

En aquesta tesi doctoral s'han realitzat contribucions en diferents aspectes tant de la catàlisi homogènia com de la química de coordinació.

S'han optimitzat dos sistemes catalítics per l'obtenció dels àcids 4-cianobutanoic i 3-ciano-2-metilpropanoic de forma selectiva, mitjançant la hidrocarboxilació catalítica homogènia del cianur d'al·lil. Els sistemes catalítics estan basats en pal·ladi i lligands fosfina. S'ha realitzat un estudi de les variables més significatives en aquests sistemes (incloent cocatalitzadors) i s'han dut a terme reaccions de deuteriocarboxilació per estudiar els perfils de deuteració dels productes de reacció per espectrometria de masses i ressonància magnètica nuclear de deuteri, i així obtenir informació dels intermedis de reacció.

En l'apartat de síntesi de lligands fosfina s'han fet tres aportacions:

- 1) S'han sintetitzat les monofosfines quirals BINPO i BINAPMe mitjançant el bloqueig d'un dels àtoms de fòsfor de la difosfina quiral BINAP. Aquestes monofosfines s'han estudiat en la reacció d'hidrocarboxilació catalítica de l'estirè mostrant que són capaces d'induir quiralitat al producte ramificat de la reacció.
- 2) S'ha desenvolupat una metodologia per la síntesi de fosfines benzíliques mitjançant reaccions d'acoblament C–C (Negishi) catalitzades per pal·ladi i la fosfina Xphos. S'han sintetitzat sis nous lligands fosfina del tipus benzildifenilfosfina, aïllats amb rendiments moderats (>50%), mostrant que es tracta d'un bon mètode sintètic per la síntesi d'aquest tipus de fosfines.
- 3) S'han sintetitzat tres difosfines benzíliques diferenciades per l'esquelet DPEMephos, XantMephos i DBFMephos. La síntesi d'aquests lligands s'ha dut a terme en quatre passos a partir de diarilèters comercials i econòmics.

S'ha estudiat la complexació d'aquests tres lligands amb pal·ladi i platí, mostrant que es tracta de lligands que prefereixen una coordinació en *trans* i que l'esquelet és un factor diferencial en el seu comportament tot i que hi hagi el metilè entre l'esquelet i l'àtom de fòsfor. S'han resolt dues estructures cristal·lines i s'han realitzat estudis de mecànica molecular d'aquests complexos per entendre la diferent preferència per la formació d'espècies mononuclears o binuclears entre els lligands DPEMephos i XantMephos.

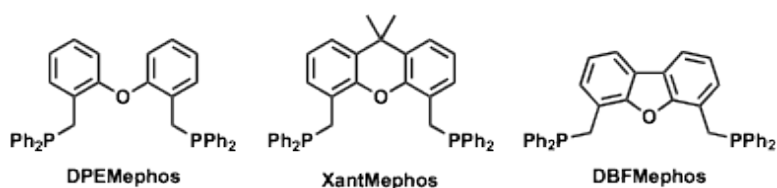


Figura R-1. Difosfines benzíliques sintetitzades en el treball.

En la presente tesis doctoral se han realizado contribuciones en diferentes aspectos de la catálisis homogénea y la química de coordinación.

Se han optimizado dos sistemas catalíticos para la obtención de los ácidos 4-cianobutanoico y 3-ciano-2-metilpropanoico de forma selectiva, mediante la hidrocarboxilación catalítica homogénea del cianuro de alilo. Los sistemas catalíticos están basados en paladio y ligandos fosfina. Se ha realizado un estudio de las variables más significativas en los sistemas catalíticos (incluyendo cocatalizadores) y se han llevado a cabo reacciones de deuteriocarboxilación para estudiar los perfiles de deuteración de los productos de reacción por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de deuterio, para obtener información sobre los intermedios de reacción.

Se han realizado tres aportaciones diferentes en la síntesis de fosfinas:

- 1) Se han sintetizado las monofosfinas quirales BINPO i BINAPMe mediante el bloqueo de uno de los átomos de fósforo en una difosfina quiral, la BINAP. Estas monofosfinas se han estudiado en la hidrocarboxilación catalítica del estireno mostrando que son capaces de inducir quiralidad en el producto ramificado de la reacción.
- 2) Se ha desarrollado una metodología para la síntesis de fosfinas bencílicas mediante reacciones de acoplamiento C-C (Negishi) catalizadas por paladio y la fosfina Xphos. Se han sintetizado seis derivados de fosfina del tipo bencildifenilfosfina, aislados con rendimientos moderados (50%), mostrando que se trata de un buen método sintético para la síntesis de este tipo de fosfinas.
- 3) Se han sintetizado tres difosfinas bencílicas diferenciadas por el esqueleto: DPMEphos, XantMephos i DBFMephos (Figura R-1). La síntesis de estos ligandos se ha llevado a cabo en cuatro pasos, a partir de diariléteres comerciales y económicos.

Se ha estudiado la complejación de estos tres ligandos con paladio y platino, mostrando que son ligandos que prefieren una coordinación en *trans* y que el esqueleto es un factor diferencial en su comportamiento, aunque haya el metileno entre el esqueleto y el átomo de fósforo. Se han resuelto dos estructuras cristalinas y se han realizado estudios de mecánica molecular de estos complejos para entender la distinta preferencia por la formación de especies mononucleares o dinucleares entre los ligandos DPMEphos y XantMephos.

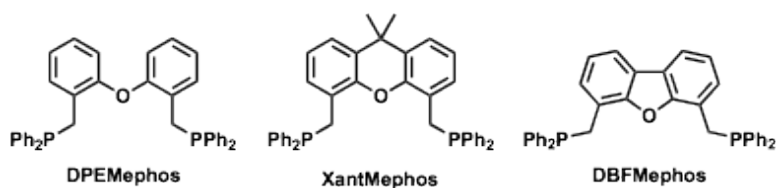


Figura R-1. Difosfinas bencílicas sintetizadas.

In this work, contributions in homogeneous catalysis and coordination chemistry have been made.

Two catalytic systems have been developed to prepare 4-cyanobutanoic and 3-cyano-2-methylpropanoic acids by selective homogeneous catalytic hydrocarboxylation of allyl cyanide. Both catalytic systems are palladium and phosphine based and most significant variables have been studied (including cocatalysts). Deuteriocarboxylation reactions have been carried out to study the deuteration patterns of the products by mass spectrometry and deuterium nuclear magnetic resonance in order to get information of the species involved in the catalytic cycle.

Three different inputs have been made in the synthesis of phosphine ligands:

- 1) Two chiral monodentate phosphine ligands (BINPO and BINAPMe) have been synthesized blocking one of the phosphorous atoms in the chiral bidentate diphosphine BINAP. These monodentate ligands have been studied in the catalytic hydrocarboxylation of styrene showing that they can induce chirality in the branched product of the reaction.
- 2) A methodology for the synthesis of benzylic monodentate phosphines has been developed. It is based on the Negishi C-C coupling reaction catalyzed by palladium and the phosphine Xphos. Six new phosphines based on benzyldiphenylphosphine have been synthesized and isolated with moderate yields (>50%) showing that it is a good synthetic approach for this kind of ligands.
- 3) Three benzylic bidentate phosphines have been synthesized with different backbones: DPEMephos, XantMephos and DBFMephos (Figure R-1). The preparation of these ligands has been carried out in four steps from the respective commercial and inexpensive diphenylethers.

The coordination study of these three ligands with palladium and platinum showed that they prefer a *trans* coordination and the backbone is a crucial factor in their behavior regarding the methylene between the backbone and the phosphorous atom. Two crystal structures have been solved and a molecular mechanics study showed the different preference of the ligands DPEMephos and XantMephos to form mononuclear or binuclear species with palladium and platinum.

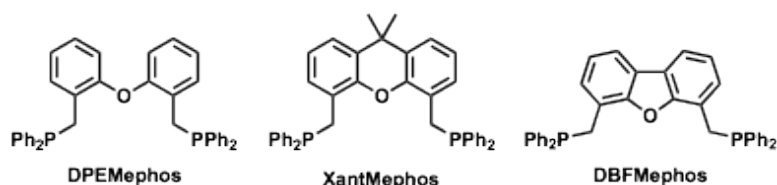


Figure R-1. Benzylic bidentate phosphines.