por 68 min, con una

¹²⁰ Crociani, L.; Bandoli, G.; Dolmella, A.; Basato, M.; Corain, B.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1811.

¹²¹ Benvenuti, F.; Carlini, C.; Lami, M.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Galleti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 27.

¹²² Vollmüller, F.; Mägerlein, W.; Klein, S.; Krause, J.; Beller, M.; *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 29.

¹²³ Palkovits, R.; Parvulescu, A.N.; Hausoul, P.J.C.; Kruithof, C.A.; Gebbink, R.J.M.K.; Weckhuysen, B.M.; *Green Chem.* **2009**, *11*, 1155.

relación molar fosfina/Pd = 5, se obtuvo un TON de 10560, con el 63% de selectividad en el alcohol octadieniléter y el 2% de selectividad en el *bis*-octadieniléter.

Finalmente, en un trabajo más reciente, Beller *et al.*¹²⁴ sintetizaron y emplearon nuevos ligandos zwitteriónicos de fosfonio, derivados de la reacción entre fosfinas *N*-heterocíclicas y sulfonas cíclicas, en la telomerización de 1,3-butadieno con metanol catalizada por Pd(acac)₂ y en presencia del 1% mol de NaMeO. A 60°C y 18 h y usando el ligando de la Figura 7 (ligando/Pd = 16), con relación dieno/metanol igual a 1/2, se obtuvo un TON de 23000 y el 96% de quimioselectividad (lineal/ramificado = 95/1).

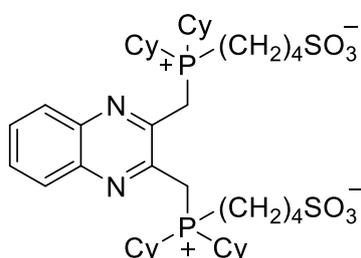


Figura 7. Estructura del ligando empleado por Beller *et al.*

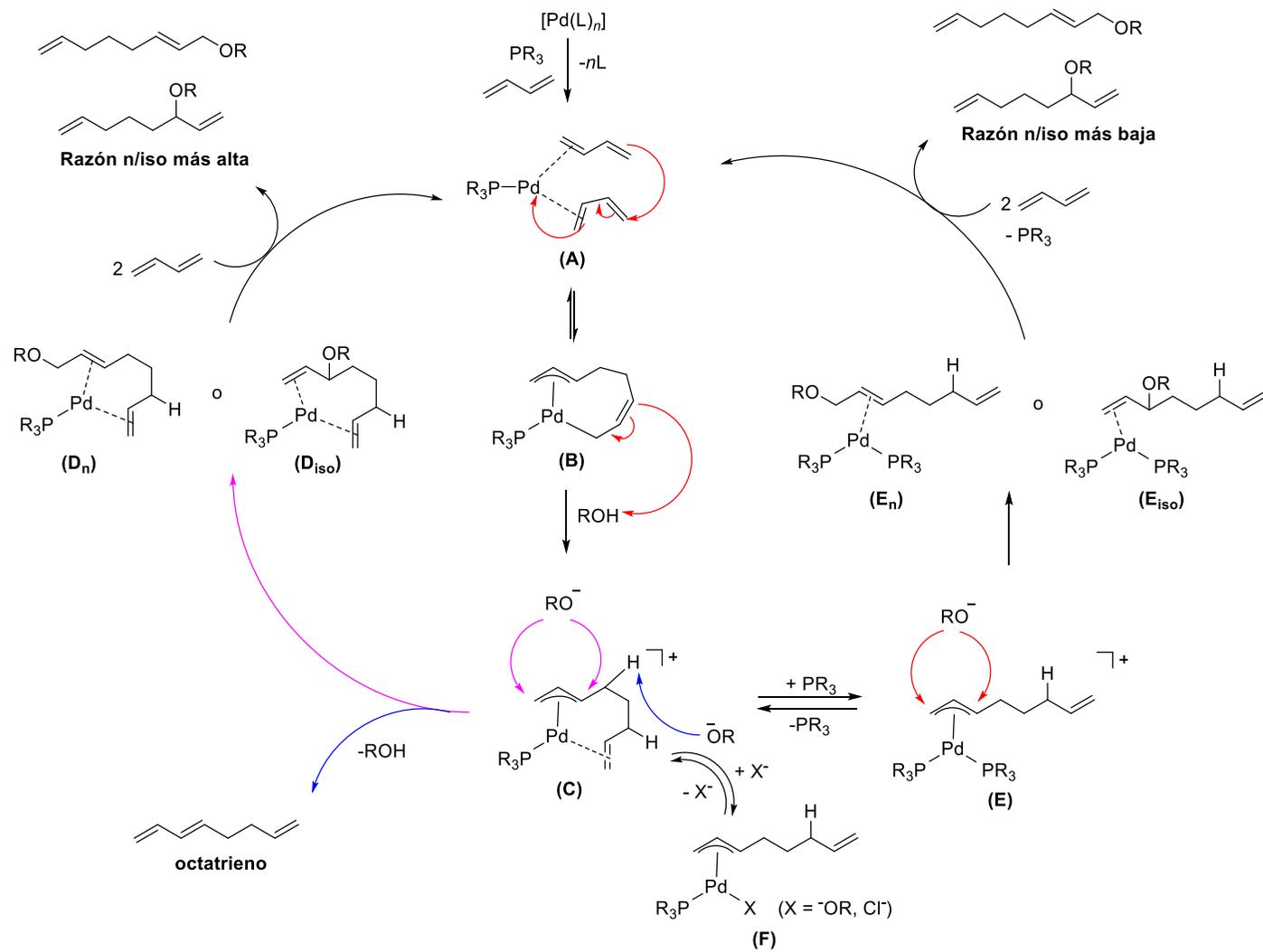
2.2 LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Contrariamente a la reacción con ácido acético, la telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes presenta un mecanismo generalmente aceptado y bastante bien establecido a partir de algunos intermedios obtenidos del medio de reacción y caracterizados por técnicas analíticas diversas. Además, este mecanismo *bis*-alil monopaladio, que se ilustra en el Esquema 14, permite explicar los cambios observados en la conversión y selectividad de la reacción cuando se alteran, por ejemplo, las propiedades estéricas y electrónicas de la fosfina o su proporción respecto al metal.

Dado que la reacción del 1,3-butadieno con alcoholes ha sido ampliamente investigada, obteniéndose en algunos casos excelentes resultados, en este estudio se ha limitado a investigar el efecto de los catalizadores de paladio y distintas triarilfosfinas, incluyéndose algunas de las nuevas trifluorometiladas

¹²⁴Pew s-Davtyan, A.; Jackstell, R; Beller, M.; *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7568.

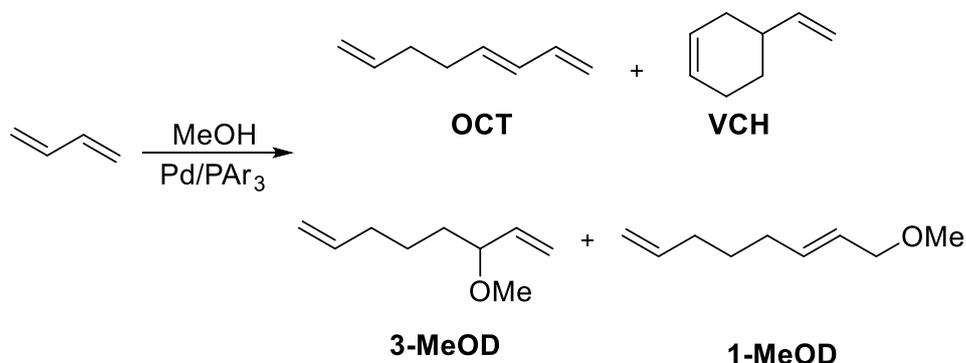
y/o sulfonadas, en la reacción de 1,3-butadieno con varios alcoholes. Se investigará asimismo el efecto en los resultados de la reacción de diferentes líquidos iónicos derivados del imidazol, manteniéndose constantes el resto de condiciones de reacción, tales como la temperatura, el tiempo de reacción y la relación molar PAr_3/Pd .



Esquema 14. Mecanismo *bis*-alil monopaladio para la *telomerización* de 1,3-butadieno con alcoholes catalizada por Pd/fosfina.

2.2.1 La telomerización con metanol

Considerando que el sistema catalítico constituido de Pd y la fosfina iónica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$, en presencia del líquido iónico MeOImAcO , con una relación molar $\text{LI/P/Pd} = 25/3/1$, es el que conduce a la mejor actividad en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético, se utilizaron estas condiciones como punto de partida para investigar la reacción del dieno con metanol. Posteriormente, el acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol fue sustituido por otros LIs, variando de catión y anión, o sustituyéndolo por el metóxido de sodio, que es el co-catalizador más común para esta reacción. En todos los casos se empleó una relación MeOH/dieno igual a 2/1, manteniéndose la temperatura a 70°C por 5 h. Los resultados del efecto del líquido iónico se encuentran resumidos en la Tabla 7. En todas las reacciones, los productos mayoritarios obtenidos son los que se ilustran en el Esquema 15, además de otros productos minoritarios que sumados representan menos que el 1% del total.



Esquema 15. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con metanol.

Tabla 7. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de distintas especies iónicas.

Ensayo	Especie Iónica	Selectividad (%)		TON
		OCT	MeOD (1/3)	
43 ^{a,b}	-	0,0	0,0	0
44 ^a	-	14,4	85,6 (93/7)	55
45	-	1,0	99,0 (98/2)	1600
46	MeOImAcO	85,4	14,6 (100/0)	30
47	BMImAcO	67,9	32,1 (100/0)	30
48	MeOImCl	0,0	0,0	0
49	BMImCl	0,0	0,0	0
50	BMImBF ₄	1,0	99,0 (98/2)	1420
51 ^c	BMImBF ₄	1,1	98,9 (97/3)	1355
52 ^d	BMImBF ₄	15,1	84,9 (96/4)	100
53	BMImPF ₆	1,2	98,8 (98/2)	890
54	BMImPhCOO	100,0	0,0	20
55	BMIm(<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ COO)	63,6	36,4 (100/0)	50
56	NaMeO	5,1	94,9 (94/6)	1265
57 ^a	BMImBF ₄	0,0	0,0	0
58 ^{a,d}	BMImBF ₄	0,0	0,0	0

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; Especie iónica = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción sin PAr^SAr₂^{mF}.

^b Reacción sin Pd.

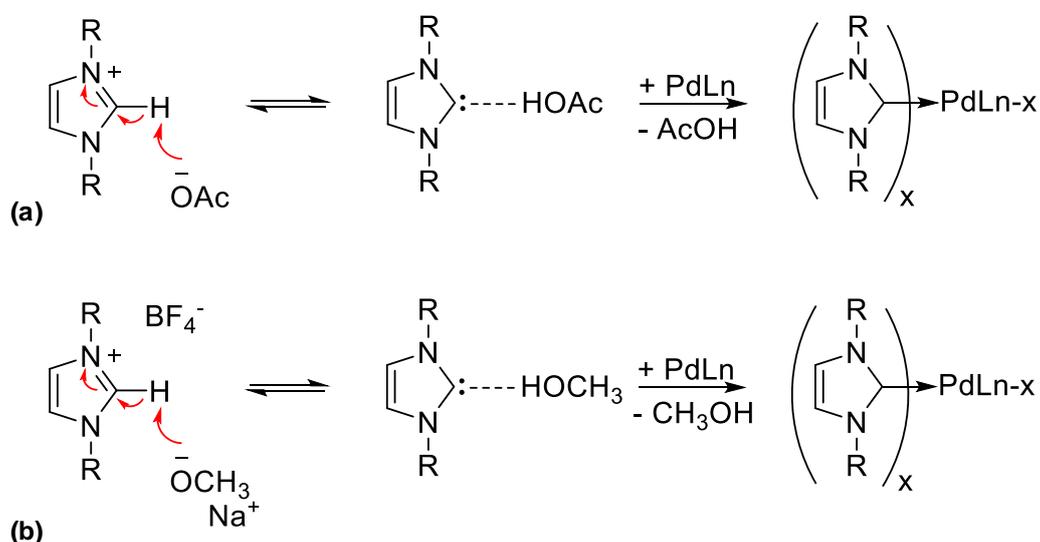
^c Reacción con 0,60 mmol de BMImBF₄.

^d Reacción en la presencia de 0,30 mmol de NaMeO.

Como en el caso del AcOH, cuando la reacción se realiza en ausencia de catalizador, se produce exclusivamente el dímero térmico 4-vinilciclohexeno (ensayo 43, Tabla 7). En presencia de Pd(AcO)₂, pero ausencia del ligando

fosfina, se observa una conversión en telómeros baja (ensayo 44, Tabla 7). Finalmente, en presencia del ligando $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ se obtiene un TON de 1600 con un 99% de quimioselectividad y una regioselectividad del 98% (ensayo 45, Tabla 7).

Se ha descrito en la literatura que la adición de sales 1,3-dialquilimidazolio al medio de reacción lleva a la completa desactivación del catalizador, supuestamente producida por la formación de complejos con carbenos N-heterocíclicos, a partir del catión del LI. Estos complejos Pd-carbeno serían por tanto inactivos como catalizadores. La formación de estos complejos requiere de la presencia de un componente suficientemente básico para extraer el protón de la posición C2 del catión imidazolio, como se ilustra en el Esquema 16. Aniones moderadamente básicos, como el acetato, pueden promover esta abstracción del protón, mientras aniones no-básicos y débilmente coordinantes, como tetrafluorborato, necesitan la presencia de una base adicional.^{125,126}



Esquema 16. Formación de carbenos en la presencia de líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazol asociados al anión básico acetato (a) y al anión no-básico tetrafluorborato, pero en presencia de metóxido de sodio (b).

¹²⁵ Holloczki, O.; Firaha, D.S.; Friedrich, J.; Brehm, M.; Cybik, R.; Wild, M.; Stark, A.; Kirchner, B.; *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5898.

¹²⁶ Sow miah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M.-C.; Chu, Y.-H.; *Molecules* **2009**, *14*, 3780.

Además de la desactivación provocada por la formación de complejos del tipo carbeno, los líquidos iónicos con aniones cloruro pueden favorecer la formación del intermedio **F** del ciclo catalítico (Esquema 14), que es mucho menos activo que el intermedio fundamental **C**. Es posible incluso que una concentración elevada de anión cloruro desactive completamente el catalizador. Los resultados obtenidos en este trabajo corroboran algunas de estas hipótesis o evidencias experimentales previas. Así, la actividad del sistema $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}/\text{Pd}$ se reduce en presencia de todos los líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazolio investigados (compare los ensayos 45 y 46-55, Tabla 7). Sin embargo, este efecto es mucho menos pronunciado en la presencia de los LIs constituidos por aniones no-básicos y poco coordinantes, principalmente tetrafluorborato (BF_4^-). Cuando se añade metóxido de sodio a la reacción conteniendo BMImBF_4 , se observa una substancial reducción de la actividad del catalizador, la que debe estar relacionada a la formación de carbenos, favorecida por la presencia de aniones MeO^- (compare los ensayos 50 y 52, Tabla 7). Otro ejemplo del efecto de la base sobre la actividad del catalizador es la mejora, aunque moderada, en el TON y la selectividad, producida por la presencia de un grupo *o*-trifluorometilo en un anión benzoato, cuando se compara con en el anión benzoato no sustituido. El primero, menos básico, conduce a una ligera mejor conversión que el LI con anión benzoato (TON 50 vs. 20, ensayos 54 y 55, Tabla 7). Finalmente, los LIs que contienen aniones cloruro llevan, en las condiciones empleadas, a una completa desactivación del catalizador (ensayos 47 y 48, Tabla 7).

En este punto, es necesario comentar que Jackstell *et al.*¹²⁷ realizaron un estudio sobre la telomerización de 1,3-butadieno con metanol, catalizada por paladio y distintos líquidos iónicos con cationes 1,3-diarilimidazolio, en presencia de metóxido de sodio y sin la adición fosfina. En este trabajo, el mejor resultado se obtuvo con el cloruro de 1,3-dimesitilimidazolio. Los autores atribuyen la actividad catalítica a la presencia de complejos Pd-carbeno N-heterocíclicos generados *in situ*. Este resultado contradeciría los estudios previos en los que este tipo de especies se mostraban

¹²⁷ Jackstell, R.; Frisch, A.; Beller, M.; Röttger, D.; Malaun, M.; Bildstein, B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 105.

inactivas para esta reacción. Muy probablemente, la presencia de sustituyentes voluminosos en las posiciones 1 y 3 en los carbenos empleados en el trabajo de Jackstell *et al.* es la razón de esta aparente discrepancia. Por otra parte, cabe señalar que en el caso de estos catalizadores activos Pd-carbeno, parece que la presencia de aniones cloruro no tiene el efecto de envenenamiento descrito en trabajos anteriores.¹²⁸

La presencia de metóxido de sodio en el sistema catalítico Pd/PAr^SAr₂^{mF}, en ausencia de líquido iónico, lleva a una buena actividad del sistema catalítico, pero inferior a la obtenida en ausencia de aditivos o en presencia del líquido iónico BMImBF₄ (ensayos 45, 50 y 56, Tabla 7). Este resultado contrasta con el efecto positivo descrito en trabajos anteriores, tanto en el TON como en la selectividad, cuando se añade metóxido de sodio al medio.^{129, 130} Sin embargo, este efecto positivo del NaMeO está siempre asociado a sistemas catalíticos constituidos por PPh₃, o por ligandos más básicos, como fosfinas alquílicas o triarilfosfinas substituidas por grupos electrodonadores, en claro contraste con una fosfina iónica y π -ácida como la PAr^SAr₂^{mF} empleada en este estudio.

Con el objetivo de investigar el efecto del líquido iónico BMImBF₄ y de la base NaMeO en esta reacción, y así establecer una relación entre el efecto de estos aditivos y las propiedades electrónicas del ligando, se ensayó la telomerización catalizada por paladio y diferentes triarilfosfinas, incluyéndose algunas de las nuevas fosfinas trifluorometiladas en las que se focaliza este estudio (ver Tablas 8 y 9).

De los resultados recogidos en la Tabla 8, se observa que, en ausencia de cualquier reactivo adicional, un aumento del número de sustituyentes trifluorometilo en la estructura del ligando lleva a una reducción de la actividad del catalizador. En particular, la fosfina PAr₃^{mF}, con seis sustituyentes trifluorometilo, muestra resultados notablemente pobres en cuanto al TON (ensayos 45, 59 y 61, Tabla 8), aunque en esta comparación es imposible dissociar el efecto del aumento de sustituyentes trifluorometilo

¹²⁸ A. Behr, in: R. Hugo (Ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5, Reidel, Dordrecht, 1984, p. 152.

¹²⁹ Beger, J.; Reichel, H.; *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 1067.

¹³⁰ Tamaru, Y.; Kagotani, M.; Suzuki, R.; Yoshida, Z.; *Chem. Lett.* **1978**, 1329.

del carácter no-iónico del ligando, comparado con las otras dos fosfinas de la tabla. El efecto contrario se observa en presencia del líquido iónico BMImBF₄. Este LI reduce en siete veces el TON del sistema Pd/ PAr₂^SAr^{mF}, pero lo aumenta en nueve veces para el catalizador Pd/PAr₃^{mF} (ensayos 59-60 y 61-62, Tabla 8). La actividad del catalizador Pd/PAr₃^{mF} incluso mejora con aumento de la cantidad del LI de 0,30 mmol para 0,60 mmol, pero un exceso de la sal iónica (1,20 mmol) lleva a una reducción de la actividad catalítica y de la quimioselectividad (ensayos 62-64, Tabla 8). La adición de NaMeO a esta reacción, en ausencia del LI, lleva a un aumento de la actividad catalítica, cuando se compara con la reacción sin aditivos, pero el TON y la selectividad obtenidos son inferiores a los encontrados en la presencia del BMImBF₄ (ensayos 61, 62 y 65, Tabla 8).

Tabla 8. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de triarilfosfinas trifluorometiladas.

Fosfina	Sin aditivos			Con BMImBF ₄			Con NaMeO		
	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON
PAr ₂ ^S Ar ^{mF}	59	98,5 (97/3)	1850	60	95,9 (96/4)	270			
PAr ^S Ar ₂ ^{mF}	45	99,0 (98/2)	1600	50	99,0 (98/2)	1420	56	94,9 (94/6)	1265
PAr ₃ ^{mF}	61	97,1 (95/5)	170	62	98,9 (97/3)	1535	65	91,3 (96/4)	330
				63 ^a	99,3 (96/4)	1845			
				64 ^b	97,2 (97/3)	680			

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *El porcentual de octatrieno corresponde a 100 – (% MeOD).

^a Reacción con 0,60 mmol de BMImBF₄.

^b Reacción con 1,20 mmol de BMImBF₄.

Tabla 9. Telomerización de 1,3-butadieno con metanol en la presencia de distintas triarilfosfinas.

Fosfina	Sin aditivos			Con BMLmBF ₄			Con NaMeO			Con ambos		
	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) MeOD (1/3)	TON
PPh ₃	66 ^b	100,0 (94/6)	17500	67	89,9 (93/7)	850	68 ^b	99,7 (94/6)	19240	69	92,5 (89/11)	690
NaTPPMS	70 ^a	99,4 (95/5)	8525	71	51,1 (100/0)	45						
Na ₂ TPPDS	72	98,5 (95/5)	3405	73	88,2 (98/2)	180						
PTpMe	74 ^b	100,0 (95/5)	19330	75	96,8 (94/6)	295	76 ^b	99,6 (94/6)	20790	77	96,0 (96/;4)	700
	78 ^{b,c}	99,8 (95/5)	13320				79 ^{b,c}	99,7 (94/6)	16780			
PTpOMe	80 ^b	99,9 (93/7)	21220	81	77,2 (95/5)	60	82 ^b	99,7 (94/6)	22170	83	94,4 (93/7)	515
	84 ^{b,c}	99,8 (95/5)	12000				85 ^{b,c}	99,6 (95/5)	15890			
	86 ^{b,d}	99,8 (94/6)	27700									

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMLmBF₄ = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *El porcentual de octatrieno corresponde a 100 – (% MeOD).

^a Reacción con 240 mmol de butadieno.

^b Reacción con 360 mmol de butadieno.

^c Reacción con 0,30 mmol de BMLmBF₄.

^d Reacción con 720 mmol de MeOH.

La Tabla 9 recoge los resultados en presencia de diferentes aditivos cuando se emplean fosfinas menos π -ácidas que las presentadas en la Tabla 8. Como norma general el TON de la reacción mejora substancialmente, en algunos casos hasta un orden de magnitud, cuando se comparan los resultados obtenidos con estas fosfinas y las de la Tabla 8. Con el catalizador $\text{Pd}(\text{AcO})_2/\text{PPh}_3$ se obtiene un TON de 17500 con una quimioselectividad completa (ensayo 66, Tabla 9). Cuando se emplean las fosfinas análogas mono- y disulfonada, se observa una reducción de la actividad catalítica, tanto mayor cuanto mayor es el número de anillos con sustituyentes sulfonato (ensayos 66, 70 y 72, Tabla 9), contrariamente a lo observado para las fosfinas trifluorometiladas. Las fosfinas *para*-sustituidas con grupos electrodonadores, como la PTpMe y PTpOMe , muestran un aumento de la actividad respecto a la PPh_3 , manteniéndose constantes la quimioselectividad y la regioselectividad (ensayos 66, 74 y 80, Tabla 9).

En ausencia de NaMeO , cuando se añade BMImBF_4 a los sistemas constituidos por PPh_3 o las fosfinas básicas antes mencionadas, se observa una drástica reducción de la actividad del catalizador, independiente de si se trata de fosfinas iónicas o neutras (ensayos 66-67, 70-71, 72-73, 74-75 y 80-81, Tabla 9).

La presencia de NaMeO en ausencia del LI provoca un aumento de la actividad de los catalizadores con las fosfinas básicas o con PPh_3 , corroborando con lo que se espera del efecto de este reactivo para la telomerización del 1,3-butadieno con metanol (ensayos 66 y 68, 74 y 76, 80 y 82, Tabla 9). Sin embargo, con estas mismas fosfinas, la presencia de NaMeO y BMImBF_4 lleva a una marcada disminución del TON, que se supone relacionada con la formación de complejos Pd-carbenos inactivos, formados por reacción del catión imidazolio con la base (ensayos 66 y 69, 74 y 77, 80 y 83, Tabla 9). No obstante, de igual forma a lo que se describió en el apartado de la telomerización con AcOH , la hipótesis de la presencia de especies Pd-carbeno catalíticamente inactivas no se pudo corroborar mediante un análisis por RMN de ^{13}C de las mezclas de reacción con los catalizadores Pd/PTpMe o Pd/PTpOMe , por ejemplo. En efecto, una observación detallada de los espectros de las mezclas de la reacción

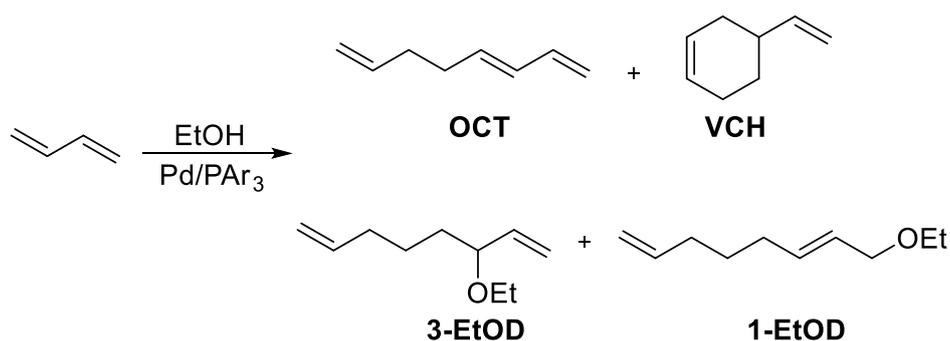
catalítica no permitió detectar en ningún caso la presencia de señales de carbono de tipo carbénico unido a metal, que aparecen habitualmente a 160 ppm. Sin embargo, la reacción con estos mismos catalizadores usando un LI con el catión de 1,2,3-trialquilimidazolio, BMMImBF_4 , en el que la posición 2 está bloqueada por un sustituyente metilo, conduce a una menor reducción del TON que su análogo no sustituido en la posición 2, BMImBF_4 (ensayos 74, 75 y 78; 80, 81 y 84, Tabla 9). Además, en las reacciones con BMMImBF_4 se observa un aumento de la actividad cuando se añade NaMeO (ensayos 79 y 85, Tabla 9). Este efecto menos pronunciado en la actividad del catalizador con el líquido iónico BMMImBF_4 , impedido o poco favorable para la formación de complejos Pd-carbeno, soporta la hipótesis de la presencia de estas especies en el los LIs convencionales del catión 1,3-dialquilimidazolio, aunque no hayan sido detectadas directamente por RMN.

Observe que las cantidades de dieno fueron ajustadas de acuerdo con la actividad de los sistemas catalíticos, ya que la presión interna ejercida por el dieno debe mantenerse constante durante toda la reacción. Esto ha llevado a una reducción de la proporción metanol/1,3-butadieno en la mayor parte de los ensayos. Así, con el objetivo de verificar la importancia de esta proporción para la reacción, se ha aumentado la cantidad del alcohol proporcionalmente a la cantidad de dieno, para el sistema catalítico Pd/PTpOMe, manteniéndose la relación inicial MeOH/dieno igual a 2/1. Se obtuvo un aumento de 6500 unidades en el TON, sin afectar la óptima quimioselectividad (ensayos 80 y 86, Tabla 9), corroborando la importancia de un exceso del alcohol para obtener TON elevados en la telomerización del 1,3-butadieno con metanol. Cabe recordar que este efecto es opuesto al que se observó para la telomerización con AcOH, en la que el exceso de ácido tiene un efecto nocivo sobre la reacción. Otra diferencia relevante entre las dos reacciones es el efecto en la regioselectividad provocado por la fosfina empleada como ligando. Mientras que en el caso de la reacción con AcOH la variación es significativa de una a otra fosfina, cuando el telógeno es MeOH la regioselectividad es casi independiente de la fosfina empleada. Una explicación razonable de este resultado es que el alcoholato

es un nucleófilo mucho más fuerte que el acetato, atacando al intermedio monofosfina **C** del ciclo catalítico, antes que se ocurra el desplazamiento de esta especie al complejo *bis*-fosfina **E**, evitando así que se reduzca la proporción telómero lineal/ramificado en todos los casos.

2.2.2 La telomerización con etanol

En el caso de la telomerización con MeOH, las fosfinas PPh₃, PTpMe y PTpOMe fueron las que dieron mejores resultados en ausencia del líquido iónico BMImBF₄ y, aunque con valores de TON muy inferiores, las fosfinas PAr^SAr₂^{mF} y PAr₃^{mF} demostraron la mejor actividad en presencia de este LI. En estudio comparativo estos ligandos se utilizaron como ligandos modelo, en catalizadores de Pd, para estudiar la telomerización del dieno con etanol. En este estudio se analizó también, como en el caso de la telomerización con MeOH, el efecto de un LI, BMImBF₄, y/o NaEtO. Los cuatro productos de reacción, análogos a los de la reacción con metanol, se muestran en el Esquema 17. Estos productos representan más del 99% del total de los productos de reacción. Los resultados de los experimentos catalíticos se encuentran resumidos en la Tabla 10.



Esquema 17. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con etanol.

Tabla 10. Telomerización de 1,3-butadieno con etanol en la presencia de distintas triarilfosfinas.

Fosfina	Sin aditivos			Con BMImBF ₄			Con NaEtO		
	Ensayo	Selec.* (%) EtOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) EtOD (1/3)	TON	Ensayo	Selec.* (%) EtOD (1/3)	TON
PPh₃	87	98,2 (95/5)	5910	88	100,0 (94/6)	70	89	96,9 (96/4)	6190
PTpMe	90	97,1 (96/4)	6340	91	52,0 (96/4)	55	92	97,5 (96/4)	8955
PTpOMe	93	98,1 (96/4)	8100	94	80,9 (96/4)	40	95	96,9 (96/4)	9250
PAr^SAr₂^{mF}	96	96,6 (89/11)	560	97	97,4 (98/2)	320	98	85,5 (97/3)	200
PAr₃^{mF}	99	100,0 (91/9)	25	100	91,2 (90/10)	140	101	85,2 (96/4)	100

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaEtO = 0,30 mmol; EtOH = 14,6 mL (240 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *El porcentual de octatrieno corresponde a 100 – (% EtOD).

Cuando se comparan los resultados de la Tabla 10 con los obtenidos con metanol en las mismas condiciones experimentales, muestran que un aumento de la longitud de la cadena del alcohol disminuye la conversión y la selectividad en los octadienil éteres, mientras que la regioselectividad se mantiene en valores muy similares a las obtenidas con metanol.

Al igual que se observó en el caso de la telomerización con metanol, en ausencia de cualquier reactivo adicional, la actividad catalítica es más alta cuanto más básica es la fosfina empleada en el catalizador de Pd (ensayos 87, 90, 93, 96 y 99, Tabla 10). En presencia del líquido iónico BMImBF₄, la actividad de las fosfinas más básicas, PTpMe y PTpOMe, y también la PPh₃, se reduce casi completamente (ensayos 87 y 88, 90 y 91, 93 y 94, Tabla 10), mientras que la actividad de las fosfinas con mayor carácter π -aceptor, PAr^SAr₂^{mF} y PAr₃^{mF}, se ven poco afectada o incluso mejorada por la presencia del LI, si bien los valores son con o sin LI muy bajos (ensayos 96 y 97, 99 y 100, Tabla 10). Sin embargo, con la adición de NaEtO, sin adición de LI, se observa el efecto opuesto; las fosfinas básicas aumentan el TON, con una ligera variación en la selectividad, mientras que las fosfinas π -ácidas se mantienen en valores de TON muy bajos, en este caso con una significativa disminución de la quimioselectividad (ensayos 87 y 89, 90 y 92, 93 y 95, 96 y 98, 99 y 101, Tabla 10).

2.2.3 La telomerización con *t*-butanol

A la vista de los resultados obtenidos en la telomerización del dieno con MeOH y EtOH, se realizó un ensayo exploratorio usando *t*-butanol como modelo de alcohol sustituido. Para el ensayo se usó el sistema catalítico Pd/PTpOMe/K^tButO = 1/3/25, equivalente al que proporciona mejores resultados con los otros dos alcoholes.

En el caso del *t*-butanol, en las condiciones experimentales optimizadas descritas para los otros dos alcoholes, MeOH y EtOH, se obtiene exclusivamente el dímero catalítico 1,3,7-octatrieno y el dímero térmico 4-vinilciclohexeno. Es decir, no se detecta la presencia de producto de telomerización entre los productos de reacción, lo que demuestra una marcada

dependencia del resultado de la reacción de telomerización del impedimento estérico del alcohol. En coherencia con el mecanismo de reacción propuesto en el Esquema 14, este impedimento estérico afectaría la etapa del ataque nucleofílico del alcoholato sobre las posiciones alílicas en el intermedio **C**.

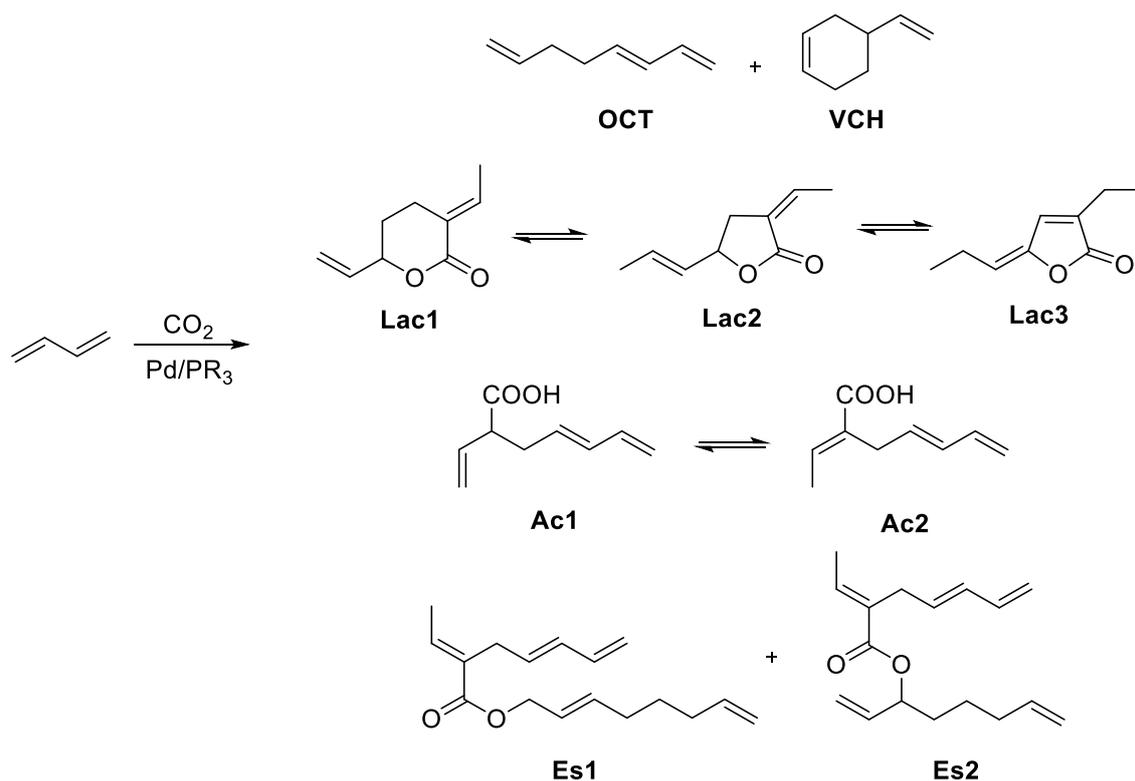
3. LA TELOMERIZACIÓN DE 1,3-BUTADIENO CON DIÓXIDO DE CARBONO

3.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN

Los trabajos pioneros sobre la reacción del 1,3-butadieno con dióxido de carbono se deben a los grupos de Inoue¹³¹ y Musco¹³² al final de la década de los 70. En estos trabajos se obtuvieron las lactonas **Lac1-Lac3**, los ácidos carboxílicos **Ac1** y **Ac2**, los ésteres **Es1** y **Es2**, además de los dímeros habituales del butadieno, **OCT** y **VCH**, en pequeñas cantidades, como se ilustra en el Esquema 18.

¹³¹Sasaki, Y.; Inoue, Y.; Hashimoto, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 605.

¹³²Musco, A.; Perego, C.; Tartari, V.; *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, L147.



Esquema 18. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono.

En los años siguientes, nuevos estudios sobre esta reacción demostraron que los catalizadores Pd/fosfina conducen a las mejores selectividades para el producto principal, la δ -lactona (*E*)-3-etilideno-6-viniltetrahidro-2H-piran-2-ona (**Lac1**).^{133, 134, 135} Esta lactona insaturada presenta numerosas aplicaciones como intermedio sintético en reacciones tales como hidroformilación, hidroaminación, hidroaminometilación e hidrogenación, como se muestra en el Esquema 19. Mediante estas reacciones, y partir de materias primas asequibles y de bajo coste, se puede acceder a una gran variedad de productos, como dioles, o hidroxiácidos, saturados o insaturados, útiles como monómeros en la industria de polímeros o como plastificantes, por ejemplo.^{136,137}

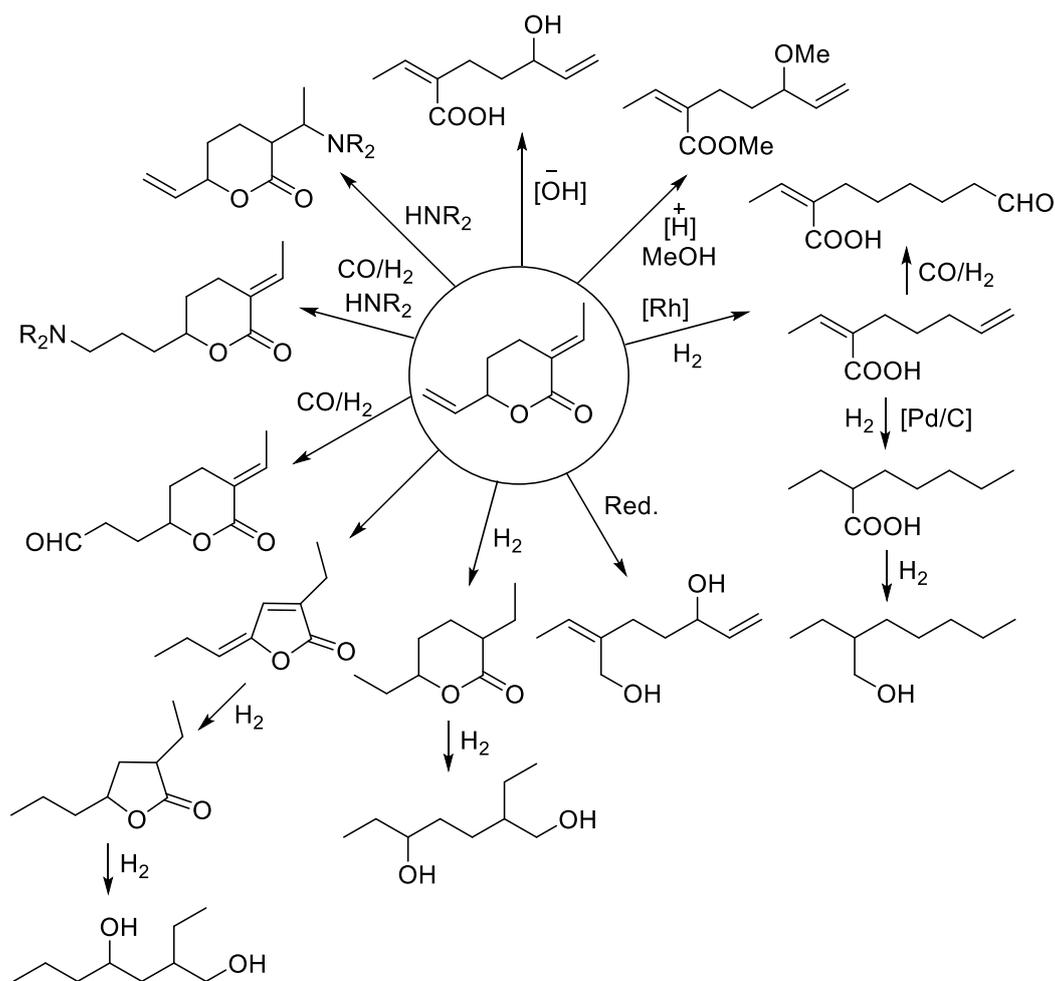
¹³³ Daniels, J.A.; EP0050445, **1982**.

¹³⁴ Leitner, W.; Dinjus, E.; *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, 9, 43.

¹³⁵ Heite, M.; PhD Thesis, Universität Dortmund, **1999**.

¹³⁶ Behr, A.; Brehme, V.; *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 525.

¹³⁷ Behr, A.; Brehme, V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 69.



Esquema 19. Aplicaciones sintéticas de la δ -lactona (**Lac1**).¹³⁸

Los trabajos publicados sobre la reacción muestran que la presencia de grupos nitrilo, normalmente en un disolvente como el acetonitrilo, son esenciales para la obtención de rendimientos elevados de δ -lactona, cuando se emplean catalizadores de paladio con fosfinas alquílicas, PPh_3 o ligandos bidentados P,N -dadores,^{139,140} aunque el papel de los grupos nitrilos no está clarificado. Sin embargo, se desconoce el efecto de triarilfosfinas π -ácidas, como las sustituidas con grupos trifluorometilo, cuya aplicación en las reacciones de telomerización es un objetivo importante de esta tesis.

Braunstein *et al.*¹⁴¹ investigaron la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono en presencia de sistemas catalíticos constituidos por

¹³⁸ Behr, A.; *Angewandte Homogene Katalyse*; Wiley-VCH, Weinheim, 2007, p. 384.

¹³⁹ Behr, A.; Heite, M.; *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 952.

¹⁴⁰ Behr, A.; He, R.; Juszak, K.D.; Krüger, C.; Tsay, Y.; *Chem. Berichte* **1986**, *119*, 991.

¹⁴¹ Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207.

[Pd(MeCN)₄][BF₄]₂, un ligando fosfina, *p*-hidroquinona y trietilamina, usando acetonitrilo como disolvente. Este autor observó que el rendimiento y la selectividad en la δ -lactona aumentaron con la basicidad del ligando. Así, usando PPh₃ y adicionando acetofenona, a 90°C y 20 bar de presión de CO₂, en un tiempo de reacción de 15 h, se obtuvo una conversión del 76% (TON = 1330), con el 46% de selectividad en la δ -lactona. Además, en las condiciones de reacción, los telómeros isoméricos de fórmula C₉H₁₂O₂ pudieron convertirse en la δ -lactona, aumentando la selectividad de esta última hasta el 96%.

Pitter *et al.*¹⁴² estudiaron la reacción catalizada por complejos (η^5 -C₅H₅)Pd(η^3 -C₃H₅) y ligandos del tipo ⁱPr₂P(CH₂)_nCN, en la presencia de distintos disolventes. Sólo los ligandos con $n \geq 5$ permitieron obtener la δ -lactona con buenos rendimientos. Así, con el ligando ⁱPr₂P(CH₂)₆C y relación molar fosfina/Pd = 2 se obtuvo una conversión del 90% (TON = 1740) y el 45% de selectividad en la δ -lactona, operando a 70°C por 20 h y 30 bar de CO₂, sin la adición de disolvente.

Behr *et al.*¹⁴³ investigaron esta reacción usando Pd(acac)₂/PPh₃ como catalizador y carbonatos orgánicos como disolvente. Quizás sorprendentemente, la reacción se mostró muy sensible a la naturaleza del carbonato. Así, los carbonatos dialquílicos dieron mejores resultados que los cíclicos. Usando carbonato de dibutilo, se obtuvo una conversión del 88% (TON = 1320), pero con una baja selectividad en la δ -lactona (37%). Con carbonato de dietilo se obtuvo una menor conversión que en el caso anterior (52%; TON = 780), pero con un 88% de selectividad en la δ -lactona. Ambas reacciones se realizaron a 100°C por 4 h, con 40 bar de presión de CO₂ y una relación molar PPh₃/Pd = 3.

Dai *et al.*,¹⁴⁴ a su vez, investigaron la reacción en presencia de nuevos ligandos triarilfosfinas sustituidas por aminas terciarias cíclicas, como por ejemplo la 4-(2-(difenilfosfina)fenil)morfolina. Con este ligando y Pd₂(dba)₃, relación molar fosfina/Pd = 3, obtuvieron una conversión del 76% (TON = 2300) con el 79% de

¹⁴² Pitter, S.; Dinjus, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 125, 39.

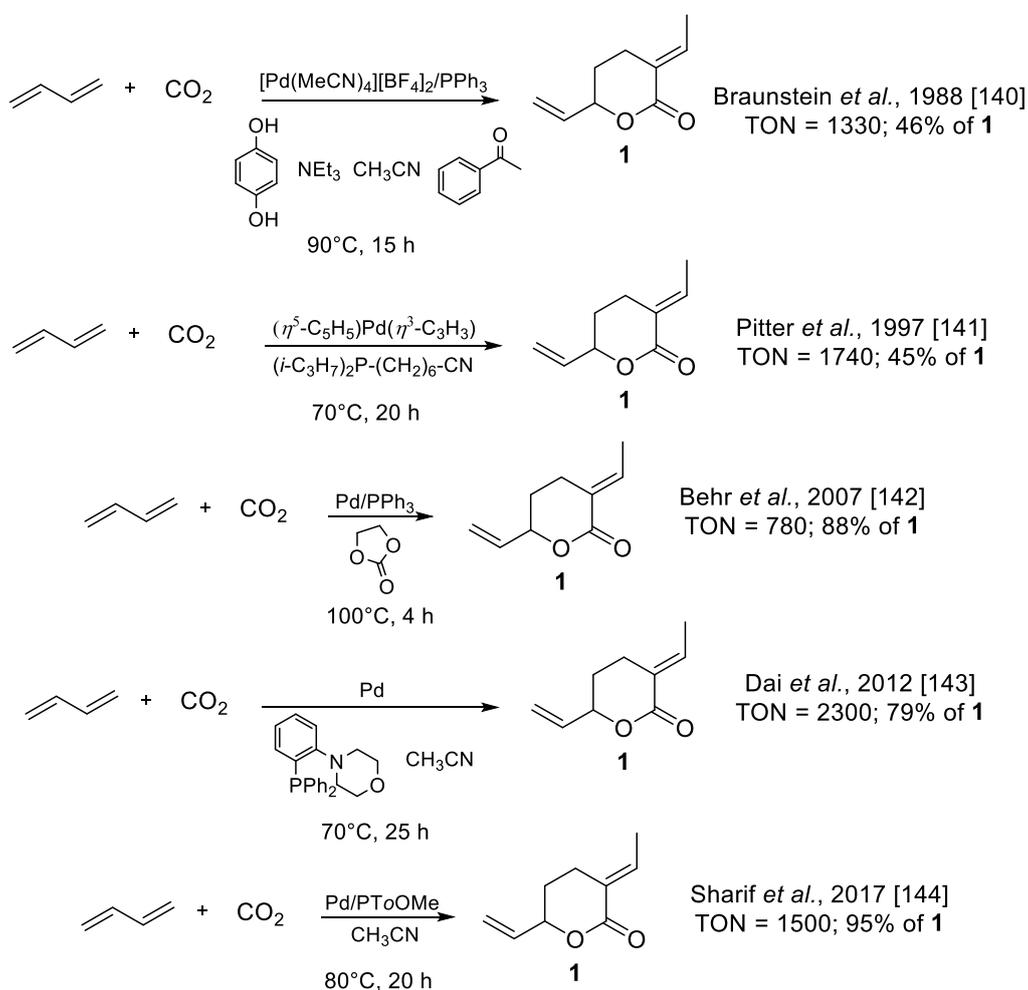
¹⁴³ Behr, A.; Bahke, P.; Becker, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 267, 149.

¹⁴⁴ Dai, Y.; Feng, X.; Wang, B.; He, R.; Bao, M.; *J. Organomet. Chem.* **2012**, 696, 4309.

selectividad en la δ -lactona, usando acetonitrilo como disolvente, a 70°C y 25 h de reacción.

Por último, recientemente y mientras se desarrollaba este trabajo, Beller *et al.*¹⁴⁵ ha descrito la reacción catalizada por Pd(acac)₂ y distintas fosfinas, en presencia de acetonitrilo como disolvente. Con el ligando tris(2-metoxifenil)fosfina, PToOMe, y proporción fosfina/Pd = 3, los autores lograron una conversión del 60% (TON = 1500) con el 95% de selectividad en la δ -lactona, cuando la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 20 h.

El Esquema 20 resume los resultados de los trabajos más relevantes de la reacción de telomerización de 1,3-butadieno y CO₂.



Esquema 20. Comparación de las diferentes reacciones para la producción de δ -lactona (1).

¹⁴⁵Sharif, M.; Jackstell, R.; Dastgir, S.; Al-Shini, B.; Beller, M.; *ChemCatChem* **2017**, *9*, 542.

3.2 LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

La telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono, así como la reacción del dieno con alcoholes y probablemente con ácido acético, discutidas anteriormente en este capítulo, también ocurre vía un mecanismo *bis*-alil monopaladio, aunque como cabría esperar involucra algunos intermedios distintos.^{146,147,148}

El Esquema 21 representa un mecanismo para esta reacción. El mecanismo comparte con los discutidos anteriormente, para la telomerización de alcoholes y AcOH, la activación del dieno *via* el acoplamiento oxidativo de dos moléculas, seguida de la formación del compuesto *bis*-alilo quelato. Esta especie evoluciona hacia el intermedio alil-alquilo (**D**), isómero del intermedio clave en las reacciones de telomerización mencionadas anteriormente (aquí denominado **D'**). Probablemente, ambas especies alil-alquilo, que difieren en la posición alquílica (6 o 8), se encuentran en equilibrio en todas las reacciones de telomerización. Dependiendo de la reactividad del telógeno será uno u otro isómero el que reaccionará desplazando este equilibrio. Por ejemplo, en el caso del CO₂, será la especie 6-alquilo la más reactiva, ya que puede formar un anillo quelato estable, la especie (1,2,3- η^3 -6-CO₂-2,7-octadienil)Pd(PR₃) (**E**), lo que tal vez no sea posible si el CO₂ se inserta a través de la posición 8-alquilo. Este intermedio puede evolucionar por diferentes caminos de reacción. De acuerdo con las selectividades normalmente obtenidos, el proceso más importante es la rotura del enlace Pd-O, seguido de la formación de un nuevo enlace C-O, a partir del ataque nucleofílico a la posición alílica C3, favorecida por la formación del anillo de seis eslabones de la δ -lactona. Más complicado de explicar es el ataque a la posición homoalílica del C4, que conduce a la mezcla de las dos γ -lactonas. Por otro lado, favorecido por la presencia de una base se puede desprotonar la posición 4, llevando a la formación de los ácidos carboxílicos insaturados. Alternativamente, la fosfina y el alilo del complejo **E** pueden ser desplazados por la entrada de dos nuevas moléculas de butadieno, originando el intermedio (1,2,3- η^3 -2-butenil)(1,2- η^2 -1,3-butadieno)Pd(6-CO₂-

¹⁴⁶ Behr, A.; He, R.; Juszak, K.D.; Kruger, C.; Tsay, Y.; *Chem. Ber.* **1986**, 119, 991.

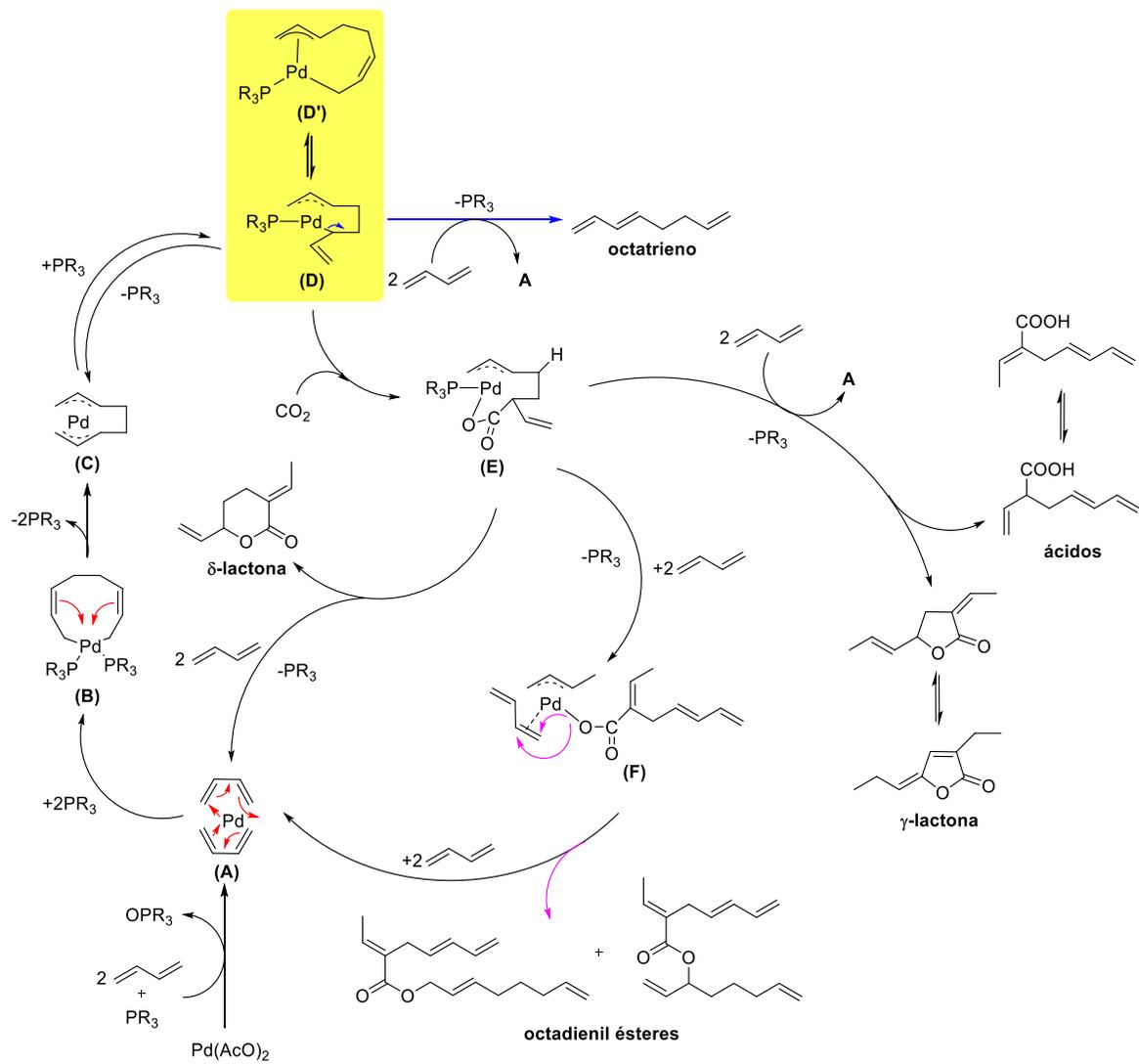
¹⁴⁷ Schrauzer, G.N. (Ed.), *Transition metals in homogeneous catalysis*, vol. IX, Marcel Dekker, New York, 1971.

¹⁴⁸ Behr, A.; Juszak, K.-D.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 263.

1,3,6-octatrieno) (**F**). El enlace Pd-O puede entonces romperse, permitiendo el ataque nucleofílico en las posiciones 1 o 2 de la cadena η^2 -butadieno, seguido de la dimerización de esta cadena con la cadena η^3 -butenil, que lleva a la formación de los octadienil ésteres.

Para este ciclo catalítico, la basicidad de la fosfina podría favorecer la inserción de la molécula de CO₂ y el consecuente aumento de los productos de telomerización.¹⁴⁹

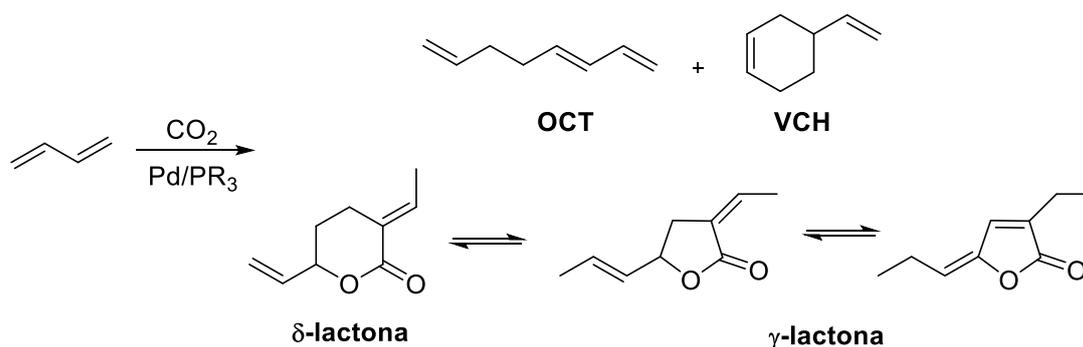
¹⁴⁹Behr, A.; Becker, M.; *Dalton Trans.* **2006**, 4607.



Esquema 21. Mecanismo *bis*-alil monopaladio para la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono catalizada por Pd/fosfina.

De los resultados publicados, se puede deducir que un sistema catalítico activo para la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono y selectivo en la δ -lactona requiere, además del precursor de paladio y una fosfina básica, una amina terciaria con pK_b entre 0 y 4, una quinona o hidroquinona, que aumenta la velocidad de la reacción y permite trabajar con tiempos de reacción más cortos, y un disolvente conteniendo grupos nitrilo, generalmente acetonitrilo.¹⁵⁰

A partir de los precedentes anteriores, se ensayó la telomerización de 1,3-butadieno con CO_2 catalizada por $Pd(AcO)_2/PAr_3$ en la presencia de diisopropiletilamina (DIPEA), *p*-hidroquinona y acetonitrilo como disolvente. Todas las reacciones fueron presurizadas con 30 bar de CO_2 y mantenidas a $70^\circ C$ por 5 h. En todas ellas, los productos mayoritarios obtenidos son aquellos que se ilustran en el Esquema 22, además de otros productos minoritarios que sumados representan menos que el 1% del total.



Esquema 22. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono.

Los resultados de la reacción empleando $Pd(AcO)_2$ y diferentes triarilfosfinas se encuentran resumidos en la Tabla 11.

¹⁵⁰Daniels, J.A.; US Patent 4393224, 1983.

Tabla 11. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono en la presencia de distintas triarilfosfinas.

Ensayo	Fosfina	Selectividad (%)		TON
		OCT	lactonas (δ/γ)	
102	-	0,0	0,0	0
103	PPh ₃	17,2	82,8 (93/7)	2240
104	NaTPPMS	67,4	32,6 (100/0)	60
105	Na ₂ TPPDS	37,4	62,6 (100/0)	90
106	PAr ^S Ar ₂ ^{mF}	63,3	36,7 (100/0)	25
107	PAr ₃ ^{mF}	35,5	64,5 (100/0)	365
108	PToMe	51,6	48,4 (97/3)	925
109	PTpMe	15,9	84,1 (94/6)	2840
110 ^a	PTpMe	53,3	46,7 (91/9)	930
111 ^b	PTpMe	56,0	44,0 (79/21)	820
112 ^{a,b}	PTpMe	55,0	45,0 (91/9)	700
113 ^c	PTpMe	60,2	39,8 (79/21)	220
114	PTpOMe	3,3	96,7 (99/1)	4540

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; hidroquinona = 33,0 mg (0,30 mmol); DIPEA = 77,4 mg (0,60 mmol); 4,0 mL de acetonitrilo; C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 30 bar de presión de CO₂; 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción sin hidroquinona.

^b Reacción sin DIPEA.

^c Reacción sin acetonitrilo.

Los resultados de la tabla muestran que la reacción no ocurre en ausencia de un ligando fosfina y que presenta actividad catalítica muy baja cuando se utilizan fosfinas iónicas, tales como NaTPPMS, Na₂TPPDS o PAr^SAr₂^{mF} (ensayos 102 y 104-106, Tabla 11). En presencia de las triarilfosfinas neutras, se observa un aumento de la actividad catalítica y de la selectividad en la δ -lactona con la basicidad del ligando (ensayos 103, 107, 109 y 114, Tabla 11). Así, se obtiene un TON de 4540, con una selectividad del 95,7% en la δ -lactona, cuando se utiliza la fosfina más básica empleada, PTpOMe, mientras estos factores se reducen a 365 y al 64,5% respectivamente, con la fosfina π -ácida PAr₃^{mF} (ensayos 107 y 114, Tabla 11). La fosfina *orto*-metil sustituida (PToMe) lleva a una reducción de la actividad y la selectividad, cuando se compara con la fosfina isomérica

para-sustituida PTPMe (ensayos 108 y 109, Tabla 11), lo que sugiere que el impedimento estérico de la primera desfavorece la inserción del CO₂. En presencia del sistema catalítico Pd(AcO)₂/PTPMe, pero en ausencia de cualquier de los aditivos empleados, *p*-hidroquinona o diisopropiletilamina, se observa una significativa reducción tanto del TON como de la selectividad en la δ -lactona (ensayos 109-112, Tabla 11). Estos factores son sensibles también a la ausencia del disolvente acetonitrilo (ensayo 113, Tabla 11), corroborando la importancia de la presencia de los grupos nitrilo para la reacción.

Dado que el sistema catalítico constituido por Pd(AcO)₂/PTPOMe produce los mejores resultados, se utilizó este catalizador para explorar el efecto en esta reacción de distintos líquidos iónicos del catión imidazolio. Los resultados se recogen en la Tabla 12.

Tabla 12. Telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono en la presencia de distintos líquidos iónicos de imidazolio.

Ensayo	Líquido Iónico	Selectividad (%)		TON
		OCT	lactonas (δ/γ)	
114	-	3,3	96,7 (99/1)	4540
115	BMImBF ₄	20,1	79,9 (100/0)	75
116	BMImPF ₆	0,0	100,0 (100/0)	30
117	BMImCl	0,0	0,0	0
118	MeOImAcO	0,0	100,0 (100/0)	25
119	BMMImBF ₄	3,1	96,9 (99/1)	1630

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PTPOMe = 3 eq./Pd; líquido iónico = 0,30 mmol; hidroquinona = 33,0 mg (0,30 mmol); DIPEA = 77,4 mg (0,60 mmol); 4,0 mL de acetonitrilo; C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 30 bar de presión de CO₂; 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

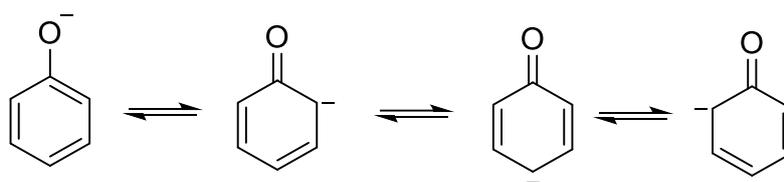
Análogamente a lo observado con los alcoholes, la presencia de distintos líquidos iónicos con el catión 1,3-dialquilimidazolio, en medio básico producido en este caso por la diisopropiletilamina, se observa una desactivación del sistema catalítico Pd(AcO)₂/PTPOMe, que como en el caso de los alcoholes debe estar relacionada con la formación de especies Pd-carbeno (ensayos 114-118, Tabla 12). De nuevo, corroborando esta

hipótesis, la desactivación es mucho menos marcada cuando se sustituye el catión 1,3-dialquilimidazolio por 1,2,3-trialquilimidazolio. Así, con la adición de BMMImBF₄ a la reacción se obtiene un TON que es una tercera parte del obtenido en ausencia de LI y se mantiene la excelente selectividad del 96% en la δ -lactona (ensayos 114 y 117, Tabla 12).

4. LA TELOMERIZACIÓN DE 1,3-BUTADIENO CON FENOL

4.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN

Aunque el fenol haya sido uno de los primeros nucleófilos descritos en la reacción de telomerización,¹⁵¹ son muy pocas las investigaciones dedicadas a esta reacción en particular. Una posible explicación de este hecho es la baja selectividad de la reacción, comparada con otras reacciones de telomerización. Esta menor selectividad tiene su origen en la deslocalización de la carga del anión fenolato en las posiciones *orto* y *para* del anillo, Esquema 23, que son activas en el ataque nucleofílico sobre el dieno coordinado al metal.



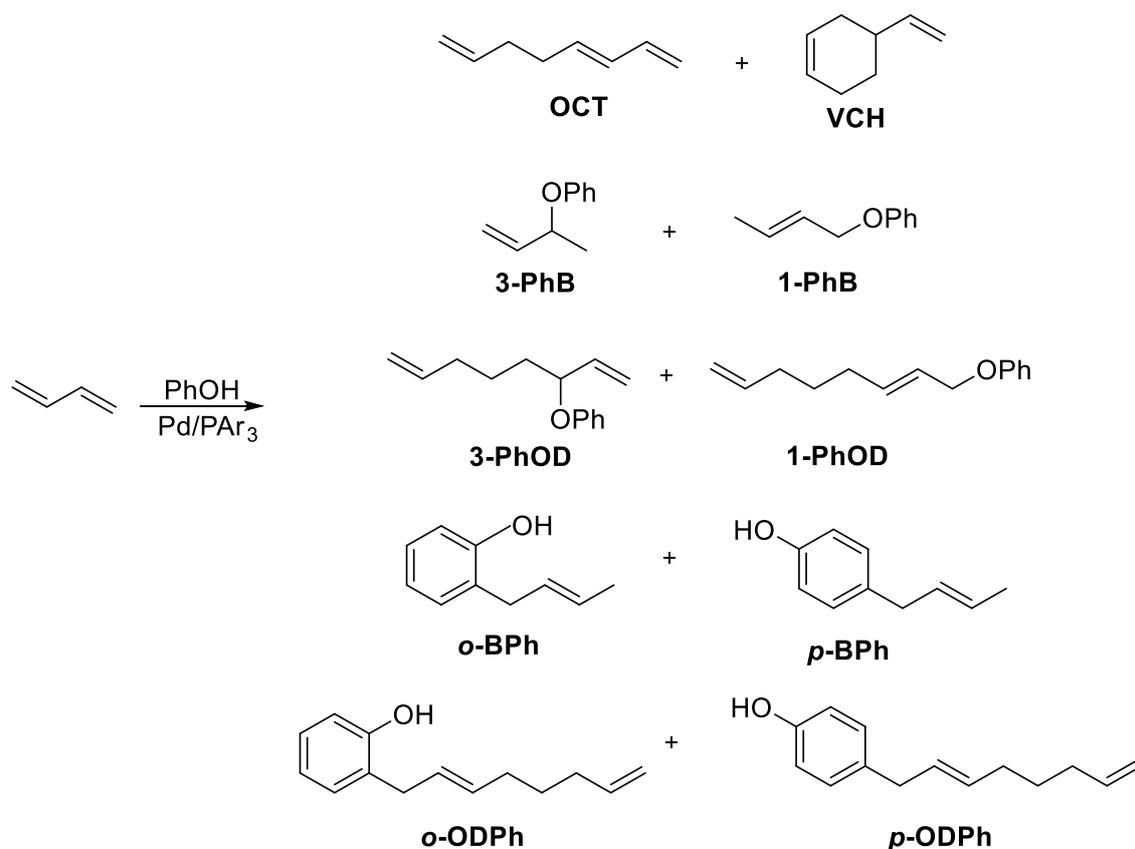
Esquema 23. Deslocalización de la carga del anión fenolato.

A la vista del comentario anterior, es fácil racionalizar que los productos de la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con fenol, catalizada por complejos Pd/fosfina, produce, además de los fenoxioctadienos (telómeros) ramificado (**3-PhOD**) y lineal (**1-PhOD**), los fenoxibutenos (**3-PhB**) y (**1-PhB**),

¹⁵¹ Smutny, E.J.; Chung, H.; Dewhirst, K.C.; Keim, W.; Shyrne, T.M.; Thyret, H.E.; *Abs. Pap. Am. Chem. Soc.* **1969**, *4*, 37.

resultantes de la reacción catalizada del dieno con el nucleófilo, los dímeros usuales del butadieno, octatrieno (**OCT**) y vinilciclohexeno (**VCH**), los *o*- y *p*-octadienilfenoles (***o*-ODPh** y ***p*-ODPh**) y los *o*- y *p*-butenilfenoles (***o*-BPh** y ***p*-BPh**) como subproductos, Esquema 24.

De entre los productos de la reacción, el más valioso es el telómero lineal (**1-PhOD**), que es un intermediario sintético potencial para la preparación de insecticidas,¹⁵² feromonas¹⁵³ u otros compuestos naturales y aromáticos.^{154,155}



Esquema 24. Telomerización de 1,3-butadieno con fenol.

Estrine *et al.*¹⁵⁶ han descrito la telomerización de butadieno con fenol catalizada heterogéneamente por Pd(TPPTS)_n-KF/Al₂O₃, usando acetona como disolvente. Los autores obtuvieron una conversión total del fenol (TON = 88) con un 96% de quimioselectividad (proporción telómero lineal/ramificado igual a

¹⁵²Baker, R.; *Chem. Ind.* **1980**, 816.

¹⁵³Zakharkin, L.I.; Medvedkov, V.N.; Petrushkina, E.A.; *Zhurnal Obshchei Khimii* **1982**, 52, 2118.

¹⁵⁴Tsuji, J.; Takahashi, T.; Shimizu, I.; Nagashima, H.; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1980**, 38, 219.

¹⁵⁵Krotz, A.; Vollmuller, F.; Stark, G.; Beller, M.; *Chem. Commun.* **2001**, 2, 195.

¹⁵⁶Estrine, B.; Soler, R.; Damez, C.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J.; *Green Chemistry* **2003**, 5, 686.

96/4), cuando se mantuvo la reacción a 60°C por 2 h. El catalizador heterogéneo se puede recuperar por filtración simple y reutilizarlo hasta siete veces sin pérdida de la actividad.

Jackstell *et al.*¹⁵⁷ emplearon para la reacción un catalizador Pd-carbeno, el IMesPd(dvds), ilustrado en la Figura 8. Se obtuvo un 37% de conversión del dieno (TON = 7600) con un 97% de quimioselectividad (proporción lineal/ramificado igual a 98/2), cuando la reacción se llevó a cabo a 70°C por 16 h, en la presencia del 1% en mol de fenóxido de sodio en relación al fenol.

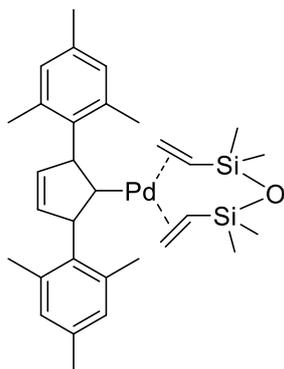


Figura 8. Estructura del complejo IMesPd(dvds).

Por último, en un estudio más completo, Behr *et al.*¹⁵⁸ investigaron la reacción catalizada por Pd(acac)₂ y la fosfina trisulfonada Na₃TPPTS. En condiciones optimizadas (10% en masa de fenol, fosfina/Pd = 5:1, 75°C, 5 h) y en presencia de trietilamina, se obtuvo un 89% de conversión del butadieno (TON = 690) con el 64% de quimioselectividad. Al igual que lo observado por estos mismos autores en la telomerización con AcOH, la conversión y la selectividad de la reacción con fenol se reducen al aumentar la relación molar fenol/dieno, lo que comporta un aumento de la producción de los octadienilfenoles y del dímero catalítico, 1,3,7-octatrieno.

¹⁵⁷ Jackstell, R.; Harkal, S.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Borgmann, C.; Rottger, D.; Nierlich, F.; Elliot, M.; Niven, S.; Cavell, K.; Navarro, O.; Viciu, M.S.; Nolan, S.P.; Beller, M.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891.

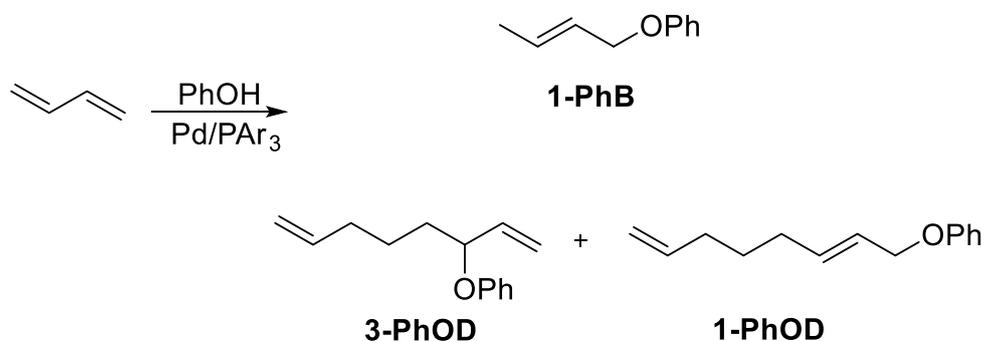
¹⁵⁸ Behr, A.; Beckmann, T.; Nachtrodt, H.; *Dalton Trans.* **2009**, 6214.

4.2 LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

En el contexto de esta tesis, se ha realizado un breve estudio exploratorio sobre la telomerización de fenol y 1,3-butadieno, justificado por los resultados obtenidos con los telógenos anteriormente investigados.

Como se ha descrito en este capítulo, la reacción de telomerización con ácido acético que transcurre en condiciones ácidas, a pesar de usar cantidades subestequiométricas de aniones acetato, ha sido más efectiva en términos de TON y selectividad, cuando se emplearon fosfinas marcadamente π -ácidas. Además, en esta reacción la presencia de LI tiene un efecto positivo, permitiendo aumentar significativamente la conversión del dieno, en particular cuando el LI contiene un anión acetato. Por el contrario, la telomerización con alcoholes o con dióxido de carbono, que tienen lugar en medio básico por la presencia de la base requerida, es más eficiente cuando se cataliza por complejos de Pd y fosfinas básicas. Además, contrariamente a la reacción con AcOH, estos catalizadores se desactivan en presencia de distintos líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazolio, probablemente debido a la formación de complejos Pd-carbeno catalíticamente inactivos. De acuerdo con estos resultados, se podría suponer que la telomerización con fenol, que transcurre en medio ácido, debería comportarse de forma análoga a la telomerización con AcOH. Es decir, los mejores TON deberían obtenerse con fosfina π -ácida y en presencia de líquido iónico. Si así fuera, se podría proponer una correlación entre el medio, ácido o básico, en que transcurre la reacción y las condiciones óptimas requeridas para la misma. Esto es, tipo de fosfina o con o sin líquido iónico. Con este objetivo, se ha ensayado la reacción entre butadieno y PhOH catalizada por Pd(AcO)₂ y las fosfinas ácida y básica, que mejor comportamiento muestran en las reacciones en medio ácido o básico, PAr^SAr₂^{mF} o PTpOMe respectivamente. Además, se ha investigado el efecto del líquido iónico MeOImAcO para ambos los sistemas catalíticos (ver Tabla 13).

En todas las reacciones, los productos mayoritarios obtenidos son aquellos que se ilustran en el Esquema 25, además de otros productos minoritarios que sumados representan menos que el 1% del total.



Esquema 25. Productos obtenidos en los ensayos de la telomerización de 1,3-butadieno con fenol.

Tabla 13. Telomerización de 1,3-butadieno con fenol.

Ensayo	Fosfina	MeOImAcO	Selectividad (%)		TON
			1-PhB	PhOD (1/3)	
120	$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	no	3,1	96,9 (97/3)	3030
121	$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	sí	0,3	99,7 (91/9)	8810
122	PT <i>p</i> OMe	no	12,8	87,2 (84/16)	1470
123	PT <i>p</i> OMe	sí	13,7	86,3 (90/10)	890

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; MeOImAcO = 0,30 mmol; PhOH = 7,52 g (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

La hipótesis antes mencionada resultó cierta, ya que la telomerización del 1,3-butadieno con fenol es más efectiva en presencia de la fosfina π -ácida, $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ que cuando se emplea PT*p*OMe. Además, con la primera, el TON mejora de forma significativa por la presencia del líquido iónico MeOImAcO (ensayos 120 y 121, Tabla 13). Sin embargo, esta sal iónica lleva a una disminución de la actividad del catalizador con la fosfina básica PT*p*OMe (ensayos 122 y 123, Tabla 13).

V. CONCLUSIONES

La reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético para dar los acetatos de octadienilo se cataliza de forma muy eficiente con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y la fosfina trifluorometilada y sulfonada marcadamente π -ácida, tal como la sal sódica de la bis(3,5-di-trifluorometilfenil)(3-sulfonatofenil)fosfina ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$), usando el líquido iónico acetato de 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol (MeOImAcO) como medio de reacción. Este líquido iónico desempeña un papel múltiple en el medio de reacción, actuando como disolvente de los complejos intermedios Pd-fosfina, como estabilizador del sistema catalítico, evitando la formación de Pd coloidal al final del proceso, y actuando también como co-catalizador, debido a la presencia de los aniones acetato, que asumen el papel de nucleófilo en el ciclo catalítico. Los resultados obtenidos en este trabajo soportan un mecanismo *bis*-alil monopaladio para esta reacción, en contra del mecanismo *bis*-alil dipaladio habitualmente propuesto para la misma. En condiciones optimizadas, se obtuvo un TON de 14600, muy superior a cualquiera de los publicados previamente, con el 78% de selectividad en el telómero lineal, 1-acetoxi-2,7-octadieno.

Contrariamente a lo observado en la telomerización con AcOH , los mejores resultados para la telomerización de 1,3-butadieno con alcoholes se obtuvieron con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y una fosfina marcadamente σ -básica, tal como la tris(*p*-metoxifenil)fosfina, en presencia del alcóxido correspondiente como base. En estas condiciones, cuando se emplea metanol como telógeno, se obtienen TON muy elevados (hasta 22170) con el 94% de selectividad en el éter lineal, mientras estos valores fueron de 9250 y del 93%, respectivamente, para la reacción con etanol. Estos resultados son similares a algunos descritos previamente. Los ensayos realizados en la telomerización con *t*-butanol mostraron una nula reactividad. La telomerización con metanol o etanol con el catalizador antes descrito, se desactiva casi por completo cuando se añaden líquidos iónicos con el catión 1,3-dialquilimidazolio. La desactivación debe estar relacionada con la formación de carbenos estables entre el catión imidazolio y el catalizador de paladio, favorecida por el medio básico de la reacción. Estos complejos serían inactivos como catalizadores para la telomerización. Si bien no se

han encontrado evidencias de estas especies en los análisis de RMN de ^{13}C de las mezclas de reacción, la hipótesis de la formación de especies Pd-carbeno viene reforzada por el hecho de que la utilización del líquido iónico con un catión 1,2,3-trialquilimidazol, que tiene bloqueada la posición 2 activa para la formación del carbeno, mantiene la actividad catalítica con una moderada disminución del TON respecto a la reacción sin líquido iónico.

La telomerización de 1,3-butadieno con dióxido de carbono se cataliza de forma muy eficiente con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y una fosfina σ -básica, como la tris(*p*-metoxifenil)fosfina, en presencia de diisopropiletilamina y *p*-hidroquinona, y acetonitrilo como disolvente. Se obtiene así un TON de 4540 con el 96% de selectividad en la δ -lactona, (*E*)-3-etilideno-6-viniltetrahidro-2H-piran-2-ona. Este es el mejor resultado descrito hasta el momento en la literatura para esta reacción. Como en caso de la telomerización con alcoholes, la adición de líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazolio conduce a la desactivación del sistema catalítico, previsiblemente también en este caso a causa de la formación de complejos Pd-carbeno catalíticamente inactivos.

Por último, la telomerización de butadieno con fenol se cataliza de forma eficiente por $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y una fosfina π -ácida como la $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. Como en el caso de la telomerización con AcOH, la adición de un líquido iónico con el catión 1,3-dialquilimidazolio conteniendo un anión reactivo, tal como el acetato, mejora muy significativamente la actividad y estabilidad del catalizador. De esta manera, se alcanza un TON de 8810 con el 91% de selectividad en el telómero lineal, 1-fenoxi-2,7-octadieno, cuando la reacción se catalizó con el sistema Pd/ $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ /MeOImAcO.

Además de los excelentes resultados obtenidos en la telomerización con AcOH, CO_2 y fenol, la conclusión fundamental de este trabajo es el poder establecer una pauta general sobre el comportamiento de las fosfinas y los efectos de la adición de un líquido iónico en la telomerización de 1,3-butadieno con diferentes telógenos. En el caso de las reacciones que transcurren en medio ácido por la naturaleza de los telógenos, AcOH o fenol, el catalizador de elección es el que utiliza una fosfina π -ácida como la

$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$. En estos casos, la reacción se ve favorecida de forma significativa por la presencia de un líquido iónico formado por un catión 1,3-dialquilimidazolio y un anión básico como el acetato. Por el contrario, la telomerización en medio básico, como la que se utiliza cuando se usan alcoholes o CO_2 es mucho más efectiva cuando se emplean fosfinas σ -básicas, como la tris(*p*-metoxifenil)fosfina, en presencia de una base (alcoholato en el caso de los alcoholes, amina terciaria en el caso del CO_2). En estos casos la adición de un líquido iónico produce la casi completa desactivación del catalizador. Aunque no se ha obtenido una evidencia directa de la formación de complejos Pd-carbeno inactivos en estos casos, los resultados obtenidos en este trabajo soportan sólidamente la hipótesis de que ésta es la causa de la desactivación del sistema catalítico.

VI. ANEXOS

1. CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO MeOImAcO

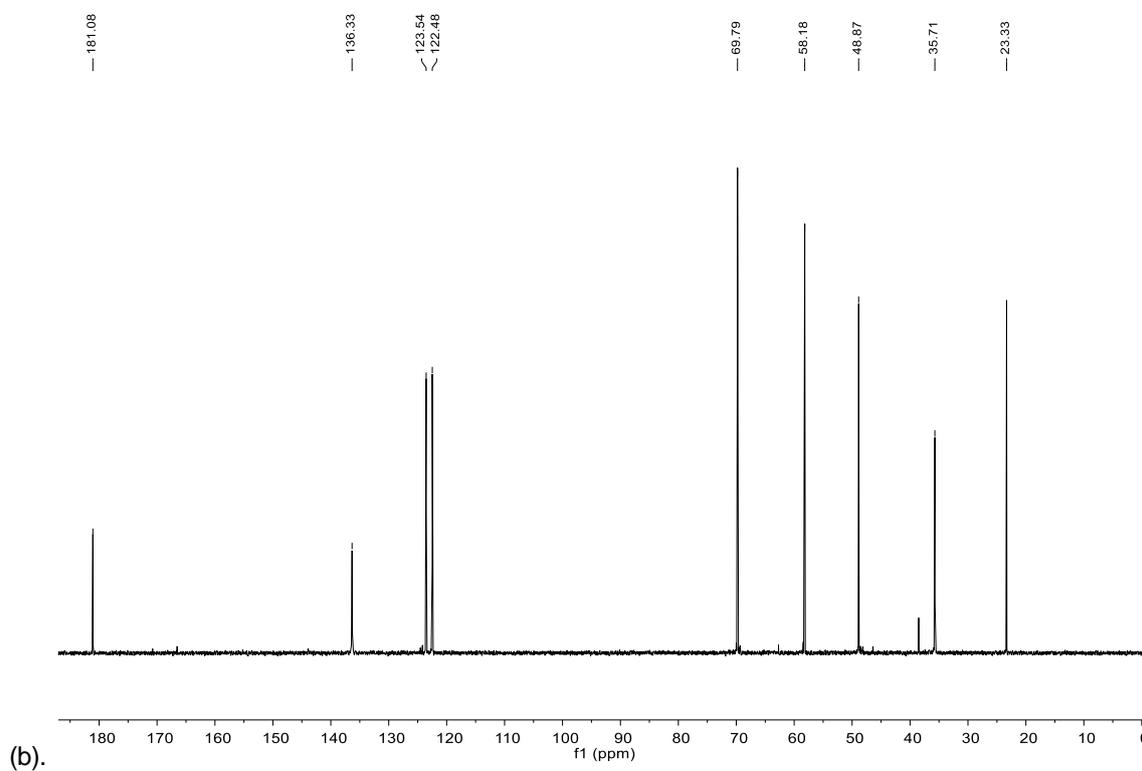
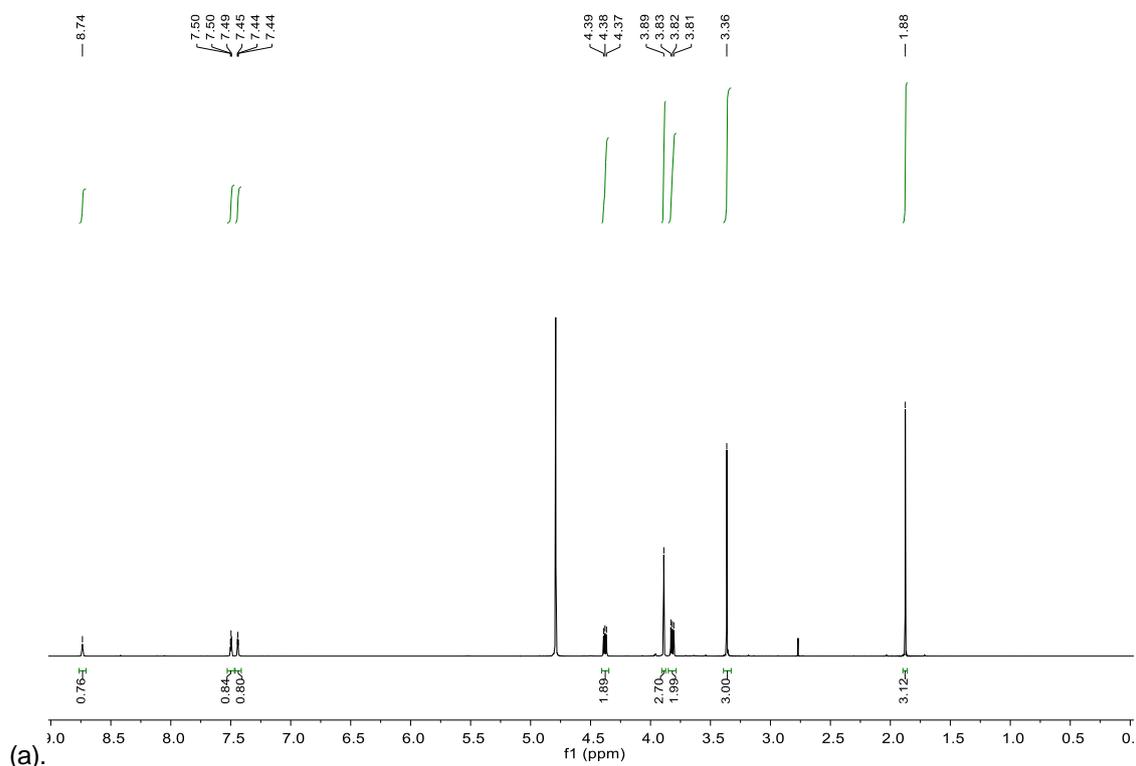


Figura 9. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del líquido iónico MeOImAcO (D_2O).

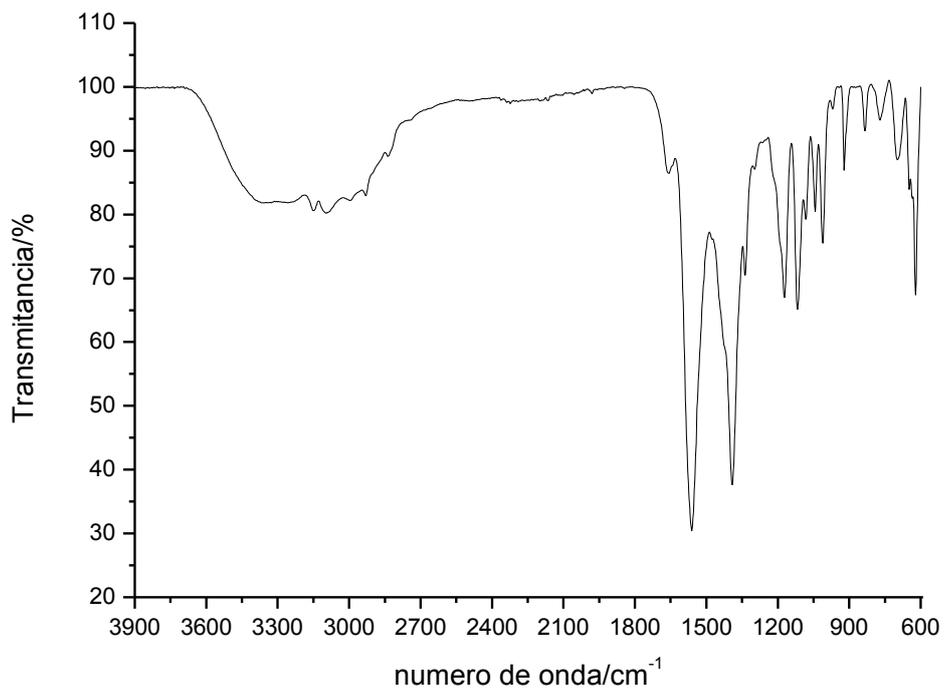
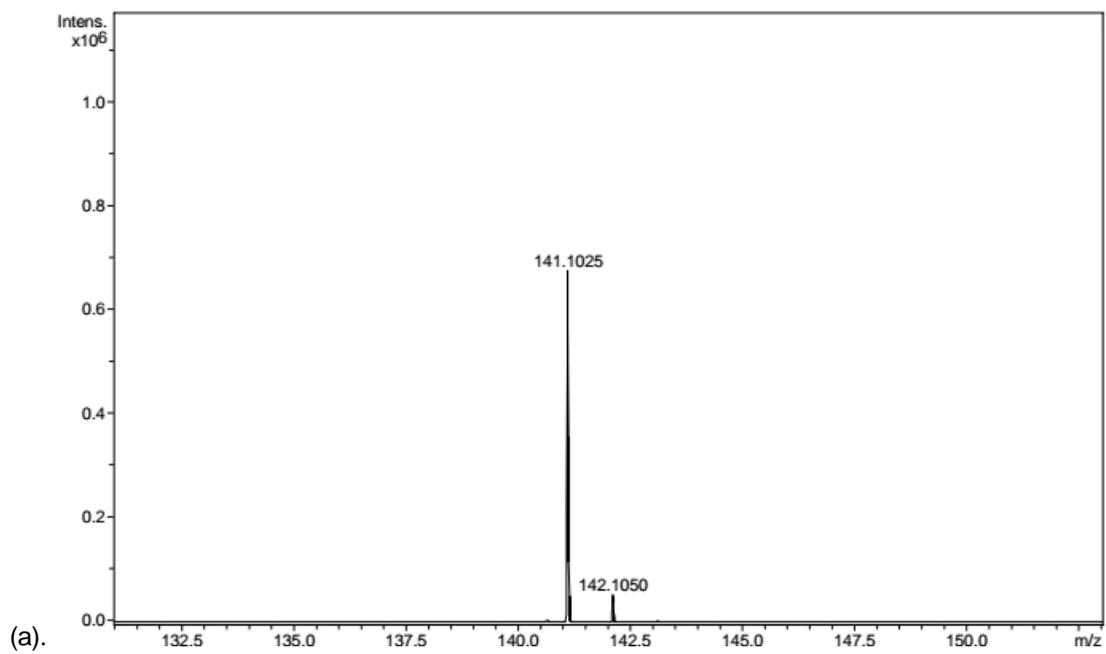


Figura 10. Espectro de infrarrojo (ATR-IR) del líquido iónico MeOImAcO.



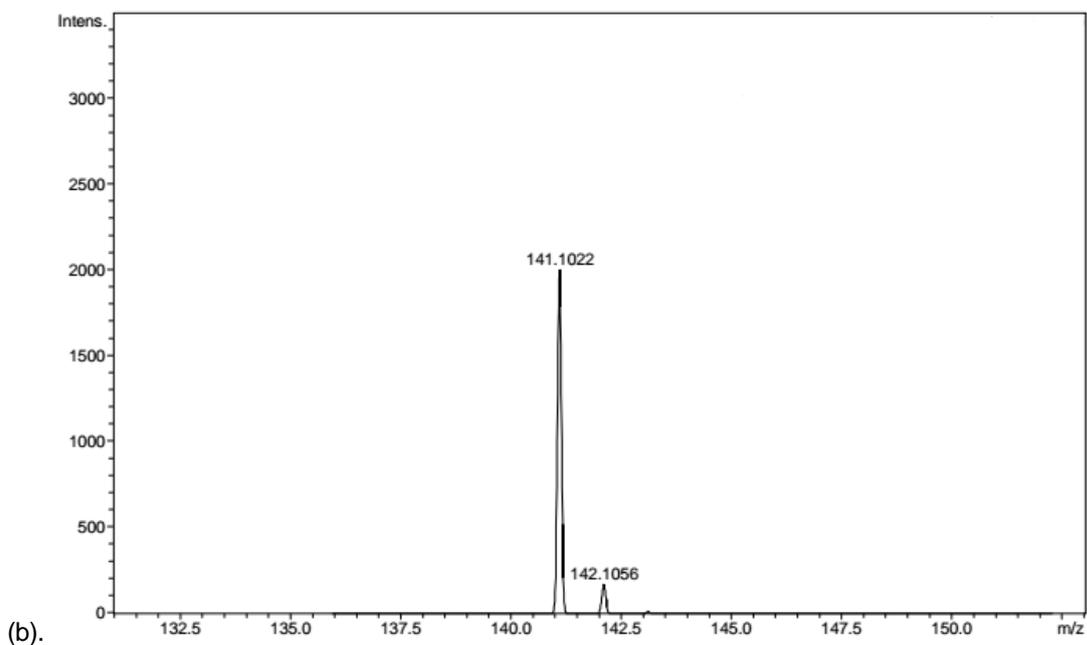
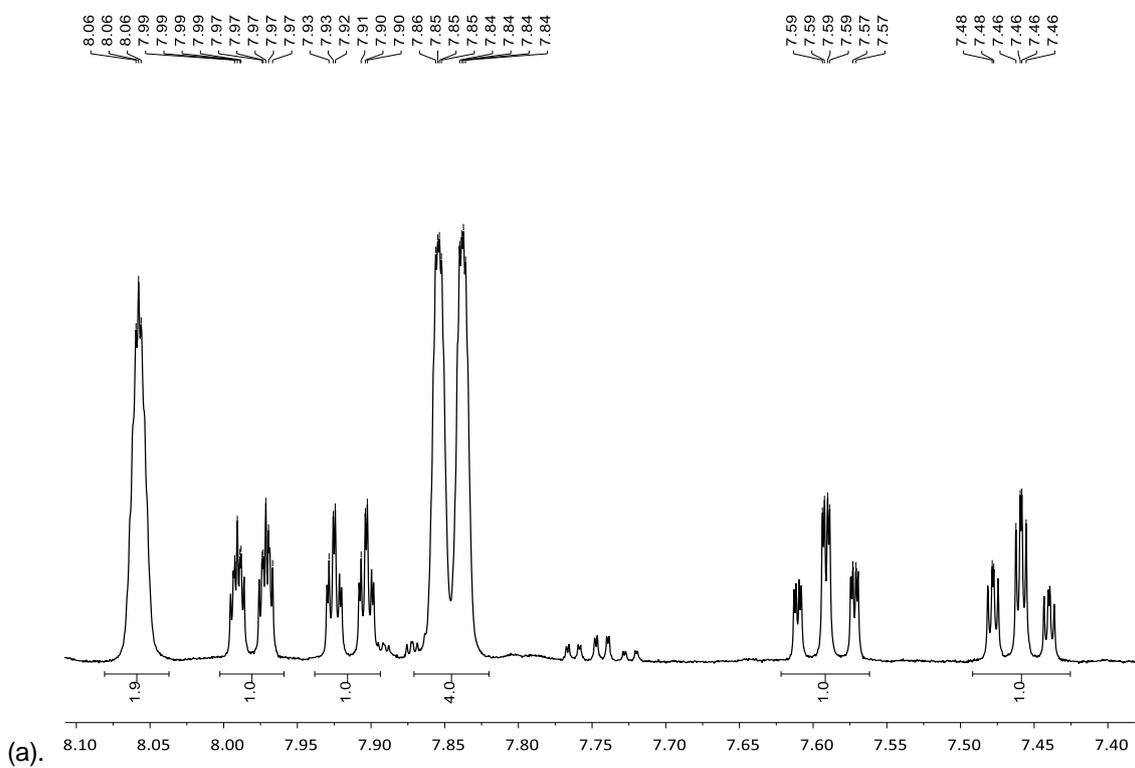
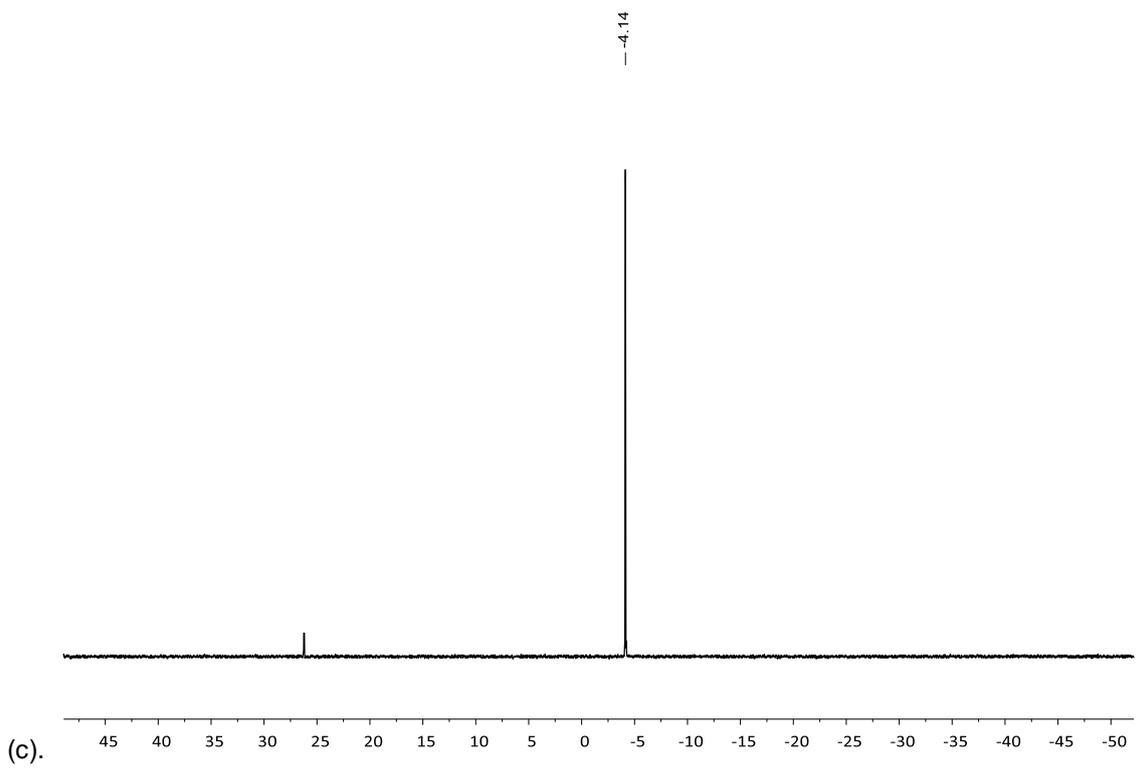
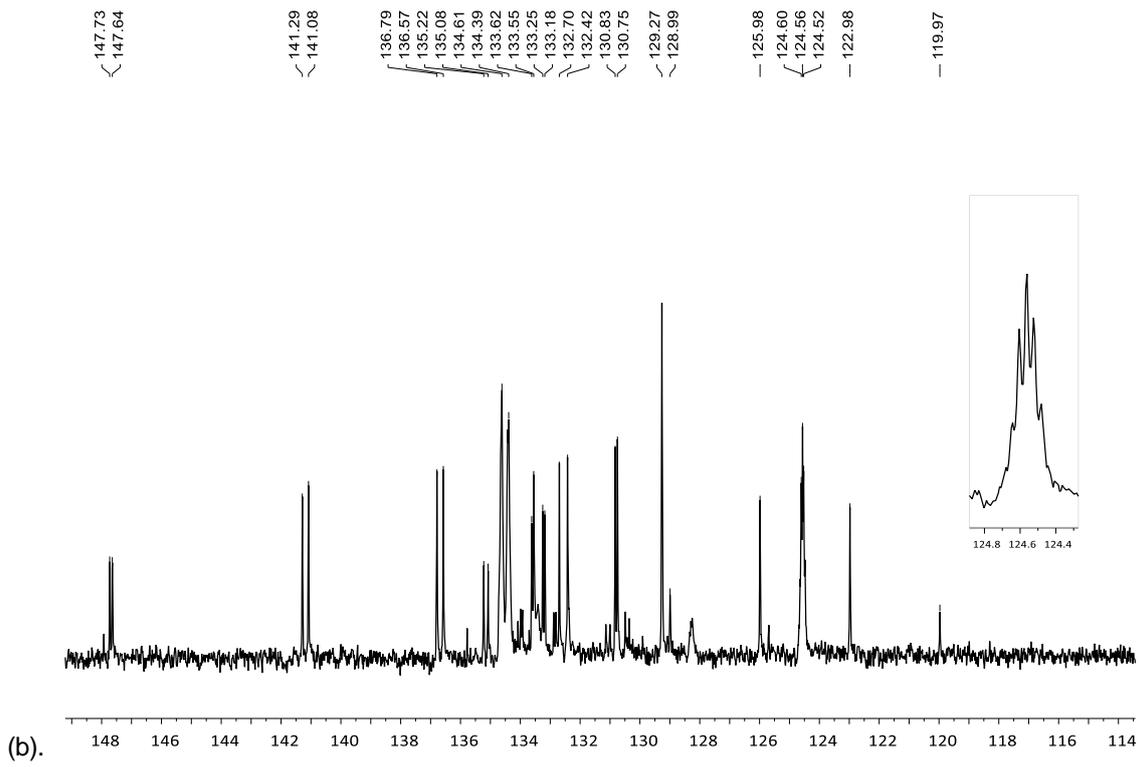


Figura 11. Espectro HRMS-ESI⁺ (a) experimental y (b) teórico del líquido iónico MeOImAcO.

2. CARACTERIZACIÓN DE LA FOSFINA $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$





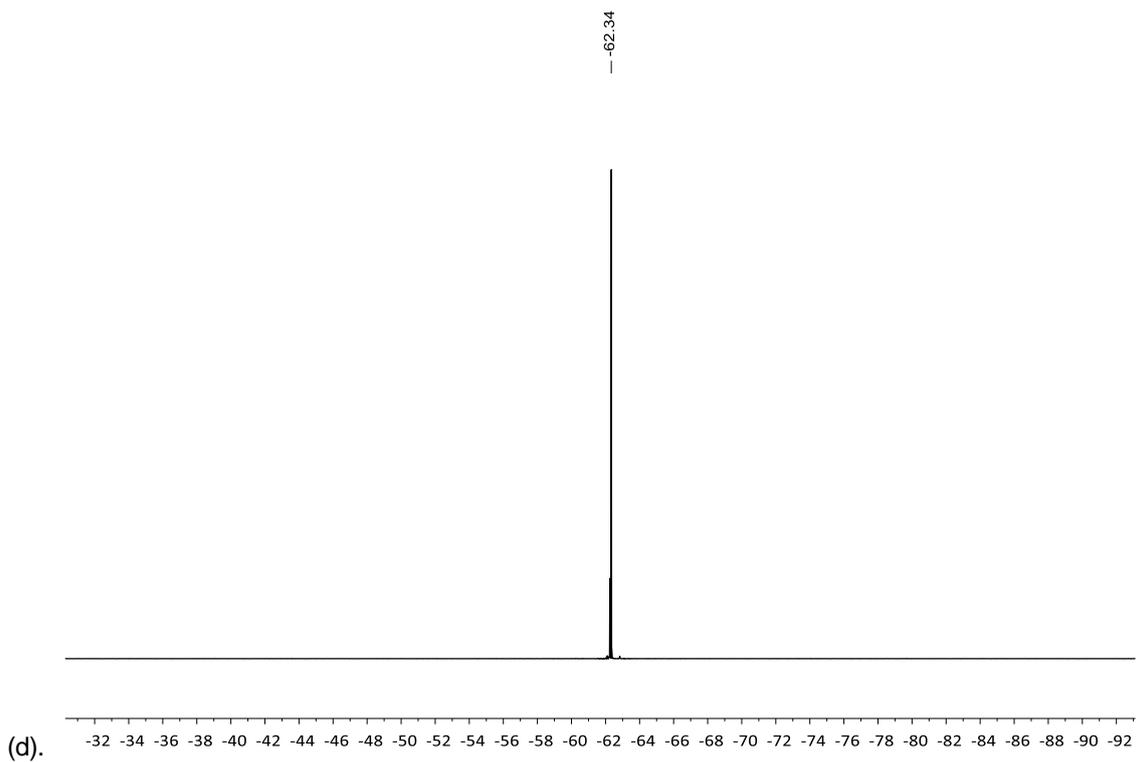
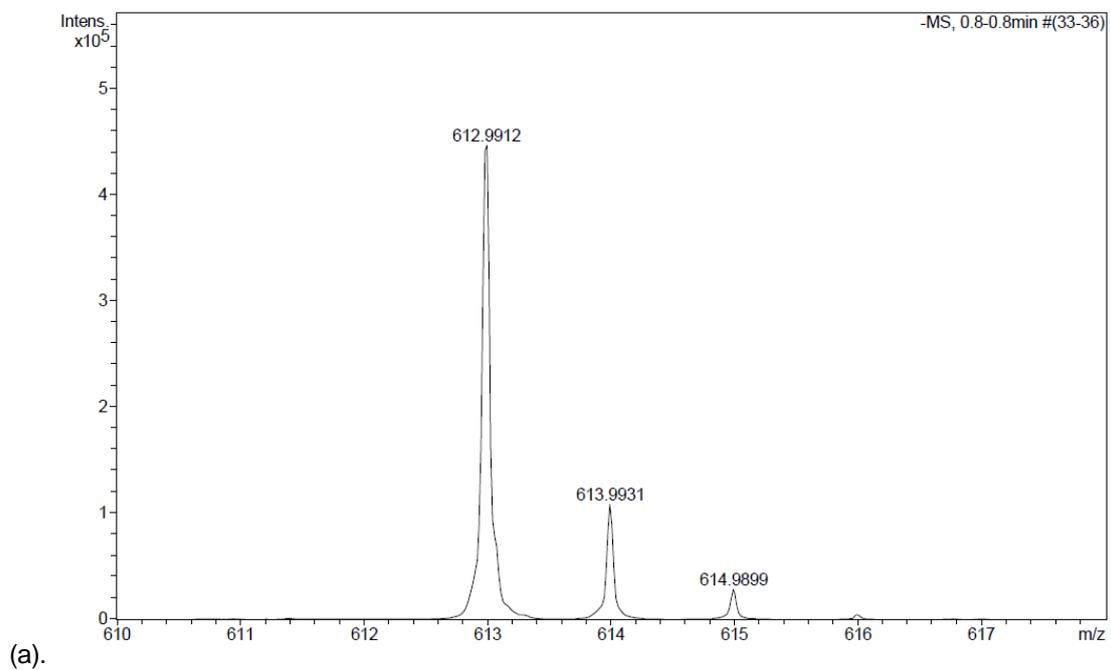


Figura 12. (a) ^1H RMN (400 MHz), (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz), (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (145,78 MHz) y (d) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (235,39 MHz) de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}$ (CD_3OD).



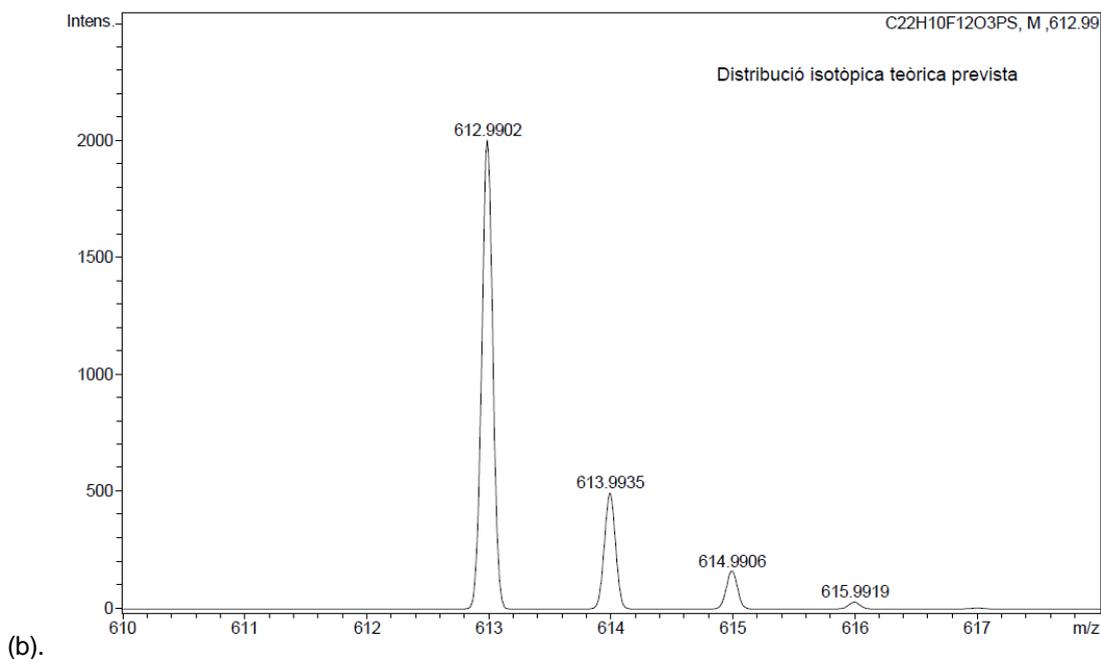


Figura 13. Espectro HRMS-ESI (a) experimental y (b) teòric de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{n\text{F}}$.

3. LOS FACTORES DE RESPUESTA DE LOS ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS

El factor de respuesta de los análisis cromatográficos para cada clase de compuestos ha sido calculado respecto al *n*-dodecano a partir de cuatro soluciones conteniendo distintas masas del compuesto y aproximadamente la misma masa del patrón para un mismo volumen final de disolución en diclorometano. Se contruyó una recta de calibración representando la proporción de áreas obtenidas como respuesta en el GC-FID frente a la relación de masas contenidas en cada disolución. La pendiente de la recta es el factor de respuesta (f_R) para el compuesto deseado, como se ilustra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Área}_{\text{compuesto}}}{\text{Área}_{\text{dodecano}}} = f_R \cdot \frac{m_{\text{compuesto}}}{m_{\text{dodecano}}}$$

Se empleó 4-vinilciclohexeno, *trans*-2-butenil acetato, 1-acetoxi-2,7-octadieno, 1-metoxi-2,7-octadieno, 1-etoxi-2,7-octadieno, δ -lactona y una mezcla de 1-fenoxi-2,7-octadieno (isómeros *cis/trans*) y 3-fenoxi-1,7-octadieno en el cálculo de los factores de respuesta de los análisis cromatográficos para los dímeros del butadieno (OCT y VCH), los acetatos de butenilo (1-AcB y 3-AcB), los acetatos de octadienilo (1-AcOD y 3-AcOD), los éteres metílicos (1-MeOD y 3-MeOD), los éteres etílicos (1-EtOD y 3-EtOD), las lactonas (δ -lactona y γ -lactona) y los fenoxioctadienos (1-PhOD y 3-PhOD), respectivamente (Figuras 14 a 20).

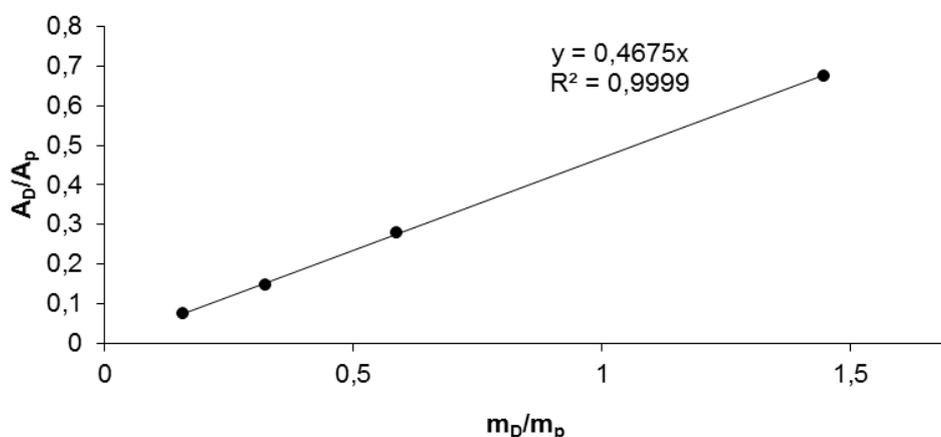


Figura 14. Recta de calibración para los dímeros de butadieno (OCT y VCH).

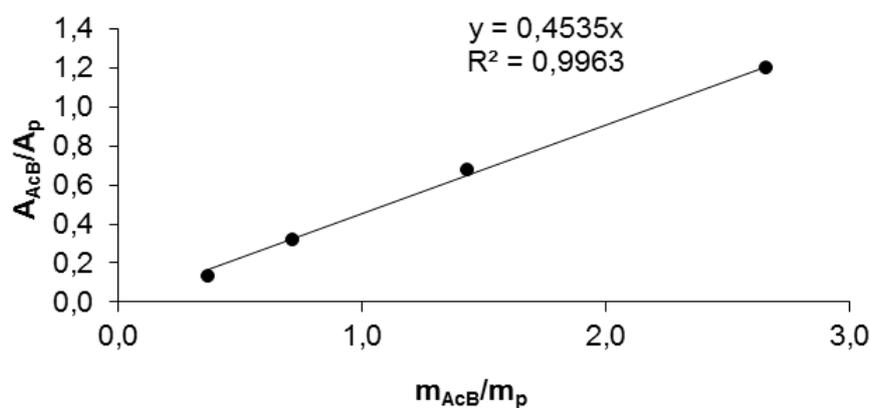


Figura 15. Recta de calibración para los acetatos de butenilo (1-AcB y 3-AcB).

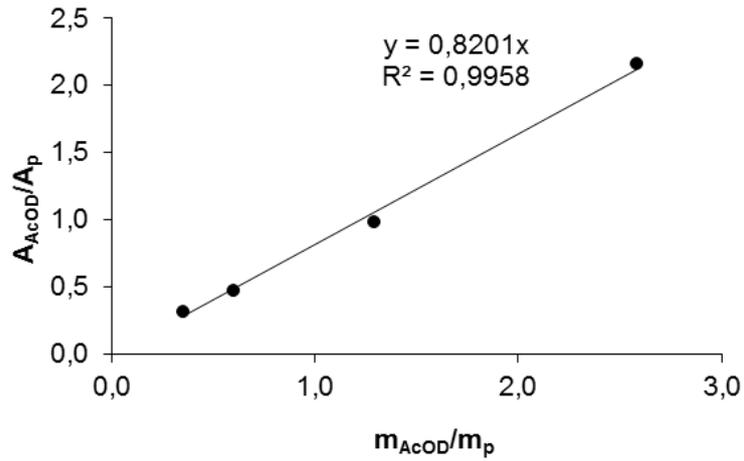


Figura 16. Recta de calibración para los acetatos de octadienilo (1-AcOD y 3-AcOD).

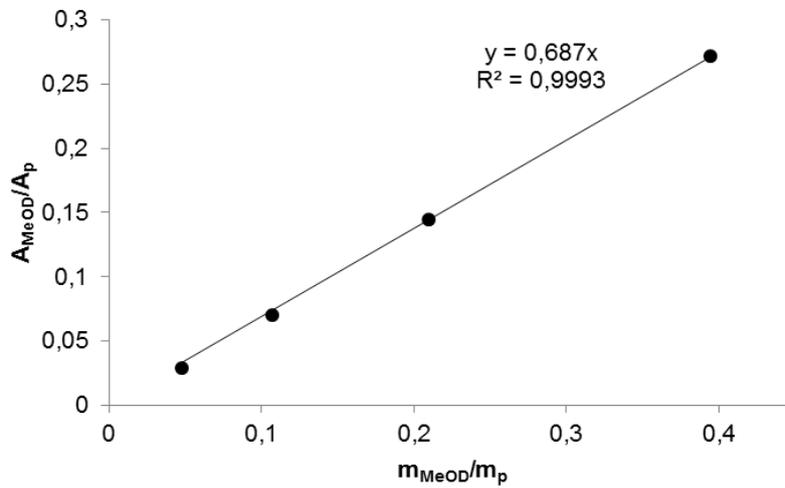


Figura 17. Recta de calibración para los éteres metílicos (1-MeOD y 3-MeOD).

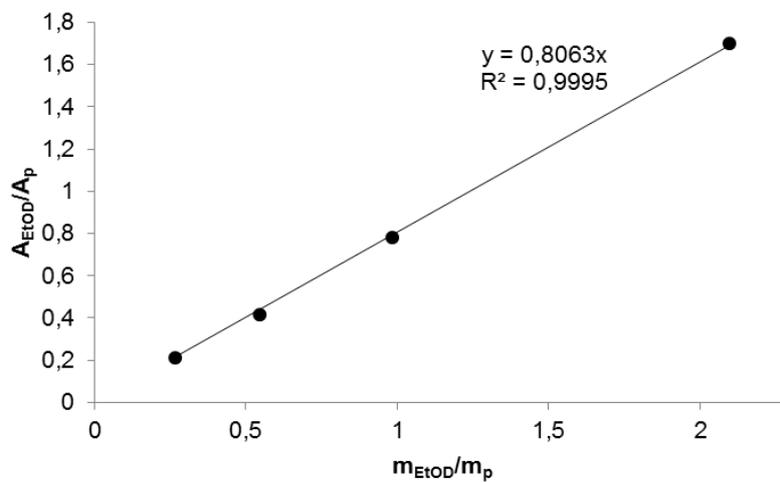


Figura 18. Recta de calibración para los éteres etílicos (1-EtOD y 3-EtOD).

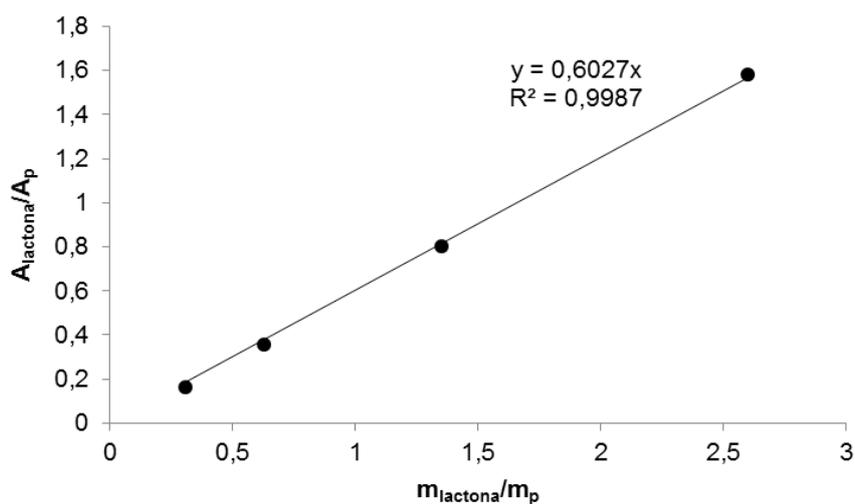


Figura 19. Recta de calibración para las lactonas (γ -lactona y δ -lactona).

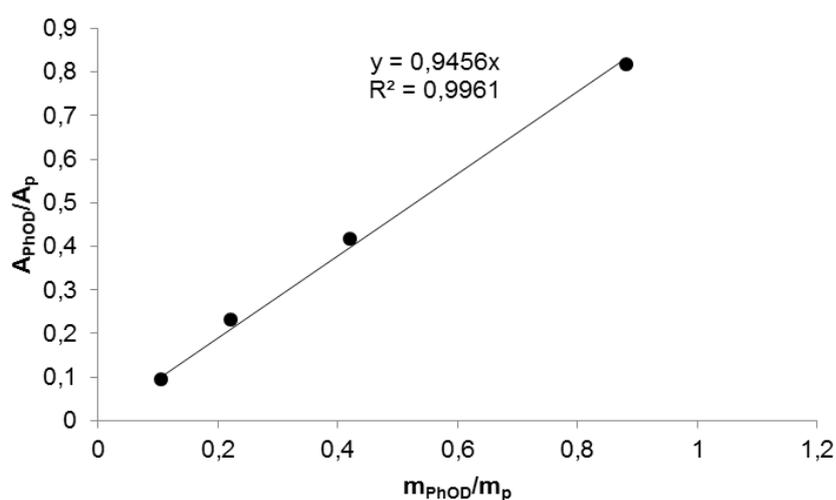


Figura 20. Recta de calibración para los fenoxioctadienos (1-PhOD y 3-PhOD).

Para el cálculo del factor de respuesta para los fenoxibutenos, se ha empleado una mezcla conteniendo el 1-fenoxi-2-buteno y los fenoxioctadienos lineal y ramificado. Se analizó esta mezcla por ^1H RMN y se calculó la proporción molar entre los tres productos de reacción a partir de la integración de las señales del espectro, considerando que el quintuplete que aparece a 1,57 ppm corresponde a los protones del carbono C5 de la cadena de octadienilo de los fenoxioctadienos, mientras que el doblete a 1,49 ppm corresponde a los protones del carbono metílico del 1-fenoxi-2-buteno, como se ilustra en la Figura 21.

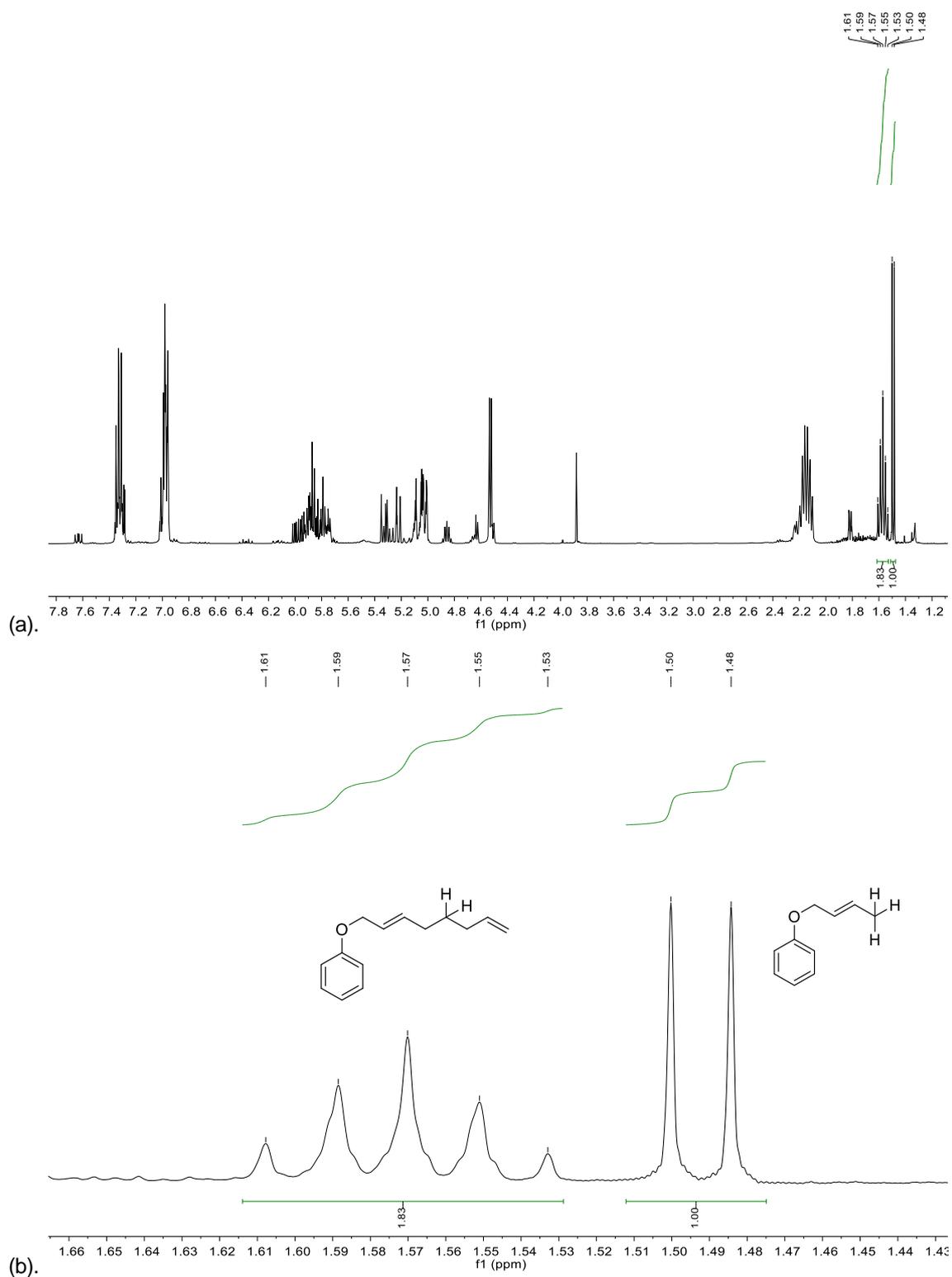
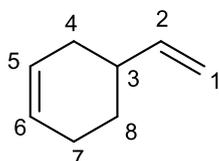


Figura 21. (a) ^1H RMN (400 MHz) de la mezcla de fenoxioctadienos y 1-fenoxi-2-buteno y (b) ampliación de las señales usada en la determinación de la proporción entre productos.

A continuación, se preparó una disolución conteniendo masas conocidas de la mezcla de productos y de *n*-dodecano en diclorometano y se analizó por GC-FID. Por la integración de las áreas de los picos existentes en el cromatograma, se ha calculado las cantidades en mmol de los fenoxioctadienos, a partir de su factor de respuesta ya conocido (Figura 20). A partir de la proporción observada en el análisis de ^1H RMN entre estos productos y el 1-fenoxi-2-buteno, se ha calculado la fracción molar de este último en la mezcla. Finalmente, se ha relacionado la proporción entre las masas de este producto y de *n*-dodecano contenidas en la disolución con la proporción de las áreas obtenidas como respuesta en el análisis cromatográfico, de acuerdo con la ecuación presentada anteriormente. A partir de este dato se obtuvo un factor de respuesta de 0,719 para los fenoxibutenos.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO DE LOS FACTORES DE RESPUESTA

4-vinilciclohexeno (VCH):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,40, 1,77, 1,81 y 1,89 Hz (m, $J_{\text{H-H}} = 9,12$ Hz, 4H, 7-H y 8-H), 2,09 (m, $J_{\text{H-H}} = 9,12$ Hz, 2H, 4-H), 2,26 (m, $J_{\text{H-H}} = 13,26$ Hz, 1H, 3-H), 4,95 y 5,01 (d, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,42$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,24$ Hz, 2H, 1-H), 5,68 (t, $J_{\text{H-H}} = 10,76$ Hz, 2H, 5-H y 6-H), 5,84 (m, $J_{\text{H-H}} = 17,42$ Hz, 1H, 2-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 24,99 y 28,49 (C-7 y C-8), 31,11 (C-4), 37,68 (C-3), 112,47 (C-1), 126,23 y 127,07 (C-5 y C-6), 143,98 (C-2).

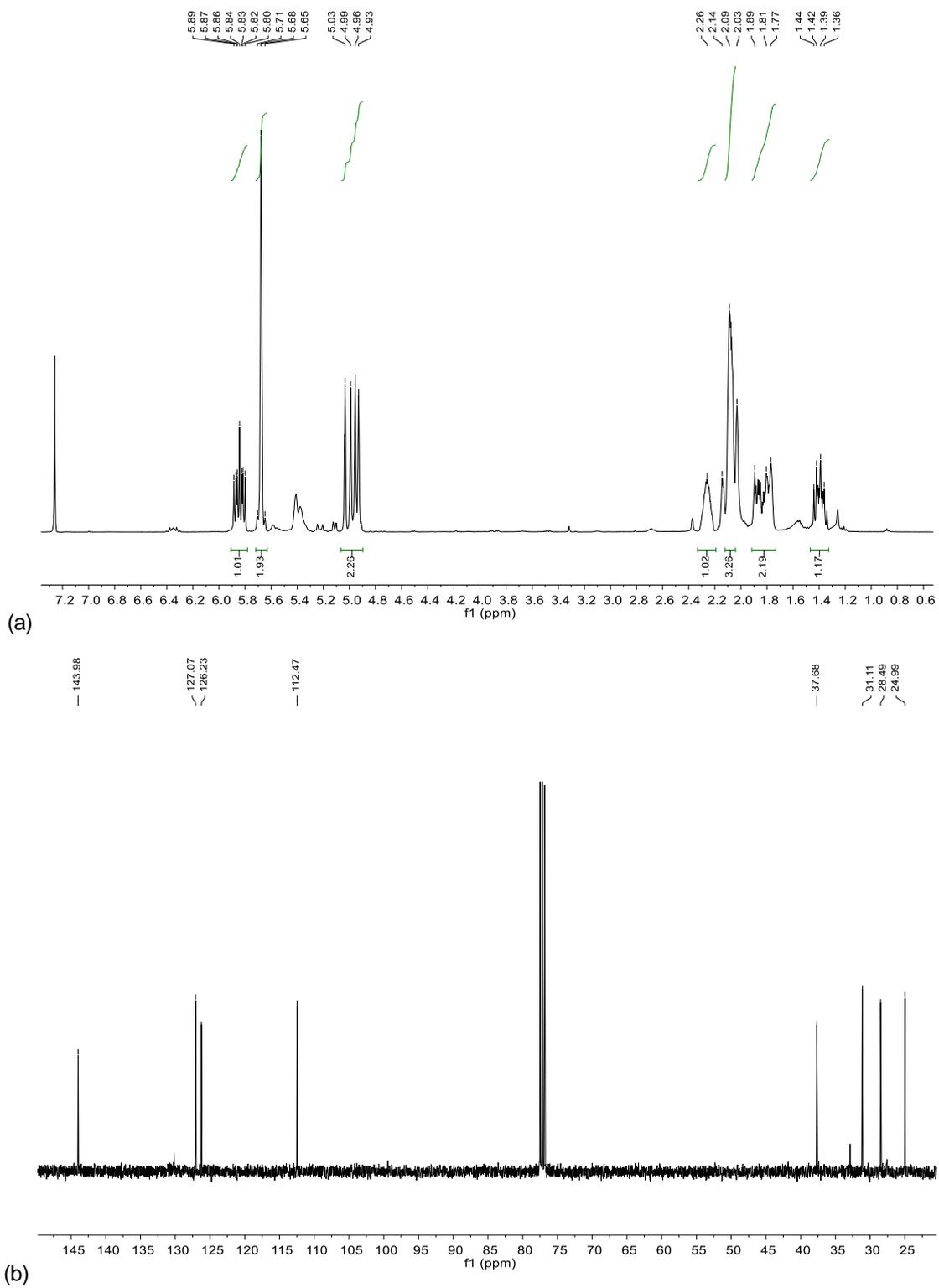
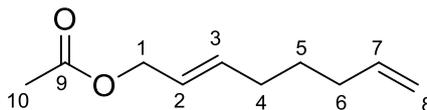
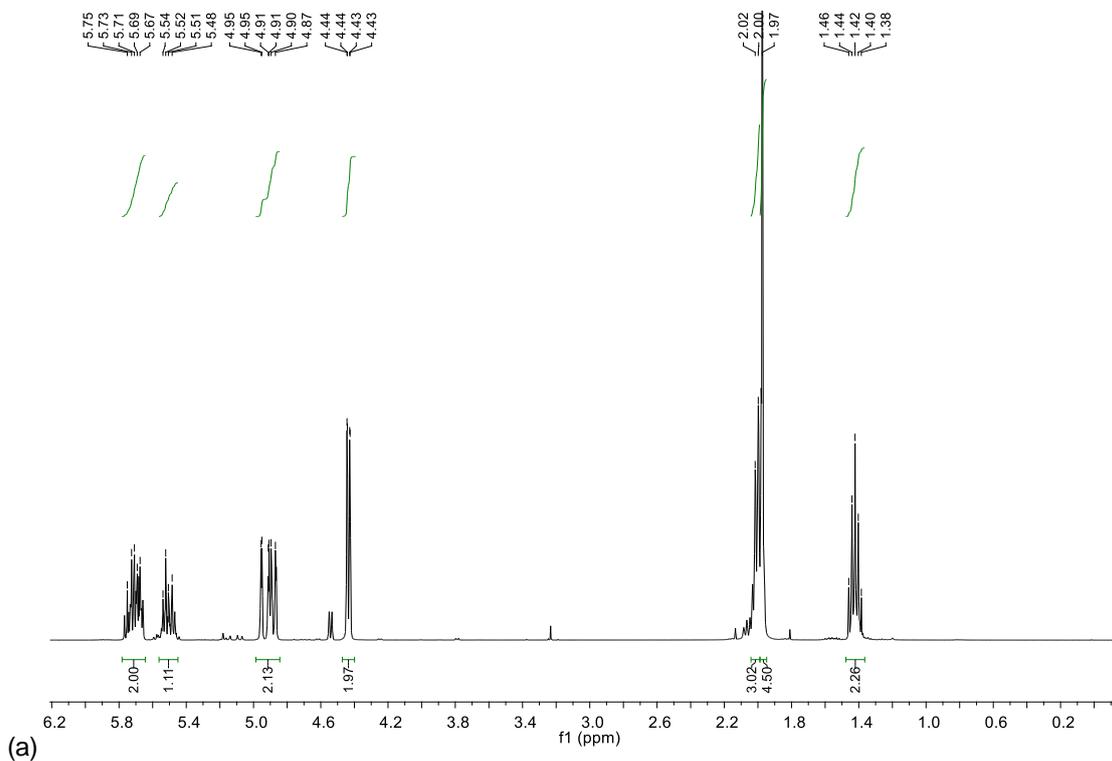


Figura 22. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 4-vinilciclohexeno.

1-acetoxi-2,7-octadieno (1-AcOD):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,42 (q, $J_{\text{H-H}} = 7,32$ Hz, 2H, 5-H), 1,97 (s, 3H, 10-H), 2,02 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,32$ Hz, 4H, 4-H y 6-H), 4,43 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,46$ Hz, 2H, 1-H), 4,87 y 4,91 (m, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,07$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,09$ Hz, 2H, 8-H), 5,52 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,50$ Hz, 1H, 7-H), 5,71 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,94$ Hz, 2H, 2-H y 3-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20,73 (C-10), 27,89 (C-5), 31,43 y 32,97 (C-4 y C-6), 64,96 (C-1), 114,53 (C-8), 124,07 y 135,77 (C-2 y C-3), 138,20 (C-7), 170,43 (C-9).



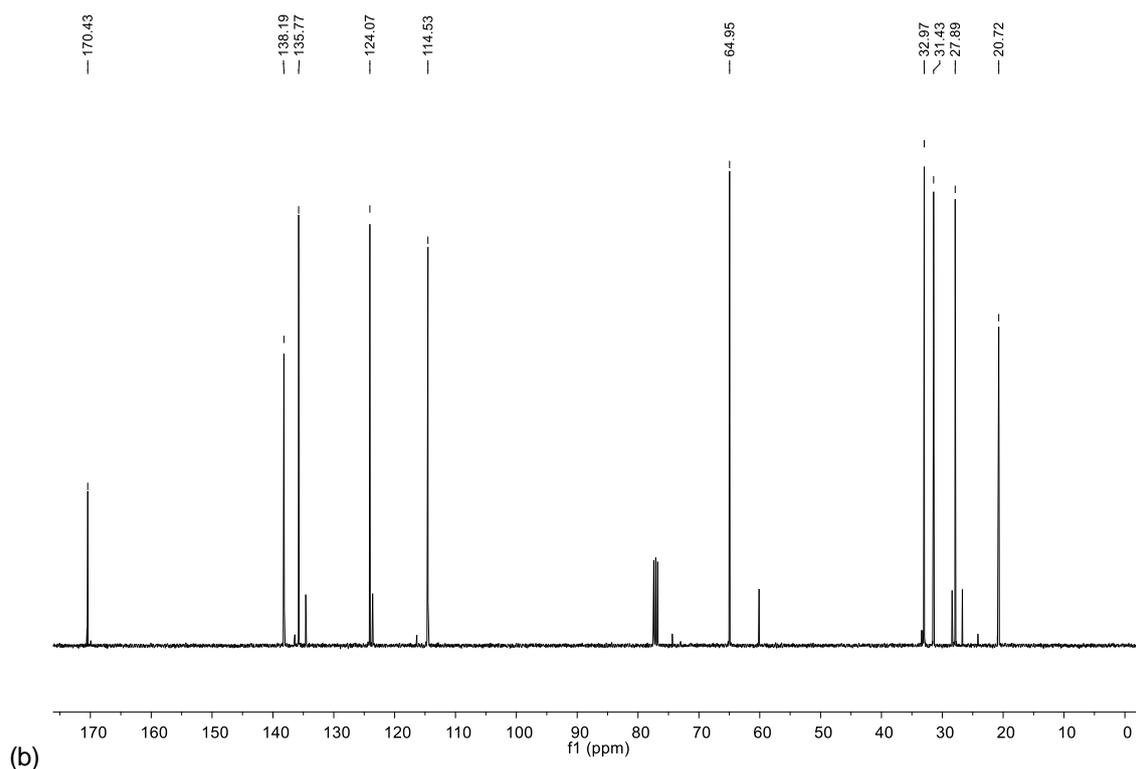
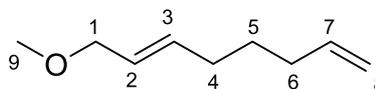


Figura 23. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-acetoxy-2,7-octadieno.

1-metoxi-2,7-octadieno (1-MeOD):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,46 (q, $J_{\text{H-H}} = 7,35$ Hz, 2H, 5-H), 2,04 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,70$ Hz, 4H, 4-H y 6-H), 3,29 (s, 3H, 9-H), 3,83 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,07$ Hz, 2H, 1-H), 4,92 y 4,97 (d, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,30$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,17$ Hz, 2H, 8-H), 5,53 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,46$ Hz, 1H, 3-H), 5,66 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,95$ Hz, 1H, 2-H), 5,76 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,80$ Hz, 1H, 7-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 28,34 (C-5), 31,73 y 33,25 (C-4 y C-6), 57,67 (C-9), 73,28 (C-1), 114,63 (C-8), 126,52 y 134,48 (C-2 y C-3), 138,63 (C-7).

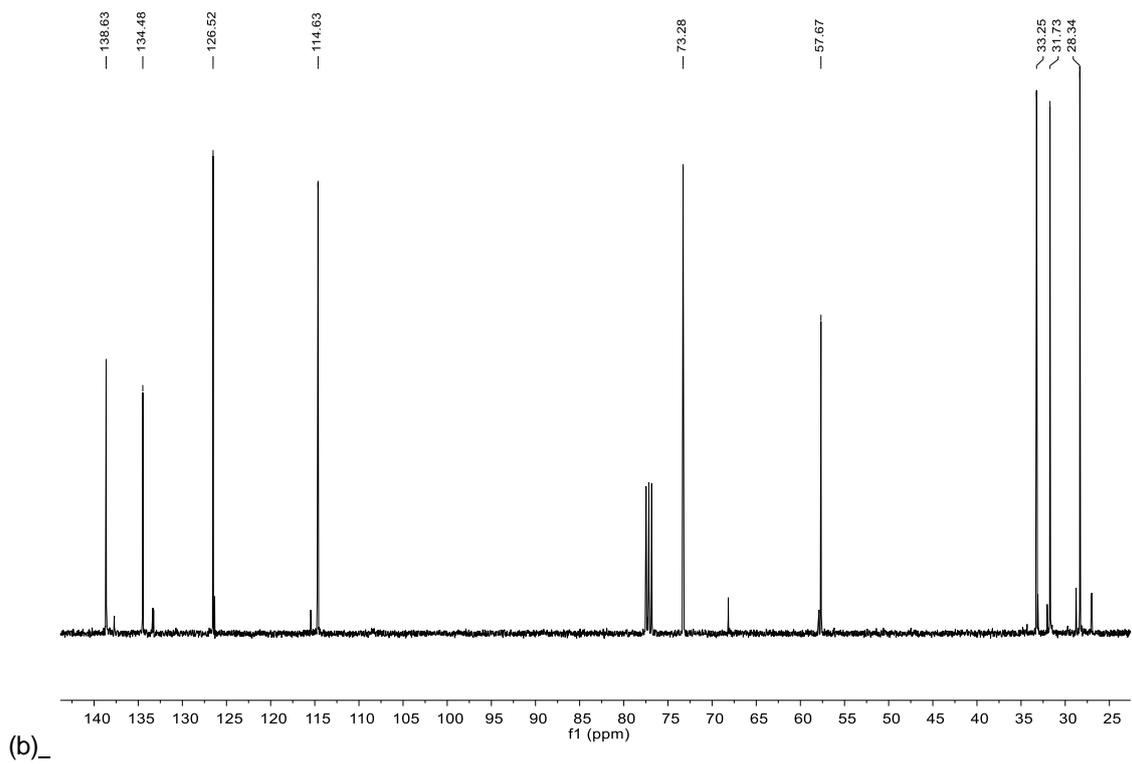
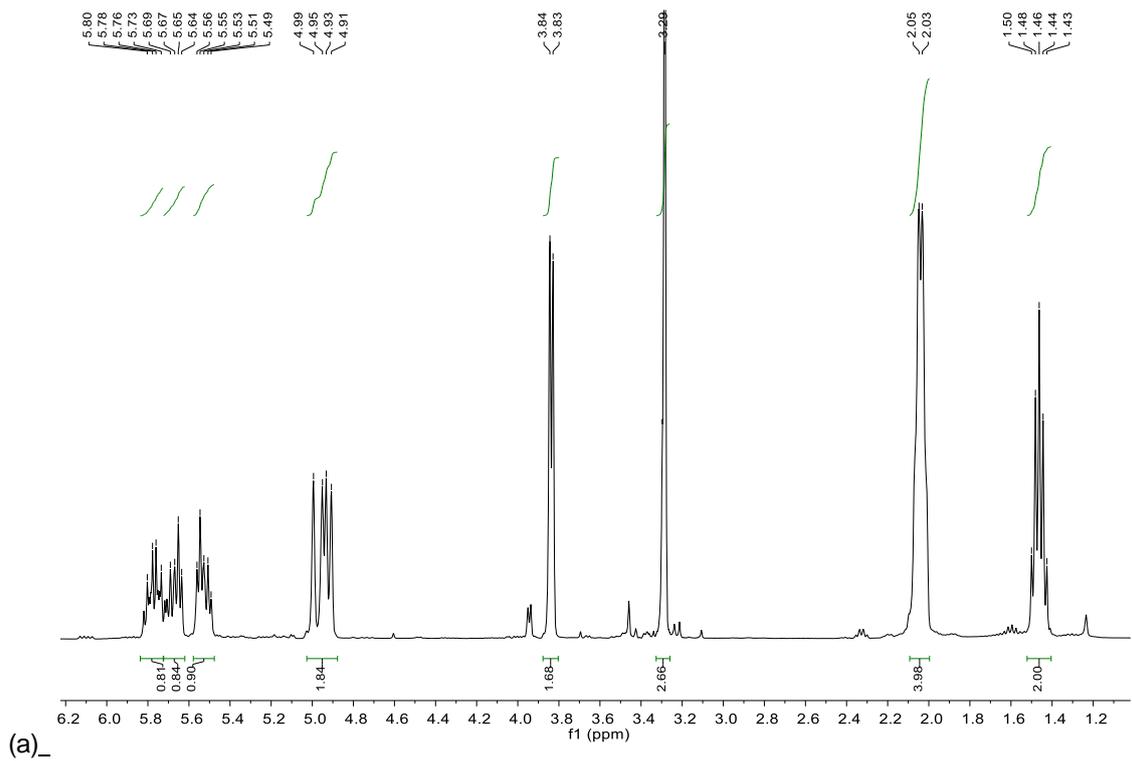
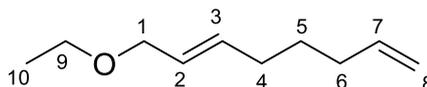
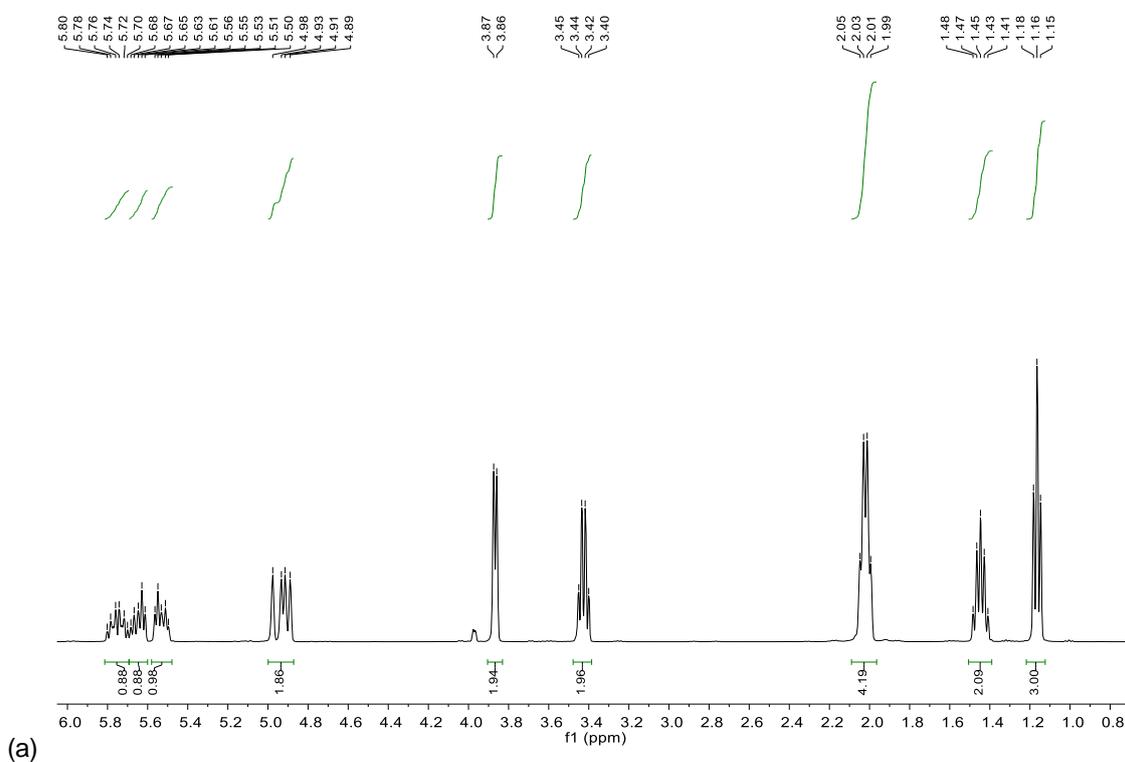


Figura 24. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-metoxi-2,7-octadieno.

1-etoxi-2,7-octadieno (1-EtOD):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,16 (t, $J_{\text{H-H}} = 6,95$ Hz, 3H, 10-H), 1,45 (q, $J_{\text{H-H}} = 7,47$ Hz, 2H, 5-H), 2,02 (c, $J_{\text{H-H}} = 7,28$ Hz, 4H, 4-H y 6-H), 3,43 (c, $J_{\text{H-H}} = 7,03$ Hz, 3H, 9-H), 3,86 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,07$ Hz, 2H, 1-H), 4,90 y 4,95 (d, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,25$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,27$ Hz, 2H, 8-H), 5,53 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,77$ Hz, 1H, 3-H), 5,63 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,26$ Hz, 1H, 2-H), 5,75 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,91$ Hz, 1H, 7-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 15,22(C-10), 28,31 (C-5), 31,70 y 33,25 (C-4 y C-6), 65,37 (C-9), 71,36(C-1), 114,57 (C-8), 126,88 y 133,96(C-2 y C-3), 138,59 (C-7).



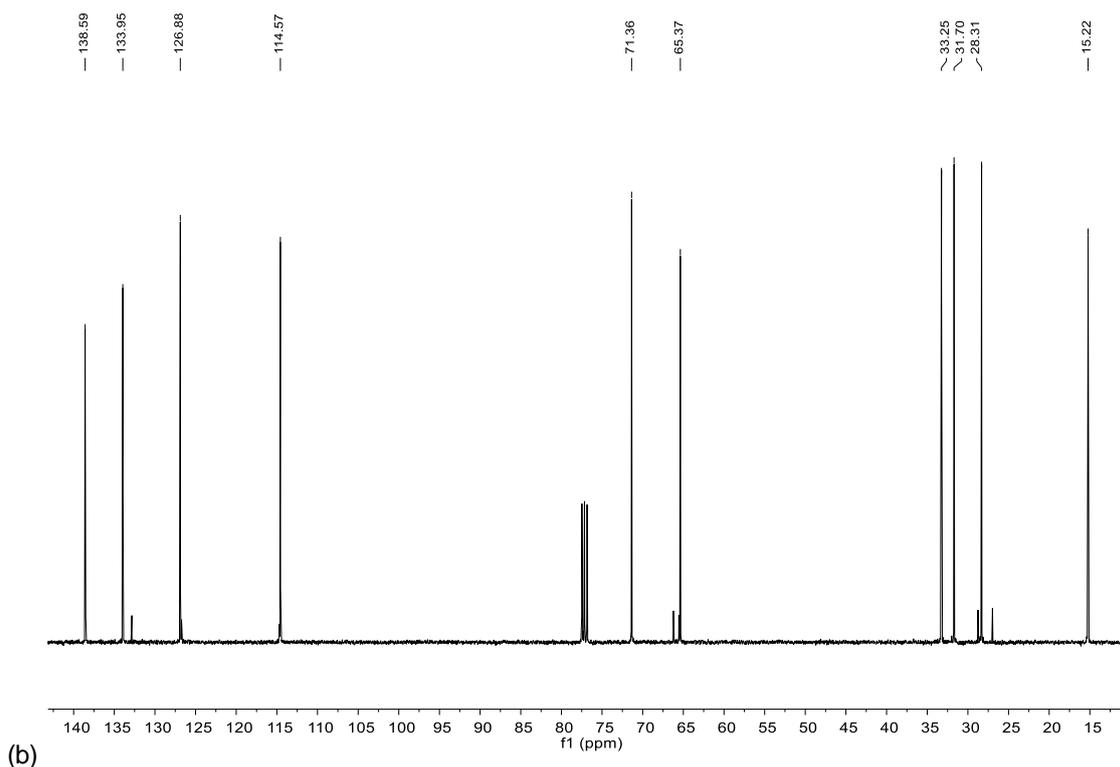
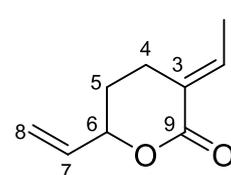


Figura 25. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) del 1-etoxi-2,7-octadieno.

6-vinil-3-etilidenotetrahydro-2H-piran-2-ona (δ -lactona):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,73 (d, $J_{\text{H-H}} = 7,22$ Hz, 3H, 1-H), 2,01 (m, $J_{\text{H-H}} = 5,45$ Hz, 2H, 4-H) 2,38 y 2,55 (m, $J_{\text{H-H}} = 16,52$ Hz, 2H, 5-H), 4,72 (m, $J_{\text{H-H}} = 5,42$ Hz, 1H, 6-H), 5,18 y 5,29 (d, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,34$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,47$ Hz, 2H, 8-H), 5,83 (m, $J_{\text{H-H}} = 6,50$ Hz, 1H, 7-H), 7,07 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,26$ Hz, 1H, 2-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14,08 (C-1), 21,93 (C-4), 27,57 (C-5), 78,90(C-6), 116,84 (C-8), 125,93(C-3), 135,81 (C-7), 141,13 (C-2), 166,24(C-9).

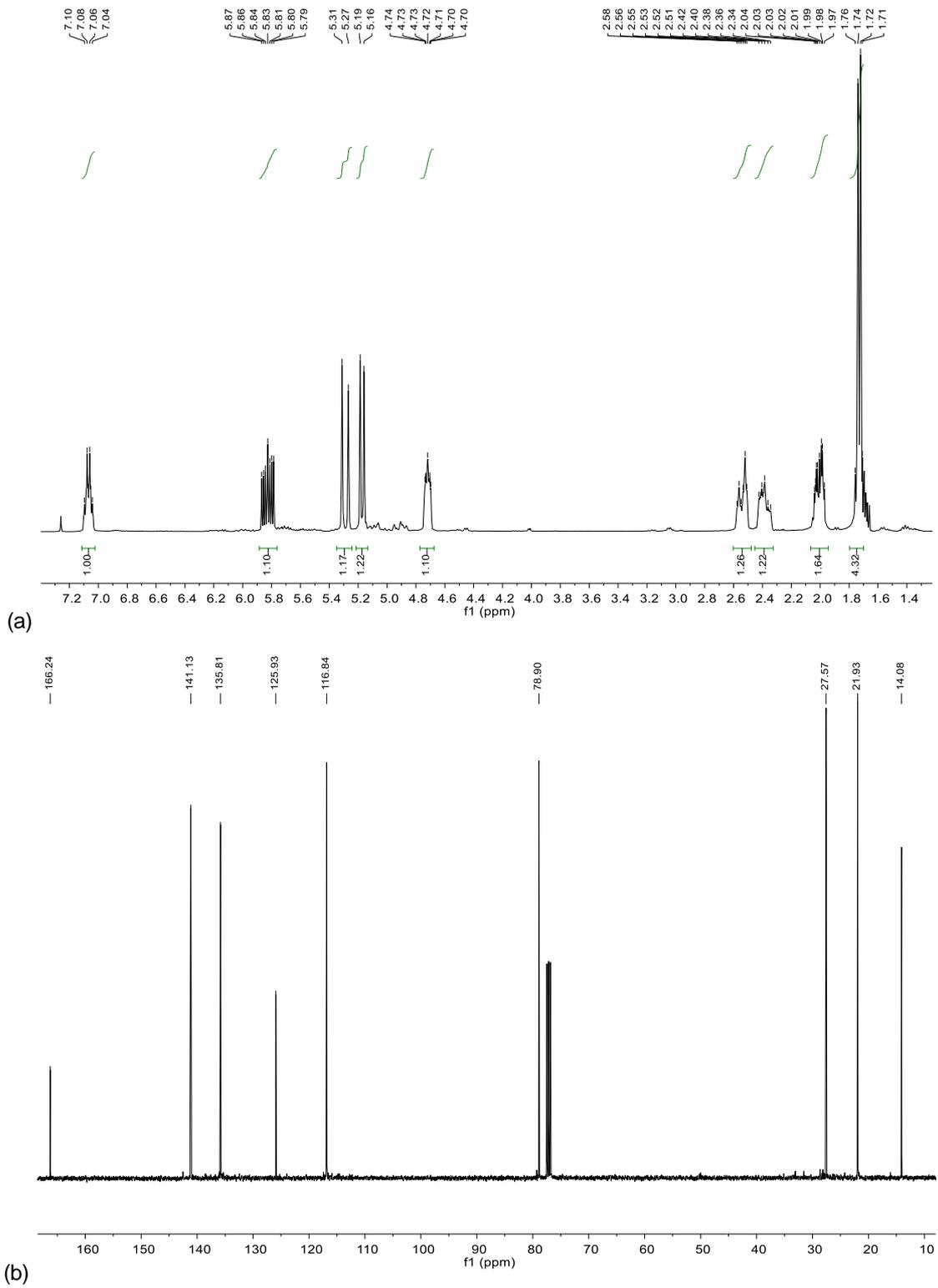
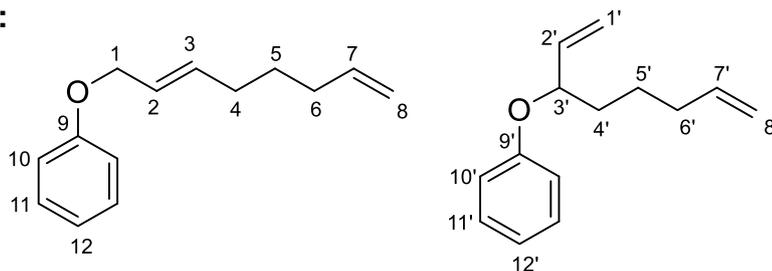


Figura 26. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la δ -lactona.

Mezcla de *cis*- y *trans*-1-fenoxi-2,7-octadieno (1-PhOD) y 3-fenoxi-1,7-octadieno (3-PhOD):



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,58 (q, $J_{\text{H-H}} = 7,43$ Hz, 2H, 5-H y 5'-H), 2,16 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,25$ Hz, 4H, 4-H, 6-H, 4'-H y 6'-H), 4,52 (d, $J_{\text{H-H}} = 5,82$ Hz, 2H, 1-H del *trans*-1-PhOD), 4,63 (d, $J_{\text{H-H}} = 5,59$ Hz, 2H, 1-H del *cis*-1-PhOD), 4,67 (c, $J_{\text{H-H}} = 6,25$ Hz, 1H, 3'-H), 5,06 (m, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,19$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,29$ Hz, 2H, 8-H y 8'-H), 5,25 y 5,32 (d, $J_{\text{H-H}}^{\text{trans}} = 17,25$ Hz, $J_{\text{H-H}}^{\text{cis}} = 10,59$ Hz, 2H, 1'-H), 5,83 (m, 2H, 2-H, 3-H, 7-H, 2'-H y 7'-H), 7,00 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,95$ Hz, 3H, 10-H, 12-H, 10'-H y 12'-H), 7,33 (m, $J_{\text{H-H}} = 7,67$ Hz, 2H, 11-H y 11'-H); ^{13}C RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 24,66 (C-5'), 27,22 (C-4 del *cis*-1-PhOD), 28,23 (C-5), 28,65 (C-6 del *cis*-1-PhOD), 31,80 (C-4 del *trans*-1-PhOD), 33,27 (C-6 del *trans*-1-PhOD), 33,64 (C-4'), 35,12 (C-6'), 63,91 (C-1 del *cis*-1-PhOD), 68,66 (C-1 del *trans*-1-PhOD), 78,80 (C-3'), 114,75 (C-8), 114,80 (C-10), 114,90 (C-1'), 116,07 (C-10'), 116,38 (C-8'), 120,72 (C-12), 120,77 (C-12'), 125,29 (C-2), 129,34 (C-11'), 129,45 (C-11), 133,90 (C-2'), 135,09 (C-3), 138,17 (C-7'), 138,46 (C-7 del *cis*-1-PhOD), 138,58 (C-7 del *trans*-1-PhOD), 158,46 (C-9'), 158,78 (C-9).

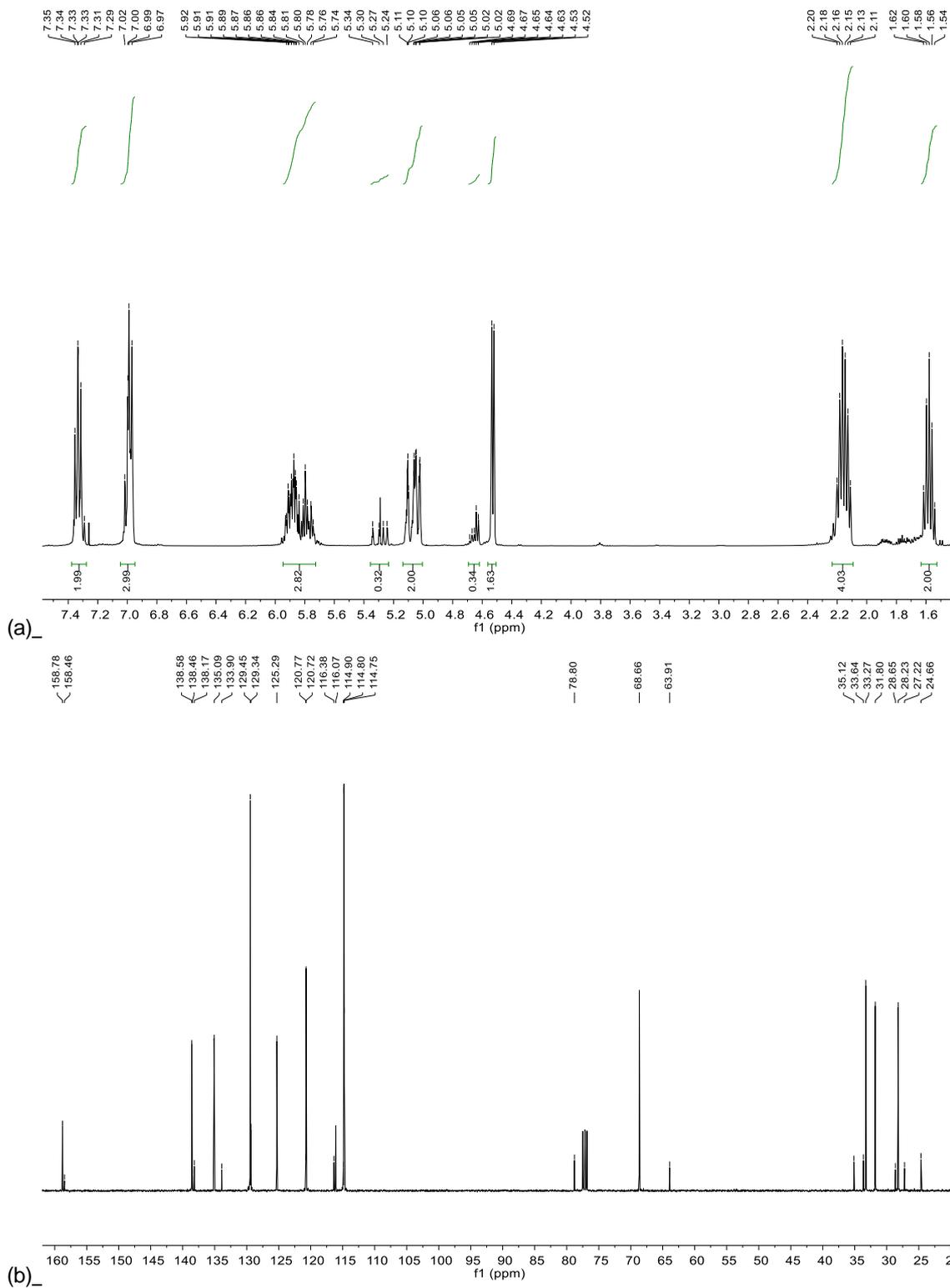


Figura 27. (a) ^1H RMN (400 MHz) y (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la mezcla de fenoxioctadienos.

5. REPRODUCTIBILIDAD DE LOS RESULTADOS DE LAS REACCIONES CATALÍTICAS

Considerando que las mayores eficiencias catalíticas para la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético se obtuvieron con los sistemas catalíticos constituidos por Pd y las fosfinas $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$, PAr_3^{pF} o $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$, como se describió anteriormente en la Tabla 1, se ha determinado la repetibilidad del método experimental antes de proseguir la optimización de las condiciones de reacción. Para ello, se realizó la reacción en la presencia de estos catalizadores por triplicado. Los resultados se encuentran en la Tabla 14.

Tabla 14. Determinación de la reproductibilidad del método de reacción empleado.

Fosfina	Selectividad (%)			TON
	OCT	AcB	AcOD (1/3)	
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	1,8	4,0	94,2 (93/7)	830
	1,7	4,2	94,1 (93/7)	795
	1,7	3,6	94,7 (94/6)	820
%CV	3,3	6,3	0,3	1,8
PAr_3^{pF}	1,0	3,3	95,7 (89/11)	725
	0,7	2,7	96,6 (87/13)	690
	1,3	3,2	95,5 (89/11)	755
%CV	24,5	8,5	0,5	3,7
$\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$	1,2	6,7	92,1 (89/11)	715
	1,3	6,2	92,5 (89/11)	700
	1,5	5,3	93,2 (93/7)	690
%CV	9,4	9,5	0,5	1,5

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr_3 = 3 eq./Pd; MeOImAcO = 30 mg (0,15 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. %CV es el coeficiente de variación para el triplicado de los datos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que la metodología empleada, y descrita anteriormente en la Parte Experimental, ofrece reproductibilidad, dado que el coeficiente de variación porcentual,

tanto para el TON como para la quimioselectividad, es menor que el 4% para las tres fosfinas ensayadas.

6. ANÁLISIS DEL POLIBUTADIENO FORMADO COMO SUBPRODUCTO

Como se expuso anteriormente, en algunas reacciones de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético se produjo una cantidad significativa de un sólido. Este sólido ocupó todos los espacios vacantes del reactor, incluyendo la cánula de adición de los reactivos (Figura 28), imposibilitando así el reciclaje del catalizador sin la apertura del reactor. El material fue recolectado y analizado por espectroscopía de infrarrojo. El espectro obtenido corresponde a una mezcla de *cis*- y *trans*-polibutadieno (Figura 29).¹⁵⁹



Figura 28. Tapa del reactor Chemipress después de la reacción de telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético bajo las condiciones optimizadas.

IR (polibutadieno): $\nu_{\text{max.}} = 3072,06$ ($\nu_{\text{C-H}}$, *cis*); $3003,76$ ($\nu_{\text{C-H}}$, *trans*); $2911,66$ (ν_{aCH_2} , *cis*); $2842,00$ (ν_{sCH_2} , *trans*); $1638,30$ ($\nu_{\text{C=C}}$, *cis*); $1435,40$ (δ_{CH_2} , *trans*);

¹⁵⁹Nallsamy, P.; Anbarasan, P.M.; Mohan, S.; *Turk. J. Chem.* **2002**, 26, 105.

1238,97 (ρ_{CH_2} , *cis*); 1074,71 (τ_{CH_2} , *trans*); 993,09 ($\nu_{\text{C-C}}$, *trans*); 963,36 (ω_{CH_2} , *cis*); 909,78 (τ_{CH_2} , *cis*); 720,60 ($\eta_{=\text{CH}}$, *cis*).

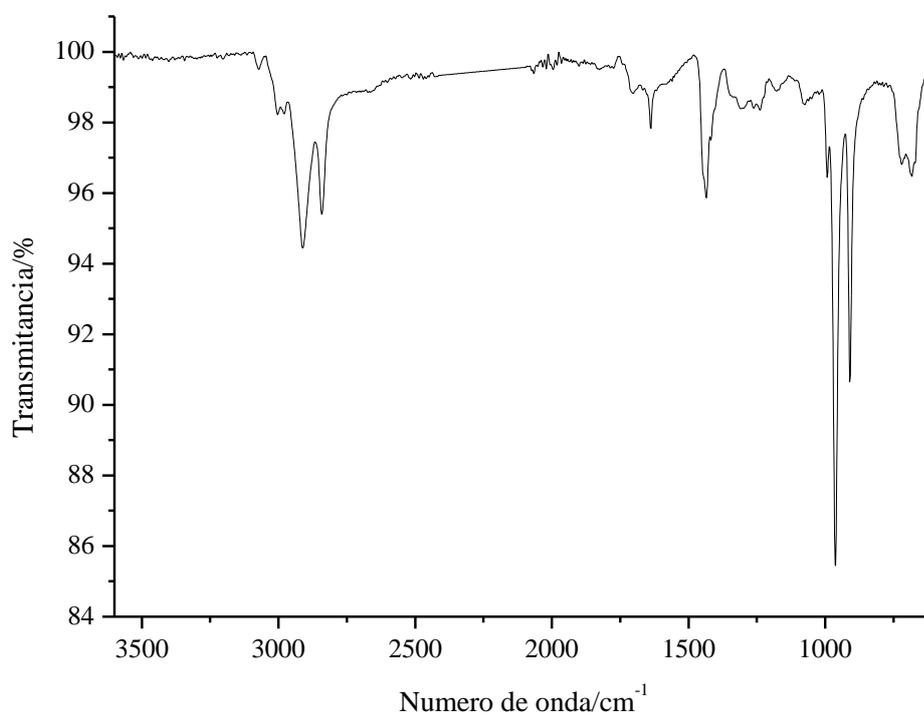
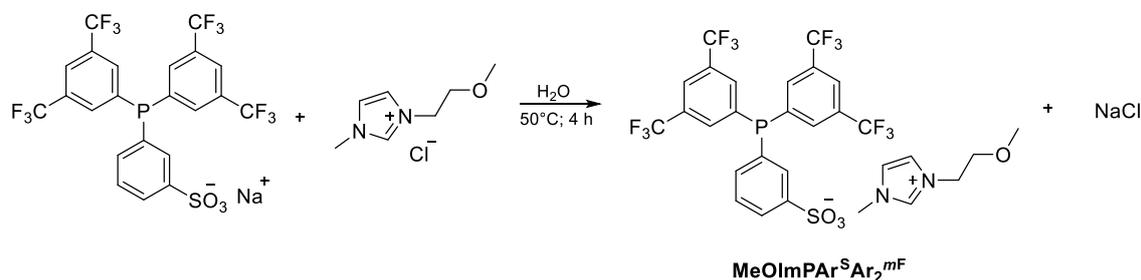


Figura 29. Espectro de infrarrojo (ATR-IR) del polibutadieno producido en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético.

7. SÍNTESIS Y APLICACIÓN DEL LI CON ANIÓN FOSFINA Y CATION IMIDAZOLIO ($\text{MeOImPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$)

Considerando que la fosfina iónica $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ demostró la mejor actividad en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético catalizada por Pd en la presencia del líquido iónico MeOImAcO, se consideró la posibilidad de obtener esta misma fosfina sustituyendo el catión sodio por el catión imidazolio del LI. Con este objetivo, se mezclaron cantidades equimolares de la fosfina $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ y del líquido iónico MeOImCl en agua destilada y se mantuvo la disolución bajo agitación a 50°C por 4 h, como se ilustra en el Esquema 26. Terminado este periodo, se evaporó parte del agua bajo presión reducida y a continuación se extrajo el producto deseado con cloroformo. Se evaporó este disolvente bajo presión reducida y se

caracterizó el producto aceitoso obtenido por ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figuras 30 y 31) y análisis elemental.

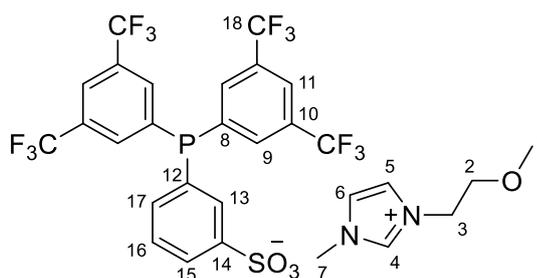


Esquema 26. Reacción entre la fosfina iónica $\text{PAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ y el líquido iónico MeOImCl.

Análisis elemental

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{PS}$ (%): C, 46,16; H, 3,07; N, 3,71. Experimental (%): C, 44,56; H, 3,18; N, 3,56.

RMN



^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3,32 (s, 3H, 7-H), 3,71 (t, $J_{\text{H-H}} = 4,85$ Hz, 2H, 3-H), 3,99 (s, 3H, 1-H), 4,47 (t, $J_{\text{H-H}} = 4,85$ Hz, 2H, 2-H), 7,21 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8,82$ Hz, 15-H y 17-H), 7,39 (s, 1H, 13-H), 7,46 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,70$ Hz, 1H, 16-H), 7,71 (d, 4H, $J_{\text{H-P}} = 6,48$ Hz, 9-H), 7,87 (s, 2H, 11-H), 8,03 (d, $J_{\text{H-H}} = 7,80$ Hz, 1H, 6-H), 8,14 (d, $J_{\text{H-H}} = 10,23$ Hz, 1H, 5-H), 9,72 (s, 1H, 4-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 36,49 (s, C-7), 49,95 (s, C-3), 58,97 (s, C-1), 70,38 (s, C-2), 121,69 (c, $J_{\text{C-F}} = 272,8$ Hz, C-18), 122,79 (s, C-5), 123,27 (s, C-6), 123,42 (q, $J_{\text{C-F}} = 3,71$ Hz, C-15), 128,63 (s, C-17), 129,65 (d, $J_{\text{C-P}} = 4,88$ Hz, C-16), 132,11 (d, $J_{\text{C-P}} = 6,21$ Hz, C-15), 132,50 (d, $J_{\text{C-P}} = 6,10$ Hz, C-13), 132,84 (d, $J_{\text{C-P}} = 3,09$ Hz, C-14), 133,08 (qd, $J_{\text{C-F}} = 20,44$ Hz - $J_{\text{C-P}} = 2,76$ Hz, C-10), 134,36 (d, $J_{\text{C-P}} = 10,85$ Hz, C-9), 138,13 (s, C-4), 139,59 (d, $J_{\text{C-P}} = 18,41$ Hz, C-8), 147,51 (d, $J_{\text{C-P}} = 10,92$ Hz, C-12).

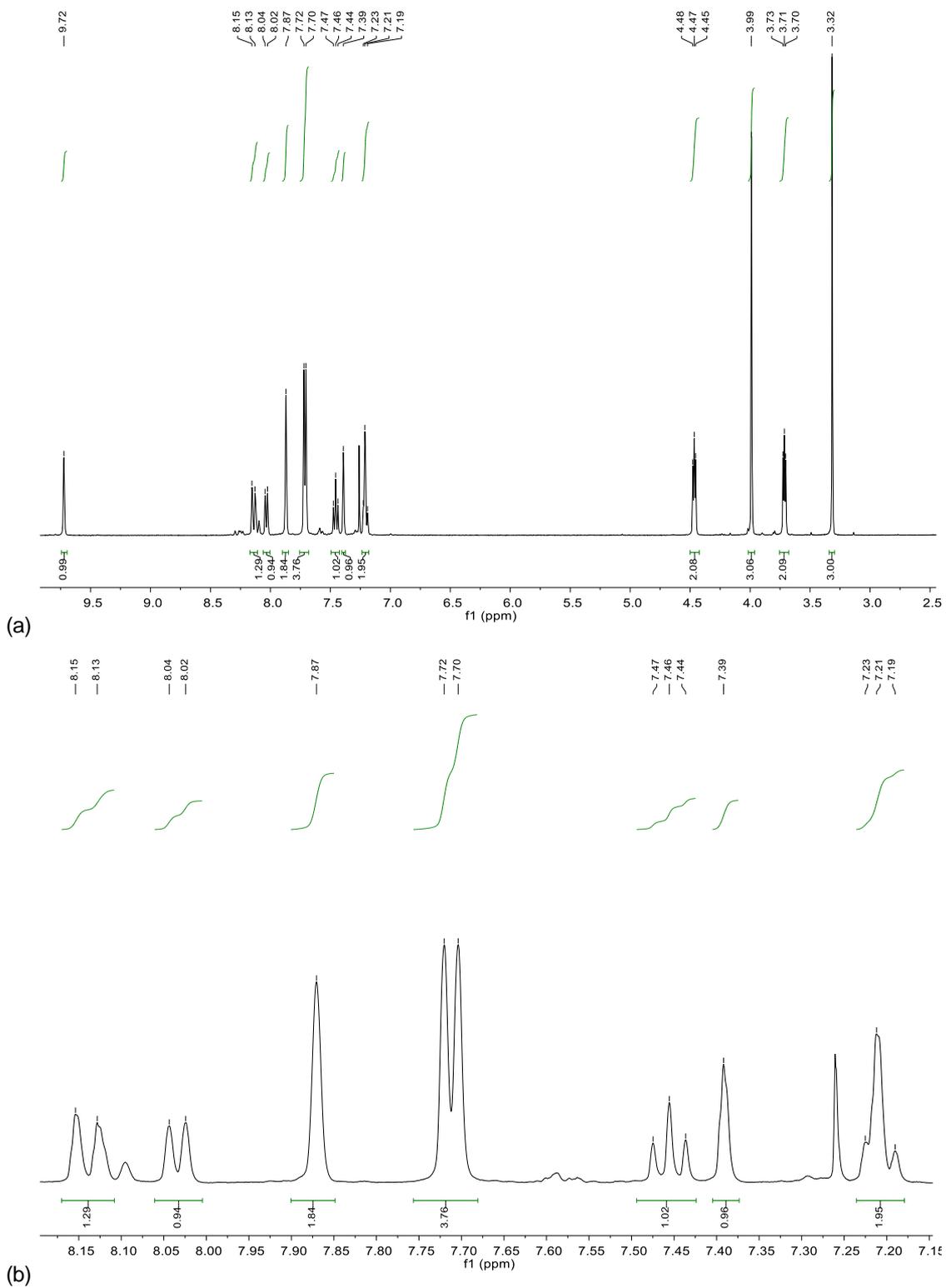
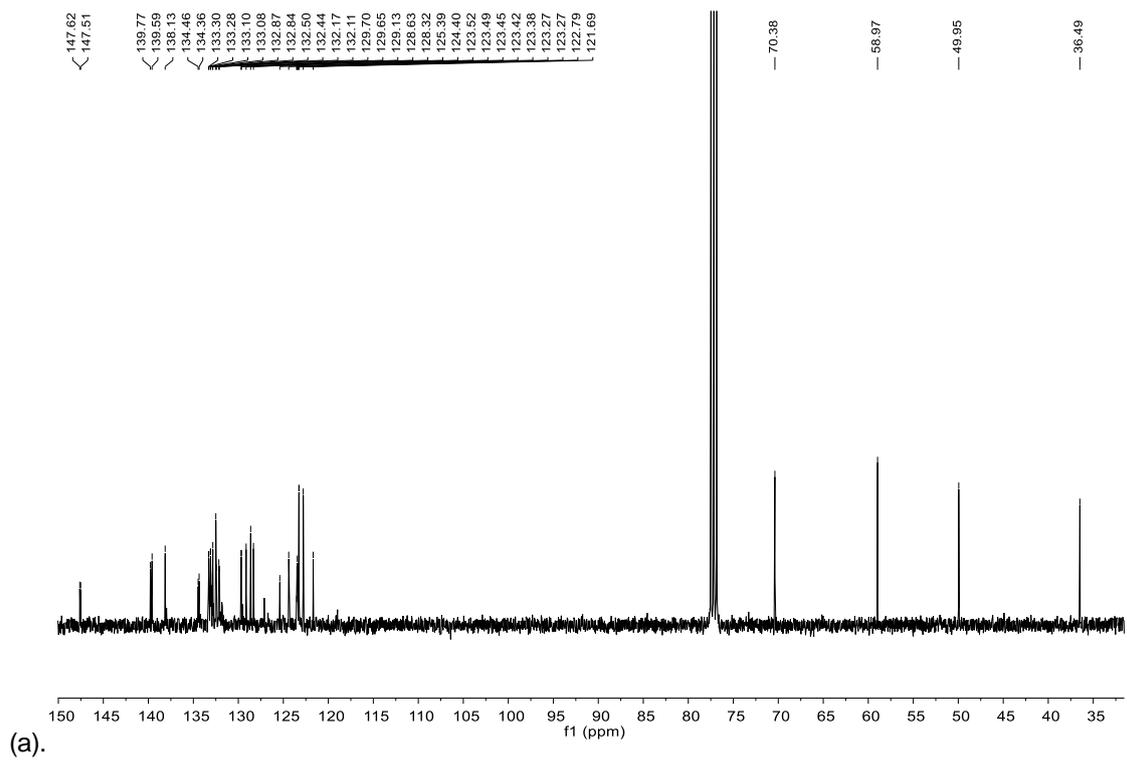
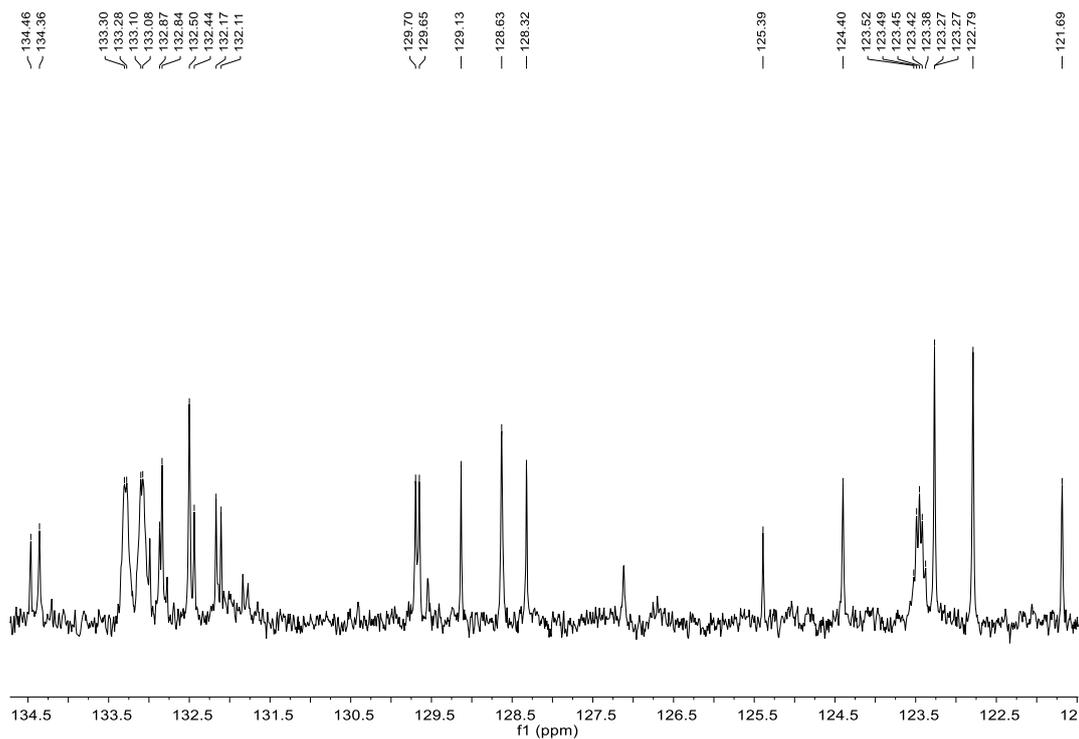


Figura 30. (a) ^1H RMN (400 MHz) de la fosfina iónica $\text{MeOImPAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{nF}}$ y (b) ampliación de las señales.



(a).



(b).

Figura 31. (a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,6 MHz) de la fosfina iónica $\text{MeOImPAR}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ y (b) ampliación de las señales.

La fosfina iónica $\text{MeOImPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ se empleó como ligando en la telomerización de 1,3-butadieno con ácido acético y su actividad se comparó con el resultado obtenido con $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ para una proporción P/Pd igual a 3 o 12. Los resultados se encuentran en la Tabla 15. Se ha añadido también el LI MeOImAcO para garantizar la presencia de los aniones acetato.

La conversión y la selectividad obtenidas son prácticamente iguales para ambas fosfinas (ver Tabla 15), lo que indica que no hay diferencia entre emplear la fosfina en su forma sódica ($\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$) o en su forma asociada al catión 3-(2-metoxietil)-1-metilimidazol ($\text{MeOImPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$), bajo las mismas condiciones catalíticas.

Tabla 15. Comparación de la actividad de las fosfinas iónicas $\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ y $\text{MeOImPAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$ en la telomerización de 1,3-butadieno con AcOH.

Fosfina	P/Pd	Selectividad (%)			TON
		OCT	AcB	AcOD (1/3)	
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	3	1,5	3,5	95,0 (93/7)	980
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}\text{MeOIm}$	3	1,6	3,3	95,1 (94/6)	930
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	12	1,5	14,9	83,6 (79/21)	820
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}\text{MeOIm}$	12	1,5	14,5	84,0 (80/20)	830

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

8. EL DESGLOSE DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS DE TELOMERIZACIÓN

Presento a seguir todas las Tablas anteriores con el desglose de las cantidades molares de los productos obtenidos en los distintos ensayos de telomerización:

Tabla 1.

Ensayo	Fosfina	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
1 ^a	-	-	0,151	-	-	-	-
2 ^b	-	-	0,078	0,023	0,014	0,013	0,347
3	-	-	0,280	0,032	0,024	0,018	1,105
4	PPh₃	-	0,233	0,396	0,178	0,165	0,305
5	NaTPPMS	0,125	0,360	0,120	-	0,055	0,536
6	Na₂TPPDS	0,062	0,190	0,064	-	0,004	0,134
7	PAr^SAr₂^{mF}	0,090	0,221	0,205	-	0,343	4,461
8 ^b	PAr^SAr₂^{mF}	0,176	0,252	0,119	-	0,055	1,172
9	PAr^SAr₂^{pF}	0,088	0,244	0,144	0,028	0,180	1,589
10	PAr^SAr₂^{oF}	0,022	0,271	0,060	0,028	0,046	1,395
11	PAr₂^SAr^{mF}	0,218	0,234	0,191	-	0,060	0,875
12	PAr₂^SAr^{pF}	0,098	0,224	0,092	-	0,013	0,232
13	PAr₂^SAr^{oF}	0,207	0,319	0,164	-	0,047	0,971
14	PPhAr₂^{pF}	-	0,236	0,199	0,087	0,194	0,456
15	PAr₃^{pF}	0,045	0,273	0,144	-	0,478	3,745
16	PPhAr₂^{oF}	-	0,318	0,044	0,027	0,032	1,365
17	PAr₃^{oF}	-	0,344	0,037	0,027	0,018	1,403
18	PPh₂Ar^{mF}	-	0,183	0,626	0,440	0,550	1,291
19	PPhAr₂^{mF}	0,054	0,268	0,224	0,074	0,432	3,663
20	PAr₃^{mF}	0,053	0,255	0,066	0,023	0,083	2,204
21	PTpF	0,035	0,355	0,092	-	0,090	0,166
22	PTpMe	0,149	0,262	0,152	0,039	0,149	0,688
23	PTpOMe	0,053	0,182	0,078	0,020	0,043	0,139

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; MeOImAcO = 30 mg (0,15 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. ^a Reacción sin Pd(AcO)₂. ^b Reacción sin MeOImAcO.

Tabla 2.

Ensayo	Especie Iónica	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
24	MeOImAcO	0,087	0,433	0,209	-	0,387	5,292
25	BMIImAcO	0,071	0,352	0,144	-	0,297	4,608
26	NaAcO	0,108	0,381	0,186	-	0,281	4,628
27	BMIImBF ₄	0,317	0,360	0,148	-	0,036	0,836

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr^SAr₂^{MF} = 3 eq./Pd; especie iónica = 0,30 mmol; AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 3.

Ensayo	P/Pd	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
3	0	-	0,280	0,032	0,024	0,018	1,105
28	1	-	0,378	0,052	-	0,056	1,892
29	2	0,032	0,279	0,081	-	0,136	1,922
24	3	0,087	0,433	0,209	-	0,387	5,292
30	6	0,073	0,344	0,356	0,079	0,639	4,884
31	12	0,080	0,221	0,579	0,212	0,916	3,527

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 4.

Ensayo	mmol AcOH	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
32	20	0,052	0,606	0,108	-	0,607	7,195
33	40	0,062	0,336	0,158	-	0,441	5,752
24	80	0,087	0,433	0,209	-	0,387	5,292
34	160	0,092	0,379	0,164	-	0,224	3,281

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr^SAr₂^{MF} = 3 eq./Pd; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 5.

Ensayo	T (°C)	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
35	50	0,011	0,239	0,019	-	0,046	1,167
24	70	0,087	0,433	0,209	-	0,387	5,292
36	100	0,471	1,594	0,909	-	2,293	13,351

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr^SAr₂^{MF} = 3 eq./Pd; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 6.

Ensayo	AcOH (mmol)	LI (mmol)	mmol de productos					
			OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
37	80	0,30	8,364	24,498	1,723	-	9,577	68,740
38	200	0,30	2,297	6,533	4,235	-	3,981	35,200
39	200	0,75	2,935	5,079	36,226	-	3,475	39,314
40^a	160	0,30	2,369	47,165	2,727	1,859	6,801	60,440
41^b	80	-	1,421	34,249	0,074	-	0,279	2,062
42	80	-	5,501	16,439	3,310	-	6,267	41,856

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr^SAr₂^{MF} = 3 eq./Pd; 100°C; 24 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción con 600 mmol de butadieno.

^b Reacción con 0,30 mmol de NaAcO.

Tabla 7.

Ensayo	Especie Iónica	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
43 ^{a,b}	-	-	0,338	-	-
44 ^a	-	0,048	0,817	0,021	0,265
45	-	0,093	5,203	0,237	9,243
46	MeOImAcO	0,152	0,325	-	0,026
47	BMImAcO	0,127	0,430	-	0,060
48	MeOImCl	-	0,330	-	-
49	BMImCl	-	0,340	-	-
50	BMImBF ₄	0,089	3,091	0,197	8,246
51 ^c	BMImBF ₄	0,092	2,392	0,261	7,779
52 ^d	BMImBF ₄	0,090	0,398	0,019	0,489
53	BMImPF ₆	0,062	2,553	0,124	5,112
54	BMImBz	0,104	0,362	-	-
55	BMImBzCF ₃	0,196	0,438	-	0,112
56	NaMeO	0,387	10,882	0,433	6,756
57 ^a	BMImBF ₄	-	0,241	-	-
58 ^{a,d}	BMImBF ₄	-	0,286	-	-

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; Especie iónica = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^a Reacción sin PAr^SAr₂^{nF}.

^b Reacción sin Pd.

^c Reacción con 0,60 mmol de BMImBF₄.

^d Reacción en la presencia de 0,30 mmol de NaMeO.

Tabla 8.

Fosfina	Sin aditivos				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	45	0,093	5,203	0,237	9,243
$\text{PAr}_2^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}$	59	0,148	2,722	0,313	9,151
PAr_3^{mF}	61	0,029	4,883	0,051	0,920

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr_3 = 3 eq./Pd; BMImBF_4 = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 8.

Fosfina	Con BMImBF_4				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	50	0,089	3,091	0,197	8,246
$\text{PAr}_2^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{mF}}$	60	0,065	0,531	0,055	1,481
PAr_3^{mF}	62	0,104	3,650	0,298	8,803
	63 ^a	0,077	3,478	0,387	10,596
	64 ^b	0,115	2,683	0,136	3,841

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr_3 = 3 eq./Pd; BMImBF_4 = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

^a Reacción con 0,60 mmol de BMImBF_4 .

^b Reacción con 1,20 mmol de BMImBF_4 .

Tabla 8.

Fosfina	Con NaMeO				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	56	0,387	10,882	0,433	6,756
PAr_3^{mF}	65	0,173	5,851	0,080	1,736

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr_3 = 3 eq./Pd; BMImBF_4 = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 9.

Fosfina	Sin aditivos				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
PPh_3	66 ^b	-	29,879	6,714	98,206
NaTPPMS	70 ^a	0,327	10,881	2,288	48,537
Na_2TPPDS	72	0,308	4,263	0,915	19,199
PTpMe	74 ^b	-	38,188	5,879	110,120
	78 ^{b,c}	0,171	19,552	4,167	75,588
PTpOMe	80 ^b	0,149	29,359	8,362	118,800
	84 ^{b,c}	0,115	33,417	3,891	67,970
	86 ^{b,d}	0,384	11,075	9,669	156,070

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr_3 = 3 eq./Pd; BMImBF_4 = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C_4H_6 = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

^a Reacción con 240 mmol de butadieno.

^b Reacción con 360 mmol de butadieno.

^c Reacción con 0,30 mmol de BMMImBF_4 .

^d Reacción con 720 mmol de MeOH.

Tabla 9.

Fosfina	Con BMImBF ₄				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
PPh ₃	67	0,516	0,357	0,322	4,272
NaTPPMS	71	0,134	0,413	-	0,140
Na ₂ TPPDS	73	0,130	0,420	0,019	0,950
PTpMe	75	0,056	0,693	0,099	1,600
PTpOMe	81	0,082	0,340	0,015	0,263

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 9.

Fosfina	Con NaMeO				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
PPh ₃	68 ^b	0,370	42,306	6,883	108,148
PTpMe	76 ^b	0,493	47,213	7,207	117,030
	79 ^{b,c}	0,315	18,712	5,529	94,840
PTpOMe	82 ^b	0,366	42,766	8,295	124,378
	85 ^{b,c}	0,379	40,078	5,074	89,885

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

^b Reacción con 360 mmol de butadieno.

^c Reacción con 0,30 mmol de BMMImBF₄.

Tabla 9.

Fosfina	Con ambos				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-MeOD	1-MeOD
PPh₃	69	0,313	0,453	0,422	3,414
PTpMe	77	0,216	0,347	0,185	3,735
PTpOMe	83	0,172	0,942	0,195	2,719

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BImBF₄ = 0,30 mmol; NaMeO = 0,30 mmol; MeOH = 9,6 mL (240 mmol); C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 10.

Fosfina	Sin aditivos				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-EtOD	1-EtOD
PPh₃	87	0,622	26,560	1,847	32,984
PTpMe	90	1,100	33,247	1,538	35,390
PTpOMe	93	0,941	36,550	2,086	45,550
PAr^SAr₂^{mF}	96	0,113	1,588	0,344	2,897
PAr₃^{mF}	99	-	1,711	0,013	0,136

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BImBF₄ = 0,30 mmol; NaEtO = 0,30 mmol; EtOH = 14,6 mL (240 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 10.

Fosfina	Con BMImBF ₄				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-EtOD	1-EtOD
PPh ₃	88	-	0,522	0,023	0,370
PTpMe	91	0,155	1,311	0,007	0,161
PTpOMe	94	0,044	0,540	0,007	0,179
PAr ^S Ar ₂ ^{mF}	97	0,050	1,110	0,028	1,809
PAr ₃ ^{mF}	100	0,071	0,975	0,073	0,665

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaEtO = 0,30 mmol; EtOH = 14,6 mL (240 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 10.

Fosfina	Con NaEtO				
	Ensayo	mmol de productos			
		OCT	VCH	3-EtOD	1-EtOD
PPh ₃	89	1,150	32,886	1,490	34,509
PTpMe	92	1,328	45,210	2,177	50,216
PTpOMe	95	1,701	43,943	2,175	51,597
PAr ^S Ar ₂ ^{mF}	98	0,177	5,787	0,028	1,013
PAr ₃ ^{mF}	101	0,088	1,481	0,019	0,488

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; BMImBF₄ = 0,30 mmol; NaEtO = 0,30 mmol; EtOH = 14,6 mL (240 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno. *La quimioselectividad se refiere al 100% menos la selectividad en el dímero octatrieno.

Tabla 11.

Ensayo	Fosfina	mmol de productos			
		OCT	VCH	γ -lactona	δ -lactona
102	-	-	0,228	-	-
103	PPh₃	2,311	1,278	0,762	10,349
104	NaTPPMS	0,229	1,712	-	0,111
105	Na₂TPPDS	0,197	2,297	-	0,330
106	PAr^SAr₂^{mF}	0,093	1,440	-	0,054
107	PAr₃^{mF}	0,772	1,222	-	1,406
108	PToMe	2,865	1,551	0,066	2,621
109	PTpMe	2,712	0,846	0,856	13,470
110 ^a	PTpMe	2,974	1,026	0,224	2,386
111 ^b	PTpMe	2,745	2,082	0,462	1,699
112 ^{a,b}	PTpMe	2,297	1,128	0,162	1,714
113 ^c	PTpMe	0,783	0,790	0,111	0,406
114	PTpOMe	0,886	0,763	0,381	25,975

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PAr₃ = 3 eq./Pd; hidroquinona = 33,0 mg (0,30 mmol); DIPEA = 77,4 mg (0,60 mmol); 4,0 mL de acetonitrilo; C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 30 bar de presión de CO₂; 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

^aReacción sin hidroquinona.

^b Reacción sin DIPEA.

^c Reacción sin acetonitrilo.

Tabla 12.

Ensayo	Líquido iónico	mmol de productos			
		OCT	VCH	γ -lactona	δ -lactona
114	-	0,886	0,763	0,381	25,975
115	BMIImBF₄	0,091	0,195	-	0,359
116	BMIImPF₆	-	0,164	-	0,169
117	BMIImCl	-	0,139	-	-
118	MeOImAcO	-	0,174	-	0,157
119	BMMImBF₄	0,300	0,544	0,074	9,413

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; PTpOMe = 3 eq./Pd; hidroquinona = 33,0 mg (0,30 mmol); DIPEA = 77,4 mg (0,60 mmol); 4,0 mL de acetonitrilo; C₄H₆ = 10,0 mL (120 mmol); 30 bar de presión de CO₂; 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 13.

Ensayo	Fosfina	MeOImAcO	mmol de productos		
			1-PhB	3-PhOD	1-PhOD
120	$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	no	0,573	0,499	17,371
121	$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	sí	0,168	4,824	47,929
122	PTpOMe	no	1,206	1,291	6,935
123	PTpOMe	sí	0,778	0,508	4,411

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; $\text{PAr}_3 = 3 \text{ eq./Pd}$; MeOImAcO = 0,30 mmol; PhOH = 7,52 g (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 14.

Fosfina	mmol de productos					
	OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	0,090	0,221	0,205	-	0,343	4,461
	0,084	0,254	0,200	-	0,335	4,230
	0,086	0,363	0,180	-	0,296	4,449
PAr_3^{PF}	0,045	0,273	0,144	-	0,478	3,745
	0,029	0,345	0,113	-	0,507	3,530
	0,058	0,337	0,149	-	0,741	3,649
$\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$	0,054	0,268	0,224	0,074	0,432	3,663
	0,056	0,328	0,205	0,064	0,459	3,563
	0,062	0,348	0,143	0,038	0,296	3,666

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; $\text{PAr}_3 = 3 \text{ eq./Pd}$; MeOImAcO = 30 mg (0,15 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

Tabla 15.

Fosfina	P/Pd	mmol de productos					
		OCT	VCH	3-AcB	1-AcB	3-AcOD	1-AcOD
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	3	0,087	0,433	0,209	-	0,387	5,292
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}\text{MeOIm}$	3	0,095	0,603	0,188	-	0,347	5,020
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}$	12	0,080	0,221	0,579	0,212	0,916	3,527
$\text{PAr}^{\text{S}}\text{Ar}_2^{\text{mF}}\text{MeOIm}$	12	0,082	0,265	0,556	0,224	0,895	3,615

Condiciones de reacción: Pd = 0,012 mmol; MeOImAcO = 60 mg (0,30 mmol); AcOH = 4,6 mL (80 mmol); $\text{C}_4\text{H}_6 = 10,0 \text{ mL}$ (120 mmol); 70°C; 5 h; 700 rpm. *n*-dodecano ha sido añadido como patrón interno.

9. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA RELACIONADA CON LA TESIS

Balbino, J.M.; Peral, D.; Bayón, J.C.; Dupont, J.; *ChemCatChem* **2015**, 6, 972.

Balbino, J.M.; Dupont, J.; Bayón, J.C.; *ChemCatChem* **2017**, Accepted, doi:10.1002/cctc.201701058.