

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-etil)-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.