

**COMPLEXOS DE RODI AMB  
LLIGANDS NITROGEN I SOFRE  
DADORS. ESTUDI DE L'ACTIVITAT  
CATALITICA**

**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
FACULTAT DE C.C. QUÍMIQUES**

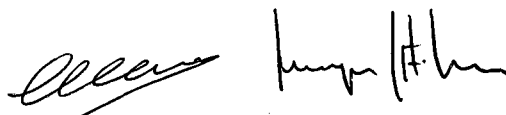
**TESI DOCTORAL  
NURIA RUIZ MORILLAS  
TARRAGONA 1993**

Carmen CLAVER CABRERO, Catedràtica d'Universitat de Química Inorgànica i Sergio CASTILLON MIRANDA, Professor Titular d'Universitat de Química Orgànica, del Departament de Química de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFIQUEN:

Que el treball "COMPLEXOS DE RODI AMB L·LIGANDS NITROGEN I SOFRE DADORS. ESTUDI DE L'ACTIVITAT CATALITICA", que presenta Nuria Ruiz Morillas per obtenir el Grau de Doctor en Ciències Químiques, ha estat realitzat sota la nostra direcció, en els laboratoris d'aquesta Facultat.

Tarragona, juny de 1993



Signat: Carmen Claver / Sergio Castillón

Voldria expressar el meu agraïment:

Als Drs. Carmen Claver i Sergio Castellón, Directores d'aquesta Tesi, per la constant supervisió, estímulo i paciència durant aquests anys..

A les Dres. Aurora Ruiz i Anna M. Masdeu, per l'ajut en el laboratori i les valioses discussions en el camp de la síntesi organometàl.lica i catàlisi homogènia

Al Dr. Serafino Gladiali per la càlida acollida en el laboratori de la Universita di Sassari, i per l'enriquiment que m'ha suposat l'estada en els coneixements en síntesi orgànica de lligands solforats quirals. A la Dra. Giovanna Delogu i al Dr. Davide Fabbri, per l'ajut rebut en la realització del treball sintètic i pels agradables moments compartits.

Al Dr. B.T.Heaton, per haver fèt possible la realització dels espectres de RMN sota pressió en els laboratoris de la Universitat de Liverpool.

A la Dra. P.A.Chaloner, per la rebuda en la Universitat de Sussex, i per la col.laboració en la realització i interpretació de les dades corresponents als complexos de rodi amb lligands diaziridina.

A tots els companys del laboratori de química inorgànica i de química orgànica, molt especialment a l'Anna i a l'Arantxa per haver fet possible la finalització d'aquesta memòria.

A tots els professors del Departament, que d'una manera o altra han contribuït en la meva formació.

A la meva família.

A l'Oscar.

## INDEX

<b>I. INTRODUCCIO</b>	<b>3</b>
<b>II. DISCUSSIO DE RESULTATS</b>	
<b>II.1. COMPLEXOS DE RODI AMB LLIGANDS DIAZIRIDINA</b>	
<b>II.1.1. Complexos neutres de rodi(I) amb lligands diaziridina</b>	<b>33</b>
<b>II.1.1.1. Preparació de [RhCl(COD)(DARD)]</b>	<b>35</b>
<b>II.1.1.2. Preparació de [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DARD)]</b>	<b>42</b>
<b>II.1.1.3. Reactivitat amb PPh<sub>3</sub></b>	<b>43</b>
<b>II.1.2. Complexos catiónics de rodi(I) amb lligands diaziridina</b>	
<b>II.1.2.1. Preparació de [Rh(COD)(DARD)]ClO<sub>4</sub></b>	<b>45</b>
<b>II.1.2.2. Reactivitat davant CO i PPh<sub>3</sub></b>	<b>48</b>
<b>II.1.3. Activitat catalítica dels complexos de rodi(I) amb lligands diaziridina</b>	
<b>II.1.3.1. Hidrogenació de 1-hexè</b>	<b>51</b>
<b>II.1.3.2. Hidroformilació de 1-hexè</b>	<b>53</b>
<b>II.1.3.3. Polimerització de fenilacetilè</b>	<b>54</b>
<b>II.2. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB LLIGANDS DITIOLAT I DITIOETER</b>	
<b>II.2.1. Síntesi lligands BINAS i BINASMe<sub>2</sub></b>	<b>65</b>
<b>II.2.2. Complexos neutres de rodi(I) amb lligand ditiolat BINAS</b>	
<b>II.2.2.1. Preparació de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(COD)<sub>2</sub>]<sub>n</sub></b>	<b>69</b>
<b>II.2.2.2. Preparació de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>]</b>	<b>74</b>
<b>II.2.2.3. Preparació complexos carbonil-fosfina i carbonil-fosfit.</b>	<b>76</b>
<b>II.2.3. Complexos catiónics de rodi(I) amb lligand ditioéter BINASMe<sub>2</sub></b>	<b>93</b>
<b>II.2.3.1. Preparació de [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]A</b>	<b>94</b>
<b>II.2.3.2. Preparació de complexos carbonilats</b>	<b>99</b>
<b>II.2.4. Hidroformilació d'olefines</b>	
<b>II.2.4.1. Hidroformilació de 1-hexè,</b>	<b>104</b>



II.2.4.2.	Hidroformilació asimètrica d'estirè	106
II.2.4.3.	Hidroformilació de 2,3-DHF	114
II.2.4.4.	Hidroformilació d'acetat d'isopropenil	115
II.3.	HIDROFORMILACIO D'ETERS I ESTERS I CARBAMATS ALILICS	141
II.3.1.	Preparació de substrats	133
II.3.2.	Hidroformilació de substrats alfics	137
II.4.	ESTUDI RMN <sup>1</sup> H I <sup>13</sup> C SOTA PRESSIO DE LES ESPECIES ACTIVES DERIVADES DELS PRECURSORS [Rh(COD)(μ-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> i [Rh(μ-OMe)(COD)] <sub>2</sub>	161
III.	PART EXPERIMENTAL	
III.1	TECNQUES EXPERIMENTALS	
III.1.1.	Tècniques de laboratori	181
III.1.2.	Treball a pressió	193
III.2.	COMPLEXOS DE RODI AMB LLIGANDS DIAZIRIDINA	
III.2.1.	Síntesi dels lligands diaziridina	205
III.2.2.	Complexos neutres de rodi(I) amb lligands diaziridina	
III.2.2.1.	Preparació de [RhCl(COD)(DARD)]	209
III.2.2.2	Preparació de [RhCl(CO) <sub>2</sub> (DARD)]	211
III.2.3.	Complexos catiónics de rodi(I) amb lligands diaziridina	
III.2.3.1	Preparació de [Rh(COD)(DARD)]ClO <sub>4</sub>	213
III.2.3.2.	Preparació de [Rh(COD)(DARD)(PPh <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub>	214
III.2.4.	Activitat catalítica dels complexos de rodi(I) amb ligands diaziridina	
III.2.4.1.	Hidrogenació de 1-hexè	217
III.2.4.2.	Hidroformilació de 1-hexè	218
III.2.4.3.	Polimerització de fenilacetilè	219

### III.3. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS DITIOLAT I DITIOETER

#### III.3.1. Síntesi dels lligands BINASH<sub>2</sub> i BINASMe<sub>2</sub>

III.3.1.1. Resolució enantiomèrica del 1,1'-binaftol 223

III.3.1.2. Síntesi (+) BINASH<sub>2</sub> i (+) BINASMe<sub>2</sub> 227

#### III.3.2. Complexos neutres de rodi(I) amb lligand ditiolat BINAS

III.3.2.1. Preparació de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(COD)<sub>2</sub>] 231

III.3.2.2. Preparació de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>] 232

III.3.2.3. Preparació complexos carbonil-fosfina i carbonil-fosfit. 232

#### III.3.3. Complexos catiònics de rodi(I) amb lligand ditioéter BINASMe<sub>2</sub>

III.3.3.1. Preparació de [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>A<sup>-</sup> 235

III.3.3.2. Preparació de complexos carbonilats 236

III.3.4. Hidroformilació d'olefines 239

### III.4. HIDROFORMILACIO D'ETERS, ESTERS I CARBAMATS ALILICS

III.4.1. Preparació de substrats 247

III.4.2. Hidroformilació de substrats al·lílics 253

IV. CONCLUSIONS 257

V. BIBLIOGRAFIA 263

## I. INTRODUCCIÓ

És ben conegut que la majoria dels catalitzadors utilitzats a la indústria són catalitzadors heterogenis, i que són escassos els processos industrials que fan ús de catalitzadors homogenis [1,2].

No obstant, existeixen alguns aspectes de la catàlisi homogènia que són cada vegada més importants per la seva incidència en la síntesi orgànica selectiva i que constitueixen actualment un tema d'investigació de gran interès. Aquests aspectes són la catàlisi homogènia dirigida i la catàlisi enantioselectiva. En ambdós casos es pretenen obtenir processos selectius: regio, estereo o enantioselectius, que condueixin a uns determinats productes d'interès comercial o com a intermedis a síntesi orgànica.

### Catàlisi homogènia dirigida

Respecte a catàlisi homogènia dirigida el procés més estudiat ha estat la hidrogenació, destacant els treballs dels grups de R.H.Crabtree [3a], D.A.Evans [3b] i J.M.Brown [4], sobre processos d'hidrogenació dirigida.

En aquests processos el substrat a hidrogenar conté un grup amb capacitat coordinativa, generalment un grup -OH que pot enllaçar-se al centre metàl·lic del catalitzador (Figura 1.1) i d'aquesta forma dirigir l'addició de l'hidrogen des de la cara de la molècula que conté el grup coordinant.

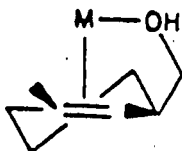


Figura 1.1. Efecte director grup -OH

## 1. Introducció

J.M.Brown i col. han publicat un treball comparat entre els efectes directors en reaccions d'hidrogenació amb complexos de rodi i d'iridi arribant a la conclusió de que s'obtenen majors velocitats de reacció i millors selectivitats en el cas de l'iridi [5].

Pel que fa a la hidroformilació dirigida els treballs de Jackson i col. [6] sobre olefines funcionalitzades ofereixen un interessant exemple de control de la selectivitat en la reacció d'hidroformilació. Utilitzant com a substrats alquens que contenen una fosfina terminal aconseguixen una regioselectivitat del 100%, inversa a l'esperada. Així mateix, ajustant la distància entre el doble enllaç i la fosfina obtenen un control de la regioselectivitat (Figura 1.2)

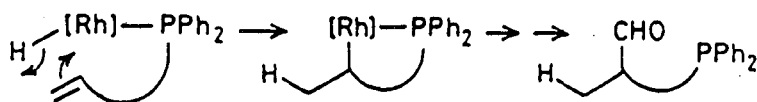


Figura 1.2. Hidroformilació d'alquens amb fosfina terminal

Un excel·lent exemple de l'aplicació de la reacció d'hidroformilació a olefines amb un alt grau de funcionalització es troba en la síntesi de la filantocina (Figura 1.3), producte d'interès en el tractament del càncer, on un dels passos de la síntesi es porta a terme mitjançant hidroformilació, utilitzant catalitzadors de rodi i un lligand fosfit voluminos com a auxiliar. Aquesta reacció permet augmentar el rendiment i la regioselectivitat de la síntesi [7].

La hidroformilació d'olefines funcionalitzades és un tema d'interès, doncs en alguns casos poden donar lloc a la síntesi de productes d'aplicació en química fina o productes d'alt valor afegit, com intermedis en síntesi de productes naturals o farmacèutics. Es coneixen nombrosos exemples i una revisió d'aquest tema va ser publicada en 1987 [8].

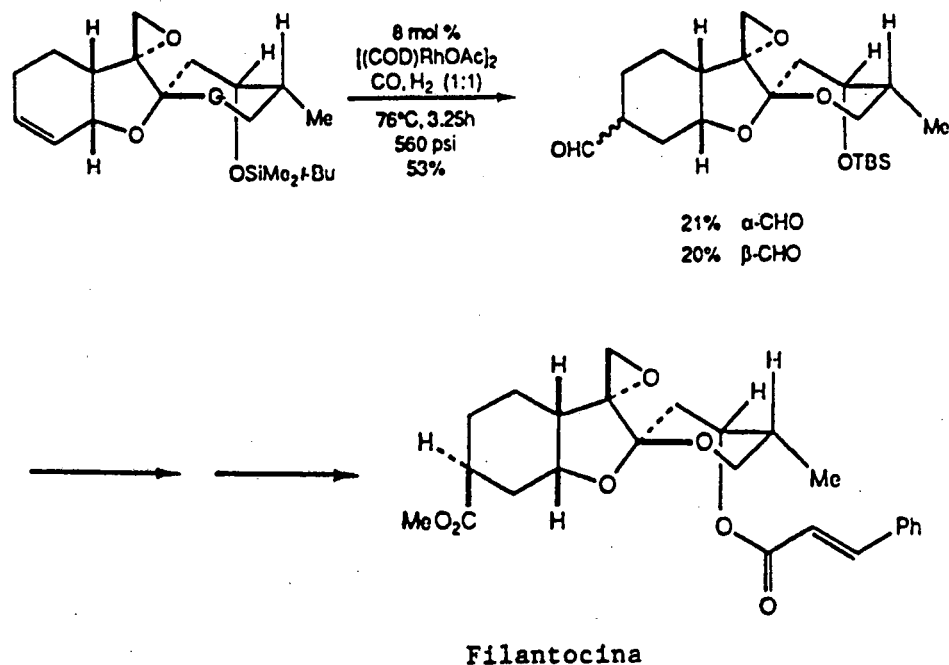


Figura 1.3. Etapa d'hydroformilació de la síntesi de la filantocina.

Malgrat tot, alguns substrats com algunes olefines internes o els alquens cíclics funcionalitzats no es poden hidroformilar amb els sistemes catalítics convencionals. En aquest aspecte és de destacar que en els darrers anys s'ha trobat que l'ús de fosfins voluminosos en sistemes catalítics rodi-fòsfor permet la hidroformilació d'olefines internes i cícliques [9].

Recentement va ser publicat un estudi de la regioselectivitat de la hidroformilació de dihidrofurans i dihidropirans amb catalitzadors de rodi. Aquest estudi mostra que la utilització d'un fosfit voluminos, el tris-(*orto*-terc-butilfenil) fosfit és, en el cas de la hidroformilació de dihidrofurans, clau per a obtenir una bona regioselectivitat i, en el cas de la hidroformilació de dihidropirans, permet la reacció amb conversions del 85%, mentre que amb la trifenilfosfina només s'arribava al 3% de conversió [10].

Els dihidrofurans, anells plans de cinc membres, són hidroformilats a pressions i temperatures més baixes que els dihidropirans, anells de sis membres no planars.

## *1. Introducció*

La formació d'espècies actives amb menys lligands fosforats enllaçats al metall en el cas de lligands voluminosos amb respecte al cas de lligands més petits pot ser clau per a permetre la hidroformilació d'olefines més impedides.

Degut al gran marge possible de condicions de reacció en el cas dels dihidrofurans ha estat possible portar a terme un estudi sistemàtic de la variació de la reacció en funció de la temperatura, la pressió i la naturalesa del lligand fosforat. Els resultats obtinguts permeten explicar la selectivitat de la reacció en base a la polarització de l'alquè i al tamany del lligand fosforat utilitzat. Aquests factors determinen l'estabilitat i la velocitat de formació de l'alquil complex i les velocitats de  $\beta$ -eliminació i formació de l'espècie acil [10].

### **Catàlisi homogènia enantioselectiva.**

La catàlisi homogènia enantioselectiva es presenta avui com un dels mètodes més importants de síntesi enantioselectiva. Ha estat anomenada com a "chiral economic" doncs entre els mètodes de síntesi orgànica enantioselectiva és el que permet amb una menor quantitat de producte quirals, el catalitzador, l'obtenció de productes enantiomèricament purs [11].

Es coneixen nombrosos casos, en l'àmbit farmacològic i agroquímic on un sol dels isòmers és actiu i l'altre enantiòmer pot pertorbar altres processos biològics, donant lloc a efectes secundaris no desitjats [12]. L'ús de productes enantiomèricament purs permet una acció més específica d'un fàrmac determinat i una reducció en la quantitat a administrar.

Normatives recents, en el camp dels productes farmacèutics i fitosanitaris, exigeixen, per a la comercialització de productes enantiòmers, conèixer les propietats dels dos enantiòmers i en alguns casos la comercialització d'enantiòmers purs [13].

Els resultats obtinguts en la hidrogenació enantioselectiva els darrers anys amb catalitzadors de Ru, Rh i Ir i lligands difosfines quirals, són realment bons. Entre ells són de destacar els obtinguts amb el lligand quiral atropoisomèric, és a dir que no posseix un centre asimètric, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP)

(Figura 1.4) que ha permès hidrogenar una gran quantitat de productes proquirals obtenint en molts casos entre el 90 i el 100% d'excés enantiomèric. Els treballs de Noyori amb aquest lligand, nombrat per la casa comercial FLUKA "ligand de l'any 1979", suposen l'inici d'un gran avenç en la hidrogenació enantioselectiva.

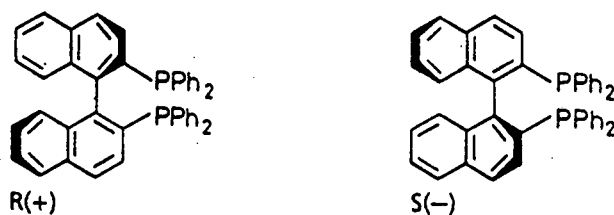


Figura 1.4. Lligands R(+)-BINAP i S(-)-BINAP

Amb catalitzadors de Rh i Ru dels tipus  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BINAP})]^+$  i  $[\text{Ru}(\text{AcO})_2(\text{BINAP})]$  (Figura 1.5) ha estat possible hidrogenar enantioselectivament diferents substrats tals com àcids  $\alpha$ -acilaminoacrílics, cetones,  $\alpha$ -cetoèsters, alcohols alílics i homoalílics o diens conjugats [14].

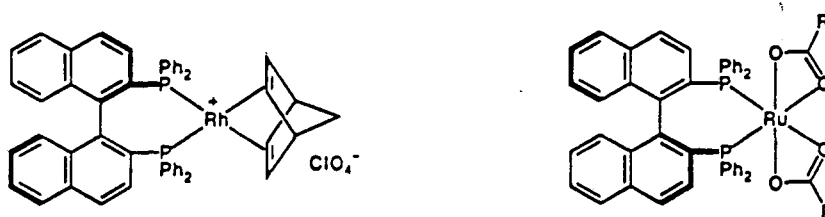


Figura 1.5. Complexos  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BINAP})]^+$  i  $[\text{Ru}(\text{AcO})_2(\text{BINAP})]$

Per altra banda, el mecanisme de la hidrogenació asimètrica ha estat estudiat per J.Halpern i col. [15]. Si bé l'estudi es refereix a un substrat en particular, metil-(Z)- $\alpha$ -acetamidocinnamat (mac) (Figura 1.6), ofereix un exemple de mecanisme en hidrogenació asimètrica (Figura 1.7). Utilitzant un catalitzador Rh/difosfina (dipamp) (Figura 1.6) s'estudien els aspectes cinètics i termodinàmics de la formació dels dos



1. Introducció

aductes diasteroisomèrics  $[\text{Rh}(\text{dipamp})(\text{mac})]^+$ , concloent que el producte enantiòmer predominant (S)-N-acetilfenilalanina metilèster, procedeix del "minor" menys estable  $[\text{Rh}(\text{dipamp})(\text{mac})]^+$ , degut a la seva major reactivitat amb hidrogen. L'ús de RMN  $^{31}\text{P}$  és en aquest cas de gran utilitat per a la identificació dels dos aductes diasteroisòmers  $[\text{Rh}(\text{dipamp})(\text{mac})]^+$ .

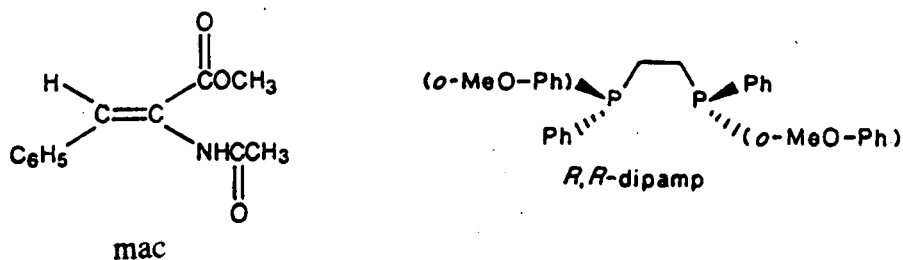


Figura 1.6. Substrat mac i lligand R,R-dipamp

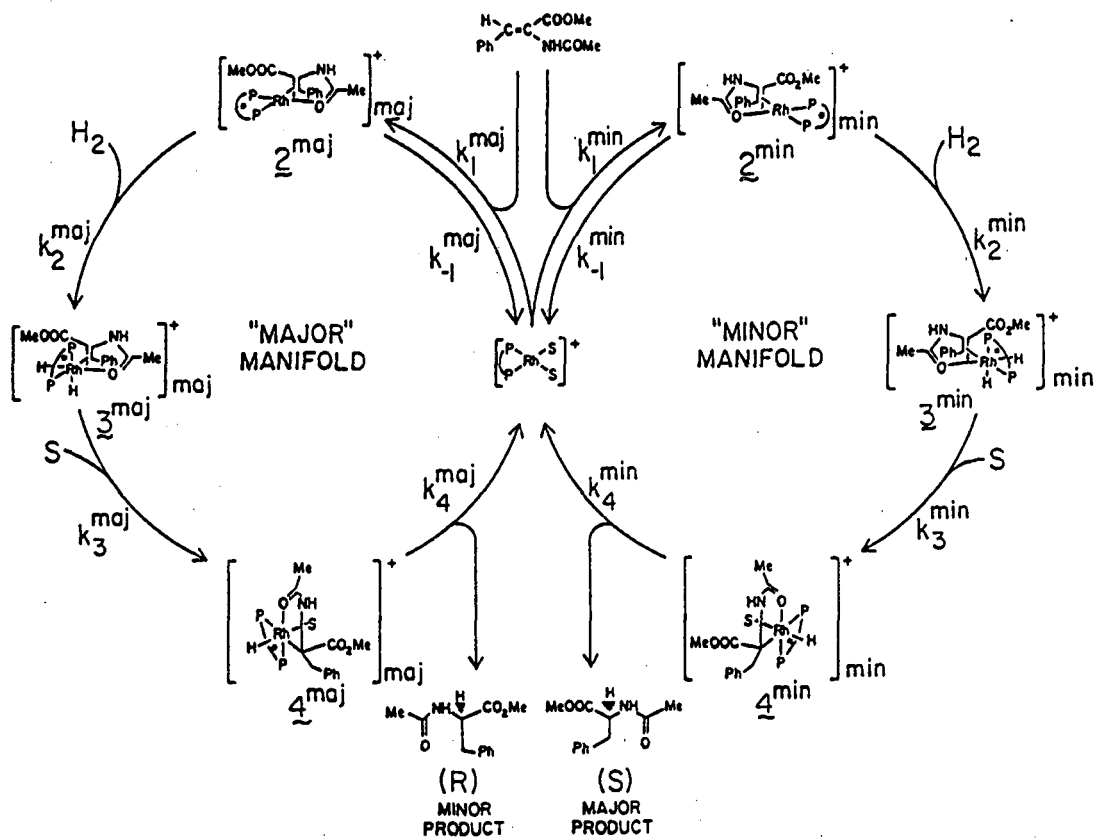


Figura 1.7. Cicle catalític de la hidrogenació de mac

Per altra part, la reacció d'hidroformilació ofereix també un especial interès en l'aspecte de la catàlisi enantioselectiva. En aquesta reacció els estudis de selectivitat impliquen la regio i l'enantioselectivitat. Els aspectes importants en aquesta reacció són:

- Assolir l'aldehid desitjat regioselectivament
- Obtenir enantioselectivitat
- Evitar la racemització dels aldehids òpticament actius formats a la reacció

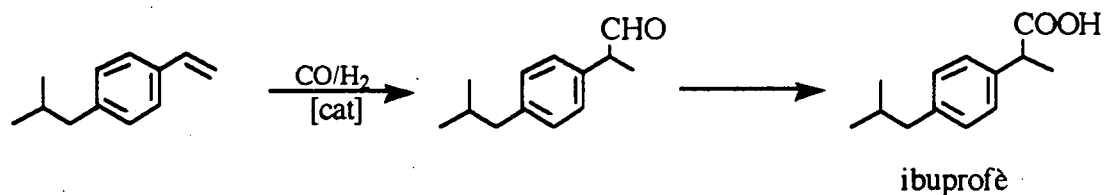
La hidroformilació asimètrica no ha estat tan estudiada com la hidrogenació. De fet no es troba a la bibliografia un estudi de cicle catalític tant complet com el mencionat per a la hidrogenació.

Fins al moment no s'han obtingut graus d'inducció quiral satisfactoris, excepte en alguns casos recentment publicats en els que s'utilitzen catalitzadors de Pt/Sn [16,17].

Els sistemes catalítics formats per compostos de platí en presència de clorur d'estany proporcionen en general, millors excessos enantiomèrics que els sistemes basats en complexos de rodi, que condueixen a rendiments enantiomèrics molt baixos, si bé en algun treball s'arriba al 50%, en concret en la hidroformilació de  $\alpha$ -metil acetoamidoacrilat [18].

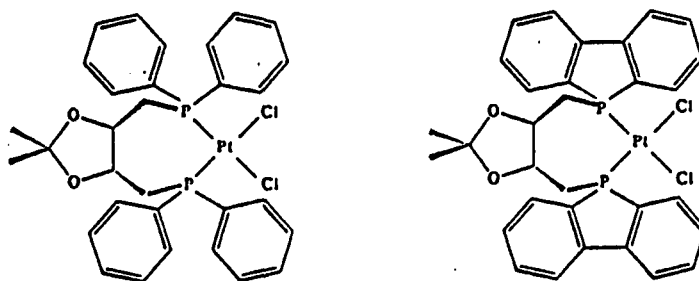
Una olefina especialment interessant per assajar nous catalitzadors d'hidroformilació és l'estirè ja que és el substrat més utilitzat en hidroformilació asimètrica, per tant es disposa de moltes dades a la bibliografia per comparar resultats. A més l'estirè és un excel·lent model per a la síntesi d'àcids arilcarboxílics productes de gran interès a l'àmbit farmacològic. Per exemple, la hidroformilació de 4-isobutilestirè a 2,4-isobutilfenilpropanal [19] i posterior oxidació d'aquest dona lloc al ibuprofè (Figura 1.8), un dels agents antiinflamatoris més utilitzats.

## 1. Introducció



**Figura 1.8.** Síntesi de l'ibuprofè

Els precursors de catalitzador més emprats per a la hidroformilació d'estirè han estat, tal com s'ha comentat en termes generals, els de rodi i Pt/Sn amb els quals s'arriba a excessos enantiomèrics del 70-90% [16,17]. Recentment s'han publicat resultats d'hydroformilació d'estirè que assoleixen amb sistemes de Pt excessos enantiomèrics del 80% utilitzant lligands difosfina derivats de la DIOP (Figura 1.9) en el que es modifica l'esquelet carbonat i es treballa a una temperatura de 50°C [21].



**Figura 1.9.** Complexos tipus [PtCl<sub>2</sub>(R,R)-DIOP] amb modificació del lligand DIOP

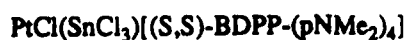
Amb els precursors de rodi els excessos enantiomèrics obtinguts en 2-fenilpropanal no superen el 30% [20].

Un aspecte important a la hidroformilació enantioselectiva és la influència de les condicions de reacció, fonamentalment la pressió de CO/H<sub>2</sub> i la temperatura.

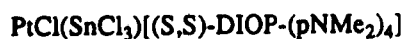
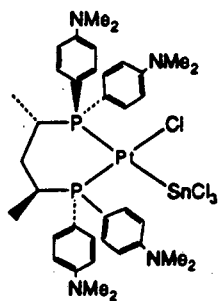
Respecte a la pressió de CO, les variacions observades s'han atribuït al fet de què en funció de la relació CO/l·ligand fosforat es poden formar diferents espècies carbonilades, cadascuna amb la seva particular regio i enantioselectivitat [21,22].

La influència de la temperatura de reacció en la hidroformilació d'estirè ha estat bastant discutida. Tal com es pot esperar, en general baixes temperatures proporcionen millors enantioselectivitats, però en alguns casos s'observa l'efecte contrari, degut a una inversió en la estabilització de les formes enantiòmeres amb la temperatura.

Un treball recent relatiu a la hidroformilació asimètrica d'estirè amb sistemes  $PtCl(SnCl_3)$ /l·ligands difosfina mostra una forta dependència del rendiment òptic amb la temperatura. En funció dels l·ligands utilitzats (Figura 1.10) s'observa que la inversió en la configuració del producte majoritari té lloc a diferents temperatures. Així, per exemple, per als catalitzadors 1 i 2 la inversió es produeix a temperatures relativament baixes (53 i 72 °C respectivament) [23].



1



2

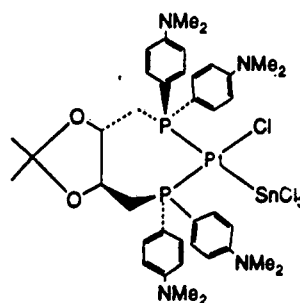


Figura 1.10. Sistemes  $PtCl(SnCl_3)$  / l·ligands difosfina

De totes aquestes consideracions es desprèn que la investigació en hidroformilació enantioselectiva és, en aquests moments, un camp d'extraordinari interès.

## *I. Introducció*

### **Compostos organometàl.lics de rodi com a catalitzadors.**

Un dels avantatges de la catàlisi homogènia és la possibilitat de "conèixer" el catalitzador o almenys el precursor del catalitzador que és soluble en el medi de reacció i poder modificar-lo mitjançant la variació dels lligands enllaçats al metall. En aquest aspecte, part important de qualsevol treball d'investigació en aquest camp és la síntesi, caracterització i estudi de la reactivitat del precursor de catalitzador. Aquest ha estat un dels motius del gran desenvolupament de la Química Organometàl.lica en els darrers anys.

Els estudis de síntesi i reactivitat dels complexos organometàl.lics ofereixen l'oportunitat de modificar un catalitzador actiu en una reacció, de manera que condueixi a millors selectivitats. És de destacar que la major part dels catalitzadors organometàl.lics utilitzats en catàlisi homogènia han estat complexos de metalls dels grups 8, 9 i 10 amb lligands fosforats [24]. Malgrat que es coneixen nombrosos estudis de complexos organometàl.lics amb altres àtoms dadors principalment N, S i O, i tot i que alguns són catalitzadors efectius en diferents reaccions, han estat en general menys estudiats que els complexos amb àtoms de fósfor.

Les fosfines terciàries i, en menor extensió, els fosfins són els lligands més coneguts en la química organometàl.lica i més utilitzats en la catàlisi homogènia proporcionant, en general, altes activitats i, en alguns casos com els ja mencionats en aquesta introducció, excel.lents regio o enantioselectivitats. Altres avantatges d'aquests lligands són la gran varietat de substituents, estructures i tamany que poden proporcionar, la qual cosa possibilita el "modular" el catalitzador. Per altra part, la presència del nucli  $^{31}\text{P}$  ajuda a realitzar estudis mecanístics a través de la espectroscòpia de RMN.

Existeixen però, alguns inconvenients en l'ús dels lligands fosforats: l'estabilitat d'algunes fosfines en solució és limitada i en alguns casos incompatible amb les condicions de reacció, donant lloc a una pèrdua d'activitat. La recuperació i reciclatge de les fosfines és difícil, la qual cosa pot implicar problemes econòmics i de medi ambient. En aquests aspectes és interessant portar a terme investigacions amb altres lligands diferents dels fosforats.

Una part d'aquest treball està dedicada a l'estudi de la síntesi i reactivitat de complexos organometàl·lics amb lligands N i S-dadors, principalment S-dadors.

### Compostos organometàl·lics de rodi amb lligands S-dadors

Si bé els compostos organometàl·lics amb lligands S-dadors han estat molt menys estudiats en general, que els compostos amb lligands P-dadors, degut en gran part a l'excel·lent activitat catalítica d'alguns compostos amb fosfines [24], a partir del 1980 apareixen nombrosos treballs relatius a compostos organometàl·lics de rodi amb lligands S-dadors. Els lligands neutres més freqüentment utilitzats són els del tipus: a) tioèter i ditioèter, i els lligands aniònics més utilitzats són b) tiolats i c) ditiolats.

#### a) Lligands tioèter i ditioèter

Pel que fa a compostos amb diolefina del tipus  $[Rh(\text{diolefina})L_2]^+$ , els primers complexos amb lligand L tioèter o ditioèter daten de l'any 1978, essent la diolefina 1,5-ciclooctadiè (COD) o norbornadiè (NBD), i el lligand S-dador 1,4-ditiociclohexà [25]. El 1980 es va publicar la síntesi d'un compost amb tetrahidrotiofè, essent l'olefina tetrafluorobenzobarralè [26].

L'interès dels lligands  $SR_2$  radica en el fet que dos dels electrons de valència estan implicats a l'enllaç amb els grups alquilics, mentre que queden dos parells d'electrons en orbitals no enllaçants susceptibles de formar unions covalents a través d'enllaços  $\sigma$  amb un o dos centres metàl·lics.

Entre els anys 1983-1986, s'han publicat una sèrie de treballs portats a terme en el nostre grup de recerca que descriuen la síntesi, caracterització i reactivitat d'una sèrie de compostos catiónics diolefínic de rodi i iridi amb lligands del tipus tioèter,  $SR_2$ , i ditioèter,  $RS(CH_2)_nSR$ , mono o dinuclears; així com d'altres compostos relacionats carbonilats o mixtos amb lligands del grup 15 [27].

## 1. Introducció

S'ha dut a terme la determinació estructural mitjançant difracció de raigs-X, de dos compostos mononuclears; un diolefínic,  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2(\text{SEt}_2)]^+$  (Figura 1.11) [27a] i un carbonílic  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{ditioèter})]^+$  [27d]. Les distàncies Rh-S són 2.500(4) i 2.364(3) Å respectivament.

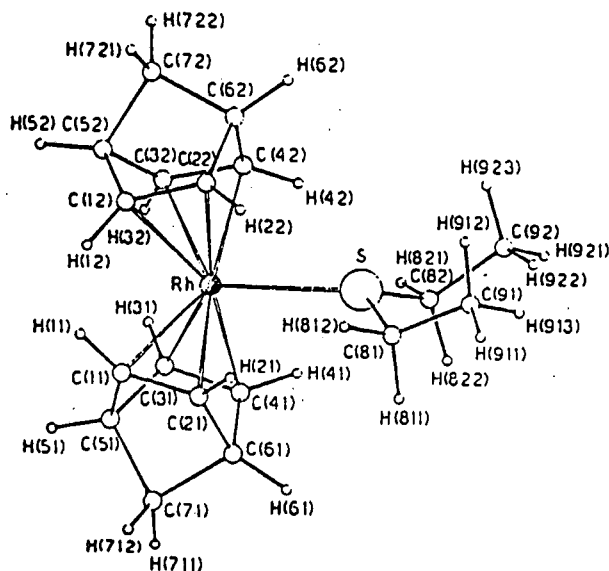


Figura 1.11. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2(\text{SEt}_2)]^+$

S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en processos d'hidrogenació i hidroformilació de compostos representatius dels diferents tipus sintetitzats sense que s'hagin obtingut resultats satisfactoris excepte en alguns compostos d'iridi, que han resultat ser actius en reaccions d'hidrogenació d'olefines en condicions suaus de pressió i temperatura [28].

Amb posterioritat a aquests treballs s'ha publicat la síntesi i determinació estructural mitjançant difracció de raigs-X dels compostos dinuclears de rodi amb lligand ditioèter  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{ETM})]_2$  (Figura 1.12) i  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CO})(\text{ETM})_2]$  on  $\text{ETM} = \text{bis}(\text{etilmetil})$ . En aquest cas presenten distàncies Rh-S de 2.290(2) i 2.321(4) Å respectivament [29a], comparables a les anteriorment indicades.

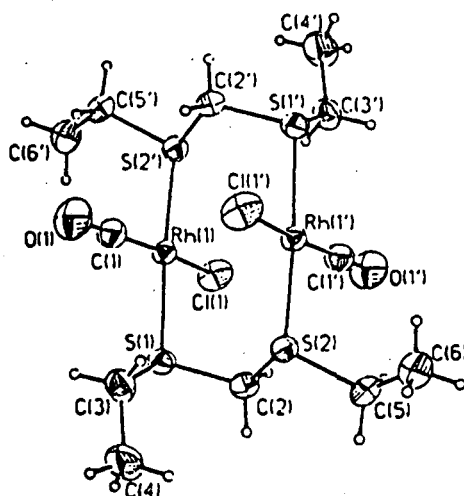


Figura 1.12. Estructura del complex  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{ETM})]_2$

Recentment s'han publicat la síntesi i activitat catalítica en processos d'hidrogenació d'olefines i cetones de compostos amb lligands tiofosfines del tipus  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SR})]^+$  [29b].

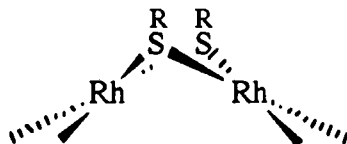
### b) Lligands tiolat pont

Un altre tipus de compostos de rodi amb lligands S-dadors aniònics que ha estat àmpliament investigat el constitueixen els compostos dinuclears de rodi(I) amb lligands tiolat pont (Figura 1.13). Si bé es coneixen nombrosos treballs relatius a aquest tipus de compostos [30-40], el seu interès augmenta a partir de la publicació per Kalck i col. de la utilització dels complexos amb lligands pont tiolat com a catalitzadors d'hydroformilació d'olefines en condicions suaus de pressió i temperatura, 5 atm, 80 °C, amb excel·lents resultats d'activitat i selectivitat [41]. Aquests compostos dinuclears proporcionen millors resultats d'activitat i selectivitat que el compost mononuclear de Wilkinson,  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .



## 1. Introducció

A partir d'aquest moment apareixen a la bibliografia altres treballs relatius a tiolats [42], azolats [43], fluorotiolats [44], aminotiolats [45] pont entre dos àtoms de rodi, així com compostos dinuclears amb pont tiolat-azolats [46] i tiolat-clorur o tiolat-carbonil [47].



**Figura 1.13.** Estructura bàsica dels compostos dinuclears tiolat pont

Des del punt de vista de la catàlisi homogènia un avantatge dels compostos dinuclears amb pont tiolat és la possibilitat de modificar el lligand pont. La major part dels treballs publicats, dirigits a modificar catalitzadors es basen en la variació de lligands fosforats, com ara en les fosfines del catalitzador de Wilkinson, que intervenen com a lligands que es dissocien en una o més etapes del cicle catalític [48]. La funcionalització dels grups tiolats pot donar lloc a millores en algunes propietats del catalitzador i com a mínim proporciona informació respecte a la influència dels grups substituents en el procés catalític. A més ofereix possibilitats de recuperació del catalitzador al final de la reacció [45a].

En base a evidències espectroscòpiques i càlculs teòrics, s'ha proposat un cicle catalític (Figura 1.14) per la reacció d'hydroformilació d'olefines catalitzada per complexos dinuclears de rodi amb pont ditiolat. Com a primera etapa es proposa l'activació de l'hidrogen, donant lloc a un compost Rh(III)-Rh(I), i al llarg del qual es mantindrien les espècies dinuclears [42]. Si bé aquest cicle catalític és només una proposta, és altament interessant perquè implica un efecte cooperatiu entre els dos centres metàl·lics, el que podria justificar els resultats d'activitat i selectivitat aconseguits amb aquests catalitzadors.

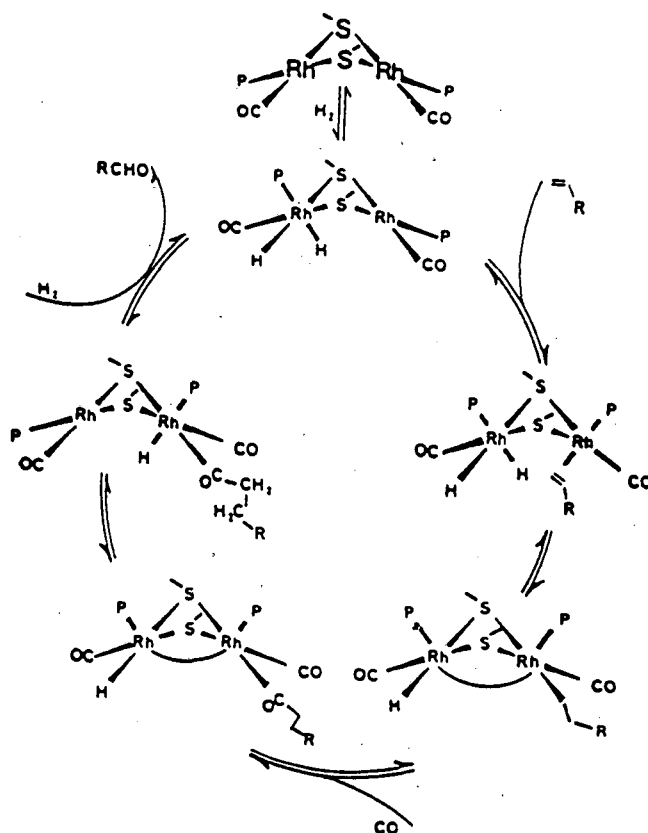


Figura 1.14. Cicle catalític d'hydroformilació proposat per Kalck i col.

Pel que fa a la síntesi i reactivitat d'aquests complexos dinuclears han estat estudiats tres tipus: diolefínics, carbonílics i mixtos carbonil-fosfina.

-Compostos diolefínics, [43-46], de formulació  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$ , (SR = tiolat, azolat, fluorotiolat, aminotiolat) que es preparen a partir del compost dinuclear pont clorur,  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ .

-Compostos carbonílics  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})_2]_2$  [42,44,47], preparats a partir dels anteriors per reacció amb monòxid de carboni, o bé, a partir de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ .

## 1. Introducció

-Els compostos carbonilats reaccionen amb els lligands fosforats  $PR'_3$ , fosfines o fosfites, per donar, en la major part dels casos, els compostos mixtos carbonil-fosfina  $[Rh(\mu-SR)(CO)(PR'_3)]_2$ .

Respecte a la naturalesa de les espècies mixtes carbonil-fosfina, es troben situacions diferents en funció del tipus de lligand pont. Així, els compostos aïllats que s'obtenen quan els grups SR, són alquil o ariltiolat, són *cis*- $[Rh(\mu-SR)(CO)(PR'_3)]_2$ . En canvi, si el lligand és azolat o aminotiolat s'obtenen els corresponents compostos *trans*. En el cas dels lligands pont fluorotiolat la situació és diferent. Quan  $SR = SC_6H_4F$  i  $SCF_3$  s'obtenen els compostos mixtos *cis*- $[Rh(\mu-SR)(CO)(PR'_3)]_2$  ( $R' = Ph$ ), mentre que, en les mateixes condicions, la reacció de  $[Rh(\mu-SC_6HF_4)(CO)_2]_2$  amb trifenilfosfina dona lloc a la formació de l'espècie mononuclear  $[Rh(\mu-SC_6HF_4)(CO)_2(PPh_3)]$  [44c].

La determinació estructural mitjançant difracció de raigs-X d'alguns compostos diolefínics, com per exemple el mostrat a la Figura 1.15, carbonílics i mixtos ha permès la complerta caracterització d'aquestes espècies, mostrant que es tracta de compostos dinuclears en els que cada àtom de rodi té un entorn de coordinació pla-quadrat lleugerament distorsionat. Pot apreciar-se, a més, que els dos plans de coordinació estant plegats formant un angle. A la Taula 1.1 es recullen les distàncies Rh-S, Rh-Rh i els angles ( $\phi$ ) Rh-S-Rh per algunes d'aquestes molècules.

**TAULA 1.1**

Selecció de distàncies (Å) i angles ( $^\circ$ ) de compostos amb lligands tiolat pont

COMPOST	d(Rh-S)	d(Rh-Rh)	$\phi$	Ref
$[Rh(\mu-SC_6HF_4)(COD)]_2$	2.398	2.960	76.1	44d
$[Rh(\mu-SC_6H_4F)(CO)_2]_2$	2.360	3.076	81.3	44c
$[Rh(\mu-S(CH_2)_3N(CH_3)_2)(COD)]_2$	2.343	2.962	78.3	45d
$[Rh_2(\mu-S^tBu)(\mu-pz)(CO)_2(P(OMe)_3)_2]$	2.364	3.477	94.7	46a
<i>cis</i> - $[Rh(\mu-SPh)(CO)(PMe_3)]_2$	2.387	3.061	79.7	36

Els precursors d'hidroformilació basats en aquests compostos es preparen per dissolució dels corresponents mixtos carbonil-fosfina [42,44] o bé "in situ" a partir dels corresponents diolefínics, en presència del lligand fosforat i en condicions d'hidroformilació [44,45].

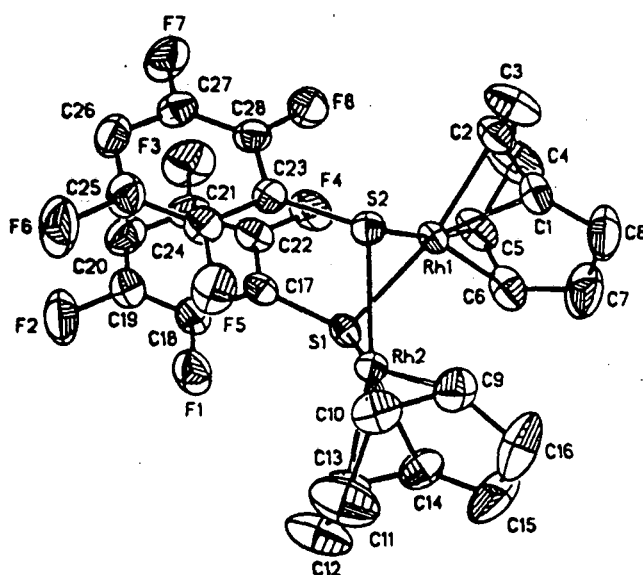


Figura 1.15. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{COD})]_2$

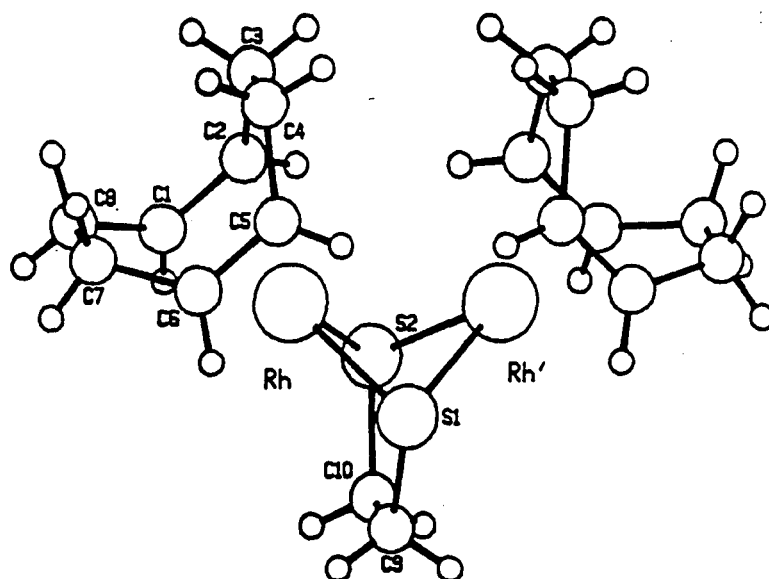
### c) Lligands ditiolat

Pel que fa referència a compostos dinuclears de rodi(I) amb lligand ditiolat, els compostos coneguts són molt escassos, destacant-se en el cas del rodi la preparació del compost dinuclear  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{COD})_2]$ , amb fins comparatius en un treball dedicat a l'estudi de fluxionalitat de complexos dinuclears mitjançant estudis de RMN a temperatura variable [38].

En els nostres laboratoris, s'ha realitzat un treball de síntesi i caracterització de complexos de rodi(I) amb lligand ditiolat, que ha estat publicat recentment [49]. En un primer estudi, es van caracteritzar complexos amb una sèrie de ditiols no quirals senzills i amb diferent nombre de carbonis a la cadena carbonada. Es van aïllar complexos neutres dinuclears de formulació  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-ditiolat})(\text{COD})_2]$  on ditiolat =  $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}-$  ( $n = 2,3$ ).

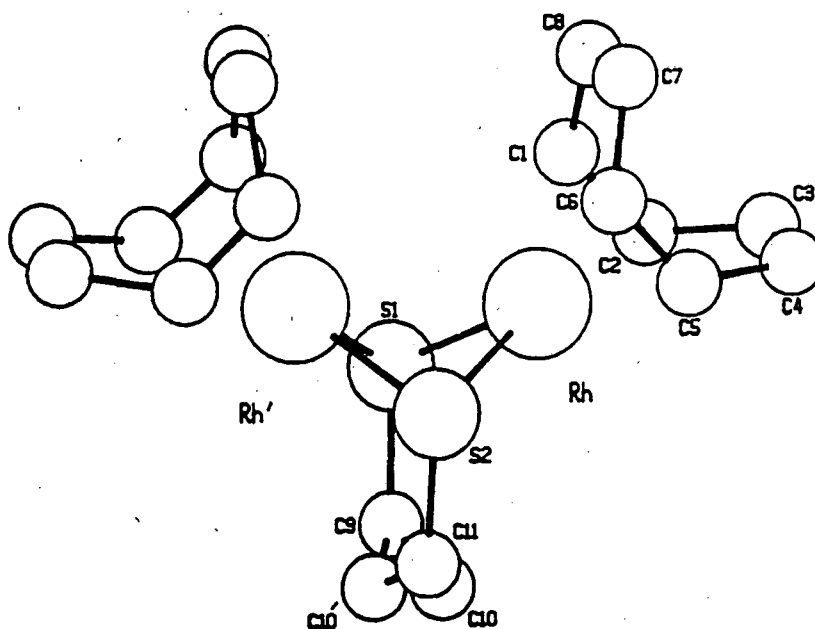
### 1. Introducció

Es va determinar l'estructura cristal·lina de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$  mitjançant difracció de raigs-X d'un monocristall. (Figura 1.16) Aquest consta d'unitats dinuclears discretes on els entorns de coordinació de cadascun dels ions rodi(I) es troben en dos plans en la intersecció dels qual se situen els àtoms de sofre dels lligands ditiolat conformant una estructura plegada. La distància promig Rh-S és de 2.363(1) Å i l'angle promig Rh-S-Rh' és de 74.99 °. La distància entre els ions metàl·lics és de 2.876 Å.



**Figura 1.16.** Estructura cristal·lina del compost  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$

En el cas del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{COD})_2]$  també es va realitzar l'estudi per difracció de raigs-X. (Figura 1.17). Les unitats dinuclears adopten una estructura plegada més oberta que pel complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$  amb un angle promig Rh-S-Rh' de 75.91 ° i una distància Rh...Rh de 2.896 Å. Les distàncies Rh-S són similars a les obtingudes pel complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$ .



**Figura 1.17.** Estructura cristal·lina del compost  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{COD})_2]$

Es coneixien compostos pla-quadrats amb lligand ditiolat quiral de diferents metalls de transició [50-53] i s'han estudiat les reaccions de compostos d'aquests tipus de Co, Ni, Cu, Pd, Pt, amb halurs d'alquil [50,54], trobant-se que la metilació tenia lloc en l'àtom de sofre, la qual cosa va ser utilitzada com a prova indicativa de la naturalesa dianiònica del ditiolat coordinat [54].

Per altra banda, recentment s'han publicat estudis relatius a la preparació i propietats de compostos de Ni(I), en els que el lligand ditiolat actua com a quelat, obtenint-se compostos mononuclears pla-quadrats, del tipus  $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S})_2]^{2-}$ , essent de destacar la determinació estructural mitjançant difracció de raigs-X del compost  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [54,55] (Figura 1.18).

## I. Introducció

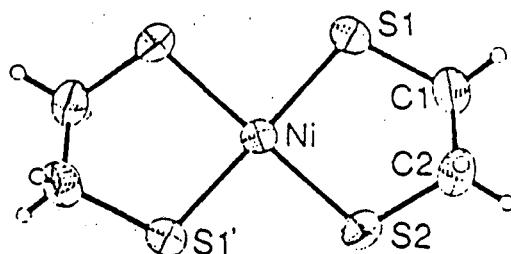


Figura 1.18. Representació ORTEP de l'ió complex  $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$ .

Dins de la química metall-tiolat, un aspecte d'interès en relació amb els compostos de metalls de transició, és l'estudi de compostos polinuclears "clusters". En aquest aspecte, altres treballs descriuen la preparació de compostos polinuclears amb lligands tiolat [57], destacant-se en el que fa referència a lligands ditiolat, els estudis de síntesi, propietats i determinació estructural de les espècies  $[\text{Ni}_3(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_7]^{2-}$ , aïllades com a sals de  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , o  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  [58]. La determinació estructural mitjançant difracció de raigs-X d'aquests compostos homolèptics mostra, en el cas del compost  $[\text{Ni}_3(\text{S}_2\text{-o-xyl})_4]^{2-}$  ( $\text{S}_2\text{-o-xyl} = \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}$ ) (Figura 1.19) a més dels lligands ditiolat actuant com a quelat, quatre àtoms de sofre pont, podent considerar-se el "core"  $\text{Ni}_3\text{S}_8$  com un conjunt d'unitats pla-quadrades  $\text{NiS}_4$  unides per tres arestes, en una disposició *cis* respecte a l'àtom central de níquel.

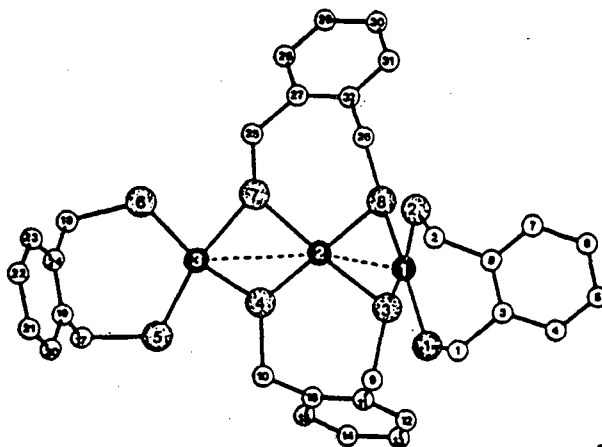


Figura 1.19. Estructura de l'anió  $[\text{Ni}_3(\text{S}_2\text{-o-xyl})_4]^{2-}$ .

En el cas del compost  $[\text{Ni}_6(\text{PDT})_7]^{2-}$ , ( $\text{PDT} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ) l'estructura presenta unitats pla-quadrades  $\text{NiS}_4$  compartint arestes i un ditiolat pont entre dos centres metàl·lics (Figura 1.20).

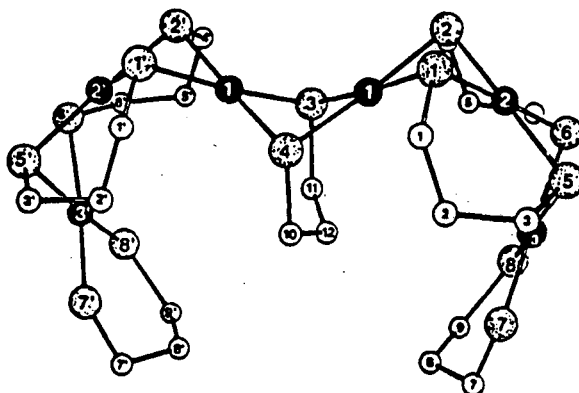


Figura 1.20. Estructura de l'anió  $[\text{Ni}_6(\text{PDT})_7]^{2-}$

Finalment, l'espècie  $[\text{Ni}_3(\text{EDT})_4]^{2-}$  ( $\text{EDT} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ) presenta una disposició lineal dels tres àtoms metàl·lics, amb lligand quelat i àtoms de sofre actuant com a pont (Figura 1.21).

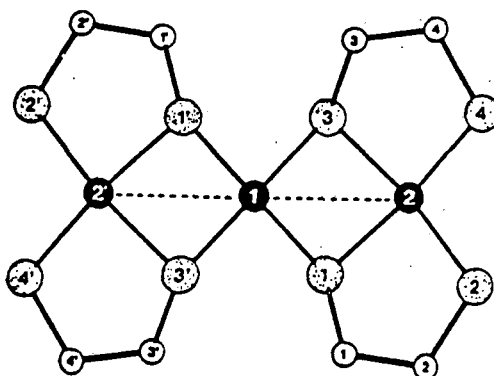


Figura 1.21. Estructura de l'anió  $[\text{Ni}_3(\text{EDT})_4]^{2-}$



## 1. Introducció

Recentment, s'ha publicat un estudi de complexos mononuclears de platí del tipus [(difosfina)Pt(ditiolat)] (Figura 1.22) i s'ha realitzat un estudi de RMN de  $^{31}\text{P}$  [59].

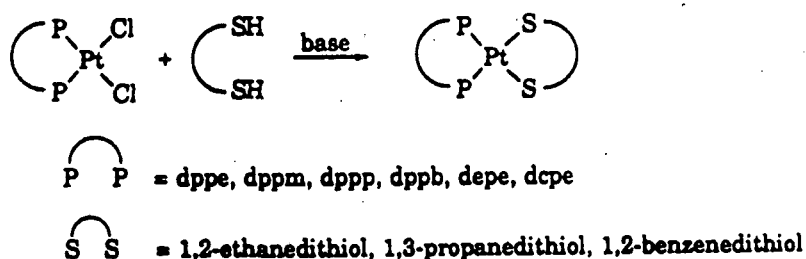


Figura 1.22. Síntesi de complexos mononuclears de Pt(II) amb lligand ditiolat

En el treball que es presenta es va plantejar com un dels objectius, la síntesi i caracterització de compostos dinuclears de rodi(I) amb lligands ditiolat, donat l'interès que, com es justificarà més endavant, oferien com precursors de catalitzador en reccions d'hidroformilació.

### Compostos organometàl·lics de rodi amb lligands N-dadors

En relació amb els compostos neutres de rodi(I) amb lligands N-dadors es coneixen treballs amb lligands del tipus azolat (az): pirazolat, triazolat, benzotriazolat [60-63]. Aquests lligands tenen la capacitat de formar compostos dinuclears de rodi d'elevada estabilitat. Els compostos obtinguts solen ser del tipus  $[\text{Rh}(\text{az})(\text{diolefina})]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{az})(\text{CO})_2]_2$ . Per altra banda, s'han estudiat altres lligands aniònics relacionats, tipus benzoimidazolat, azaindolat, 2-piridonat, 1,8-naftiridin-2-onat, que donen lloc a compostos dinuclears i en ocasions tri i tetranuclears [64].

Pel que fa als compostos catiònics de rodi(I), es coneixen complexos amb lligands MeCN, PhCN, amines, diamines, N-metilimidazol, piridina, isoquinolina, bipyridina, etc, utilitzant les diolefines 1,5-cicloctadiè, 1,5-hexadiè, cicloctatetraè i

biciclo [2,2,1] heptadiè [65]. D'aquests compostos s'ha estudiat la reactivitat amb monòxid de carboni i trifenilfosfina [66].

Per altra banda, els lligands diazirines reaccionen amb complexos de rodi per donar lloc a compostos amb carbè pont, actius en catàlisi. Aquest és el cas de l'aril(metoxi)diazirina que reacciona amb  $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-CO})_2]$  conduint a  $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-C(OMe)Ar})]$  [67].

### **Determinació d'espècies actives.**

Un aspecte important de la catàlisi homogènia és la determinació de les espècies actives. És necessari afegir que, si bé és important, també és difícil d'assolir, doncs les mateixes característiques de la catàlisi fan que les "espècies actives" no siguin fàcils de caracteritzar. En tot cas sí que és interessant buscar evidències experimentals, o informació dels productes de reacció al final de l'experiment catalític. En general, per aproximar-se al cicle catalític és necessari portar a terme estudis cinètics que junt amb la determinació d'estructures d'espècies presents en el cicle, permeten almenys proposar diferents passos de la reacció. En ocasions estudis teòrics han aportat algun ajut en aquesta difícil tasca. És així com s'ha estudiat el mecanisme d'hidrogenació i fins i tot el d'hidrogenació asimètrica, abans mencionat en aquesta introducció.

En el cas dels catalitzadors dinuclears, aquesta problemàtica presenta un particular interès. Des de que el 1983 Ph.Kalck i col., van publicar els resultats d'hidroformilació d'olefines utilitzant complexos dinuclears de rodi(I), els aspectes de la cooperació entre els dos metalls i de la permanència de la dinuclearitat durant el cicle ha estat objecte de debat. S'ha proposat un cicle catalític ja comentat en aquesta introducció, basant-se en evidències espectroscòpiques i en càlculs teòrics [42].

Estudis cinètics, realitzats posteriorment posen en dubte la permanència de les espècies dinuclears al llarg de tot el cicle catalític en el que en algun moment deuen participar espècies mononuclears, procedents de la ruptura del pont tiolat i proposen l'existència d'un cicle simultani amb espècies mononuclears.

## 1. Introducció

Altres aportacions recents sobre aquest problema, basades en l'observació de dissociacions dels complexos dinuclears indiquen també la possible participació d'espècies mononuclears [68].

En un treball relatiu a l'estudi de l'activitat catalítica del precursor  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  (Figura 1.23), portat a terme en els nostres laboratoris, en el que s'ha utilitzat la presència del grup aminotiolat per recuperar el catalitzador al final de la reacció s'ha aïllat l'espècie dinuclear  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]_2$ . Sense que això vulgui dir que l'espècie dinuclear permaneixi al llarg de tot el cicle catalític, sí que és una evidència de la presència d'espècies dinuclears en la reacció [45].

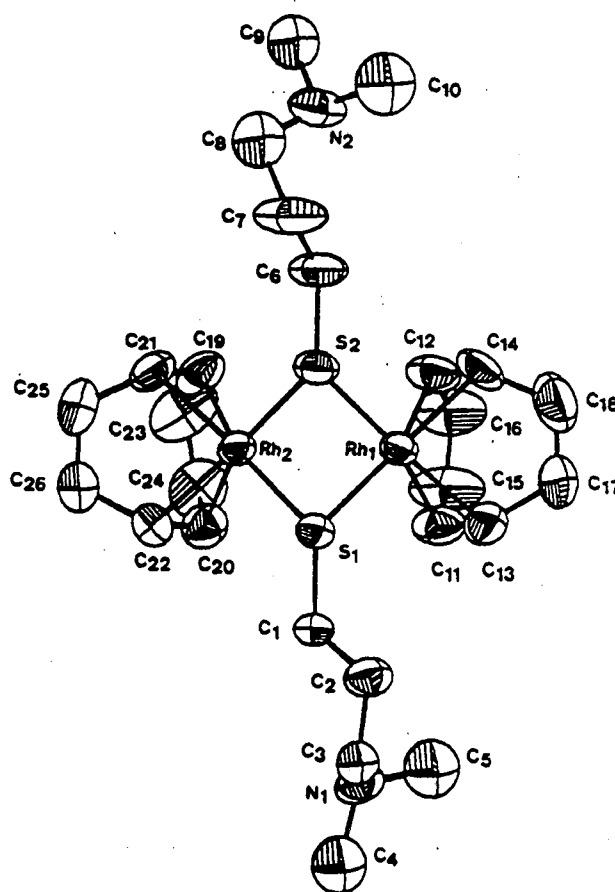


Figura 1.23.

En general, l'estudi de la reactivitat dels precursors de catalitzador amb els lligands fosforats presents en la reacció i amb monòxid de carboni i hidrogen, si bé no determina el cicle catalític, sí que permet tenir informació sobre les espècies presents en la reacció.

Si bé són els estudis cinètics els que poden proporcionar la informació més completa sobre el cicle catalític, un altre camí consisteix en la realització d'experiments de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$  en les condicions de pressió de  $\text{CO}/\text{H}_2$  en que té lloc la reacció.

Donat que a l'estudi ja citat, sobre el precursor de catalitzador  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2 / \text{PPh}_3$ , es van aïllar espècies dinuclears al final de la reacció i es coneix l'estudi de la seva reactivitat davant  $\text{CO}$  i  $\text{PR}_3$ , es va considerar d'interès abordar l'estudi de RMN sota pressió de  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  d'aquest precursor, intentant apropar-se el més possible a les condicions de reacció.

Si bé la realització d'estudis cinètics no és l'objecte d'aquest treball, seria d'interès seleccionar els sistemes més adequats per a la realització futura d'aquest estudi.

## **Objectius**

Els objectius proposats en aquest treball han estat:

- Síntesi i caracterització de nous complexos de rodi(I) amb lligands diaziridina. Estudi de la reactivitat i activitat catalítica en reaccions d'hidrogenació i hidroformilació d'olefines.

- Síntesi i caracterització de compostos organometàl·lics de rodi(I) amb lligands tiolat i tioèter quirals derivats del binaftol.

- Síntesi dels lligands racèmics.

- Síntesi dels lligands enantiomèricament purs.

## 1. Introducció

- Preparació de compostos neutres dinuclears d'estequiometria  $[\text{Rh}_2(\text{ditiolat})(\text{diolefina})_2]$  amb el lligand ditiolat.
- Preparació de compostos catiònics amb lligand ditioèter d'estequiometria  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{ditioèter})]^+$ .
- Estudi de la reactivitat davant monòxid de carboni i lligand fosforat .
- Estudi de l'activitat catalítica dels complexos amb ditiolat i ditioèter com a precursors de catalitzador en reaccions d'hidroformilació enantioselectiva.
  - Estudis previs d'hidroformilació amb lligand racèmic.
  - Hidroformilació d'estirè amb els complexos obtinguts amb lligand ditiolat i ditioèter.
  - Determinació dels excesos enantiomèrics.
- Hidroformilació regioselectiva d'èters, èsters i carbamats al·lílics amb el sistema precursor d'hidroformilació  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2/\text{PR}_3$
- Estudi de les espècies presents en els sistemes d'hidroformilació  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2/\text{PR}_3$  i  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2/\text{PR}_3$  mitjançant experiments de RMN de  $^1\text{H}$  sota pressió  $\text{CO}/\text{H}_2$ .

## **II. DISCUSSIÓ DE RESULTATS**

**II.1. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS  
DIAZIRIDINA**

La química de coordinació de les diaziridines ha estat poc estudiada i fins el moment cap complex amb aquest tipus de lligand ha estat caracteritzat estructuralment.

En aquest treball es porta a terme la preparació de complexos neutres i catiónics de rodi(I) amb lligands diaziridina per estudiar amb posterioritat les seves propietats i reactivitat.

Les diaziridines són compostos amb dos nitrogens en un cicle de tres esglaons i presenten diferents possibilitats de coordinació a un metall:

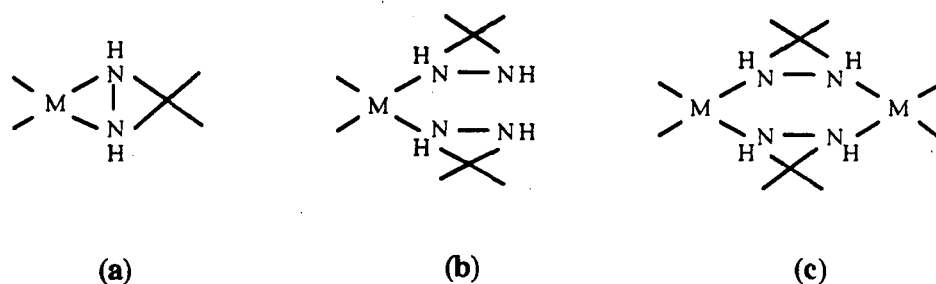


Figura 2.1

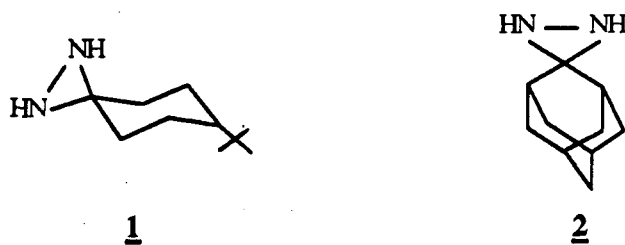
- (a) Coordinació pels dos nitrogens com a lligand quelat, formant un cicle de tres membres.
- (b) Coordinació com a lligand monodentat a través d'un sol àtom de nitrogen.
- (c) Com a lligand pont entre els dos àtoms metàl·lics, coordinant un nitrogen a cada metall.

Es va plantejar utilitzar les següents diaziridines, suficientment estables, per a poder estudiar la formació de complexos de rodi (Figura 2.2)

- |          |  |                          |
|----------|--|--------------------------|
| <u>1</u> | spiro(4-terbutilciclohexil)diaziridina | (Bu <sup>t</sup> CyDARD) |
| <u>2</u> | spiro(adamantil-2)diaziridina          | (AdDARD)                 |



*II. Disc. de Resultats*



**Figura 2.2**

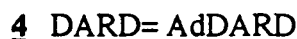
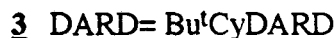
Els lligands Bu<sup>t</sup>CyDARD (1) i AdDARD (2) han estat preparats segons el mètode estàndard per reacció de la cetona amb amoniac líquid i l'àcid hidroxilamin-O-sulfònic [69] (veure apartat III.1.1)

## II.1.1. COMPLEXOS NEUTRES DE RODI (I) AMB DIAZIRIDINES

### II.1.1.1. PREPARACIO DE [RhCl(COD)(DARD)]

Com a producte de partida s'ha utilitzat el compost dímer [Rh( $\mu$ -Cl)(COD)]<sub>2</sub> que es prepara per reacció en etanol a reflux de la sal hidratada RhCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O amb 1,5-ciclooctadiè [70].

L'addició d'una quantitat estequiomètrica de la corresponent diaziridina a una dissolució de [Rh( $\mu$ -Cl)(COD)]<sub>2</sub> en diclorometà dona lloc a la formació de [RhCl(COD)(DARD)] mitjançant el trencament del pont clor.



Esquema 2.1

Els complexos van ser aïllats com a sòlids grocs, relativament estables a l'aire. Els productes finals s'han caracteritzat mitjançant les tècniques: anàlisi elemental, espectroscòpia infraroja, RMN de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C, mesures de conductivitat, MS-FAB i en el cas de 3 per difracció de raigs-X.

Els valors d'anàlisi elemental de C, H, N (Taula 2.1) estan d'acord amb l'estequiometria proposada. Els valors de conductivitat mesurats en acetona confirmen la neutralitat dels complexos [71].

L'estudi infraroig s'ha fet enregistrant els espectres en estat sòlid, utilitzant pastilles de bromur potàssic. Les bandes més característiques es troben a la Taula 2.2.

La presència de COD coordinat és detectada per l'aparició de dues bandes dèbils entorn 1310 i 1330 cm<sup>-1</sup>. Aquestes bandes corresponen a les vibracions

### TAULA 2.1

Anàlisi elemental i mesures de conductivitat dels complexos de rodi(III) amb lligands diaziridina

COMPLEX	Anàlisi elemental (%exp (%teòric))			Conductivitat (S.cm <sup>-2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) en acetona Λ
	C	H	N	
[RhCl(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)]	51.9 (52.1)	7.7 (7.7)	6.6 (6.7)	1.9
[RhCl(COD)(AdDARD)]	52.4 (52.6)	6.9 (6.8)	6.6 (6.8)	0.8
[RhCl(CO) <sub>2</sub> (Bu <sup>t</sup> CyDARD)]	40.0 (39.7)	5.7 (5.5)	7.9 (7.7)	5.2
[RhCl(CO) <sub>2</sub> (AdDARD)]	40.1 (40.2)	4.8 (4.5)	7.9 (7.8)	0.5
[Rh(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)]ClO <sub>4</sub>	45.3 (45.5)	6.3 (5.9)	5.0 (5.8)	110.4
[Rh(COD)(AdDARD)]ClO <sub>4</sub>	45.6 (45.5)	5.8 (5.9)	5.8 (5.9)	110.7
[Rh(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)(PPh <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub>	58.1 (58.3)	6.3 (6.3)	3.9 (3.8)	115.2
[Rh(COD)(AdDARD)(PPh <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub>	58.4 (58.7)	5.8 (5.8)	3.6 (3.8)	113.9

asimètrica i simètrica, respectivament, de flexió en el pla d'enllaç carboni-hidrogen HC=C [72].

Pel que fa al lligand, les bandes significatives són les vibracions de tensió de l'enllaç N-H que apareixen entorn 3200-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Si es comparen les freqüències a les que apareixen en els lligands lliures amb les que s'observen als complexos (Taula 2.2), s'observa una disminució de la freqüència de vibració. La coordinació del lligand a través del nitrogen provoca l'afebliment de l'enllaç N-H que explica el decreixement de la freqüència de vibració.

Els espectres de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  dels complexos mostren senyals que confirmen la presència de COD coordinat ( $\delta = 4.20$  i  $3.88$  ppm corresponents als protons olefínics de **3** i **4** respectivament). Si es comparen els senyals corresponents al lligand lliure i al coordinat, s'observa que hi ha, en general, un desplaçament cap a camps més baixos ( $\delta$  majors) (apartat III.2). La coordinació de les diaziridines per l'àtom de nitrogen provoca en els àtoms d'hidrogen, pròxims al nitrogen, un desapantallament que fa que el senyal surti a camps menors.

L'espectre de masses FAB del complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{AdDARD})]$  (**4**) mostra un ió molecular a  $m/z = 411$  ( $M+1$ ) i un pic a 375 corresponent a la pèrdua d'un ió clorur, indicant la mononuclearitat del complex. Hi ha un pic intens a  $m/z = 360$  que es pot assignar a la pèrdua d'una unitat NH. El pic a  $m/z = 265$  correspondria a la pèrdua d'un clorur i de  $\text{CODH}_2$ , mentre que el fragment  $m/z = 211$  seria  $(\text{Rh}(\text{COD}))$ .

En l'espectre de masses FAB del complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  (**3**) el pic ( $M+1$ ) apareix a  $m/z = 415$  i el corresponent a  $M-\text{Cl}$  a  $m/z = 379$ . Hi ha un pic intens a 364 que s'assigna a la pèrdua de NH i també s'observa el pic de  $(\text{Rh}(\text{COD}))$  a  $m/z = 211$ .

Els pics corresponents a la pèrdua de NH són els més interessants i no s'han trobat precedents bibliogràfics. Pèrdues similars d'unitats (NH) s'han observat pels lligands lliures. Sembla ser que es formen nitrens o complexos amb nitrens en aquestes fragmentacions, però es requereix una investigació més detallada.

**TAULA 2.2**

Freqüències més característiques en espectroscòpia IR, expressades en  $\text{cm}^{-1}$ , dels complexos de rodi(III) amb lligands diaziridina.<sup>a</sup>

COMPLEX	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CO}}^b$	$\nu_{\text{ClO}_4}, \delta_{\text{ClO}_4}$
Bu <sup>t</sup> CyDARD	3197(f), 3184(f)		
AdDARD	3218(f)		
[RhCl(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)]	3203(f), 3168(f)		
[RhCl(COD)(AdDARD)]	3166(f), 3137(e)		
[RhCl(CO) <sub>2</sub> (Bu <sup>t</sup> CyDARD)]	3200(f), 3180(f)	2089(f), 2016(f)	
[RhCl(CO) <sub>2</sub> (AdDARD)]	3210(f), 3200(e)	2089(f), 2014(f)	
[Rh(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)]ClO <sub>4</sub>	3220(m), 3200(m)		1091(f), 625(m)
[Rh(COD)(AdDARD)]ClO <sub>4</sub>	3220(d)		1091(f), 626(m)
[Rh(COD)(Bu <sup>t</sup> CyDARD)(PPH <sub>3</sub> )ClO <sub>4</sub>	3210(d)		1095(f), 626(m)
[Rh(COD)(AdDARD)(PPH <sub>3</sub> )ClO <sub>4</sub>	3210(d)		1094(f), 623(m)

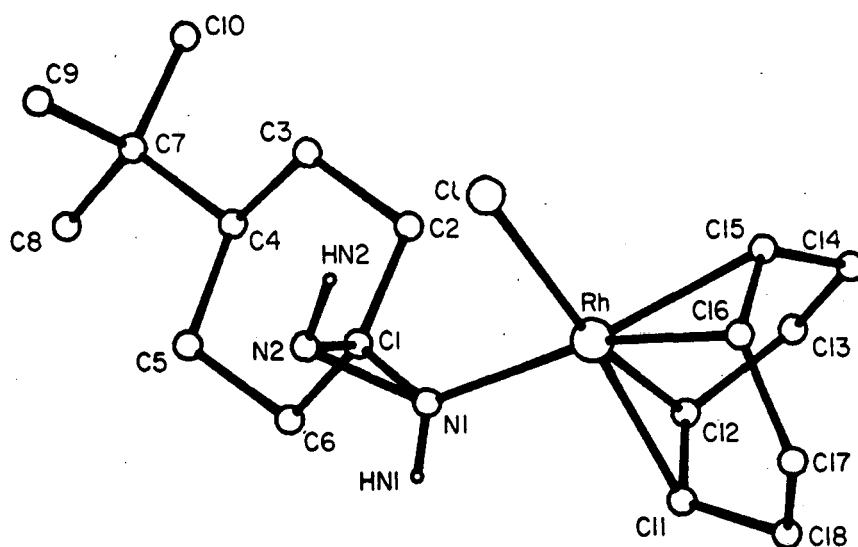
<sup>a</sup> Tots els complexos mostren  $\nu_{\text{CH}}$  en el rang 2280-2290  $\text{cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{CN}}$  en 1110-1225  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Mesurat en dissolució  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

f= forta, m= mitja, e= espatlla, d= dèbil

### Estructura de Raigs-X de [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)]

Ha estat possible realitzar l'estudi per difracció de raigs-X d'un monocristall del complex [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] (**3**) obtingut per lenta difusió d'èter sobre una dissolució de **3** en diclorometà. L'estructura cristal·lina obtinguda es representa a les Figures 2.3 i 2.4. És de destacar que es tracta del primer estudi estructural d'un complex amb lligand diaziridina. Fins ara només s'havien aïllat cristalls de complexos amb lligands diazirina [73] i alguns amb lligands azirina [74].



**Figura 2.3.** Estructura Raigs-X del complex [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)]

L'estructura de **3** posa de manifest que es tracta d'un compost neutre de rodi(I), mononuclear. A la Taula 2.3 es recull una selecció de les distàncies d'enllaç i angles de la molècula.

L'àtom de rodi es troba en un entorn pla-quadrat lleugerament distorsionat, coordinat als dobles enllaços C=C del ciclooctadiè, al clorur i a un dels àtoms de nitrogen de la diaziridina. L'anell ciclohexil adopta una geometria aproximada de cadira amb el grup terbutil i el nitrogen coordinat en posició equatorial. Els àtoms

## II. Disc. de Resultats

d'hidrogen units als nitrogens del grup diaziridina es troben en *trans*, tal com s'esperava.

### TAULA 2.3

Selecció de distàncies intramoleculares (Å) i angles (°) del complex [RhCl(Bu<sup>t</sup>CyDARD)(COD)] amb les desviacions estàndard estimades entre parèntesis.

#### Enllaços

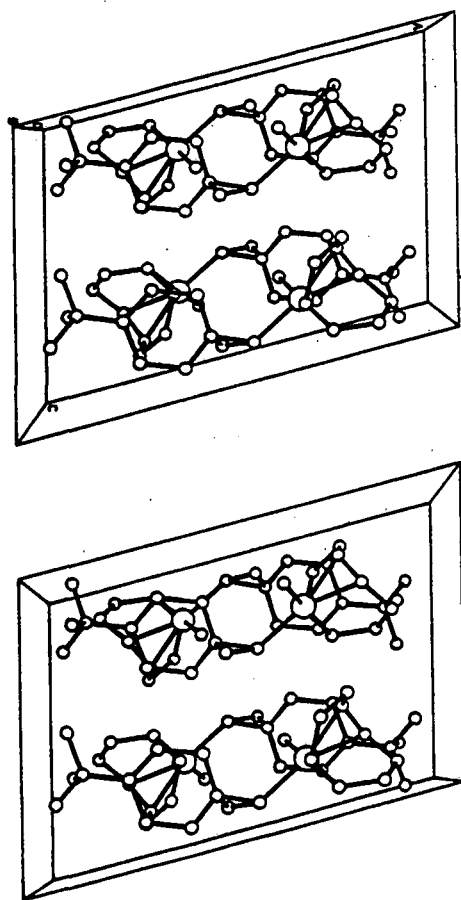
Rh-Cl	2.376(1)	Rh-N1	2.107(4)
Rh-C11	2.109(6)	Rh-Cl2	2.101(5)
Rh-C15	2.136(7)	Rh-Cl6	2.104(6)
Rh-M1	1.988	Rh-M2	2.000
N1-N2	1.508(6)	N1-C1	1.442(6)
N2-C1	1.454(7)		

#### Angles

M1-Rh-M2	88.3	M1-Rh-Cl	178.2
M1-Rh-N1	90.1	M2-Rh-Cl	91.2
M2-Rh-N1	176.4	Cl-Rh-N1	90.5(1)
Rh-N1-N2	124.1(3)	Rh-N1-C1	126.9(3)
N1-N2-C1	58.2(3)	N2-N1-C1	59.0(3)
N1-C1-N2	68.8(3)		

M1 i M2 representen el punt mig entre C11-C12 i C15-C16 respectivament.

Hi ha poques dades sobre estructures de diaziridines no coordinades i la majoria d'elles estan molt substituïdes (Figura 2.5). Si es comparen els paràmetres estructurals de l'anell diaziridina **5** [75] (N-N= 1.506, N<sup>1</sup>-C= 1.505, N<sup>2</sup>-C= 1.458 Å) amb els del lligand del complex **3** (N-N= 1.508, N<sup>1</sup>-C= 1.442, N<sup>2</sup>-C= 1.454 Å), s'observen poques diferències.



**Figura 2.4.** Diagrama d'empaquetament del complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^1\text{CyDARD})]$

L'estructura de **6** [76] és relativament similar malgrat que les distàncies d'enllaç siguin més llargues ( $\text{N-N} = 1.580$ ,  $\text{N}^1\text{-C} = 1.570$ ,  $\text{N}^2\text{-C} = 1.580$  Å).

Les dades de difracció electrònica de **7** indiquen unes distàncies d'enllaç més curtes ( $\text{N-N} = 1.468$ ,  $\text{C-N} = 1.479$  Å) [77]. Per altra banda es podrien comparar els enllaços NH de **3** amb l'estructura del catió **8** [78].

A la bibliografia es troba l'estructura de  $\text{trans-}[\text{Rh}_2(\text{az})_4]\text{I}$  (az= aziridina) [79]. Els autors comenten que les distàncies d'enllaç ( $\text{C-N} = 1.47$ , (4)  $\text{C-C} = 1.36$  (5) Å) són significativament diferents de les que es troben al lligand lliure. La distància rodi-nitrogen és més curta ( $1.99$  (2) Å) que al complex **3**, però pot ser degut a la diferència de l'estat d'oxidació entre els dos complexos. També s'ha estudiat recentment l'estructura del complex  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{az})_4]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot \text{LiBr}$  [80]. L'enllaç



II. Disc. de Resultats

C-C en el lligand al complex és més curt que en el lligand lliure tal com succeeix al derivat de Rh(III)

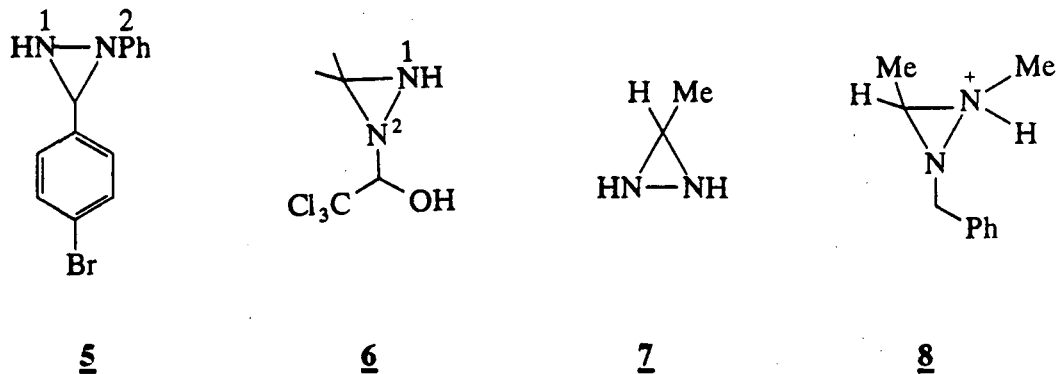


Figura 2.5

**II.1.1.2. PREPARACIO DE [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DARD)]**

El bombolleig de monòxid de carboni a través de dissolucions en diclormetà dels complexos 3 i 4 a temperatura ambient provoca el desplaçament del lligand 1,5-ciclooctadiè amb la formació del corresponents complexos dicarbonilats 9 i 10.



9 DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

10 DARD= AdDARD

Esquema 2.2

Els complexos van ser aïllats com a sòlids grocs a l'addicionar èter etílic.

Les anàlisis elementals (Taula 2.1) concorden satisfactòriament amb l'estequiometria proposada. El percentatge de nitrogen confirma la presència del lligand diaziridina en la mateixa proporció estequiomètrica que en els compostos diolefínics.

Els valors de conductivitat (Taula 2.1), mesurats en dissolució d'acetona, estan d'acord amb la neutralitat dels complexos [71].

L'espectroscòpia IR (Taula 2.2) dels complexos **9** i **10** en estat sòlid (KBr) i en solució de  $\text{CHCl}_3$  mostren dues bandes fortes de tensió  $\nu_{\text{CO}}$  en la regió 2100-2000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2.6), característiques de complexos mononuclears *cis*-dicarbonil [81].

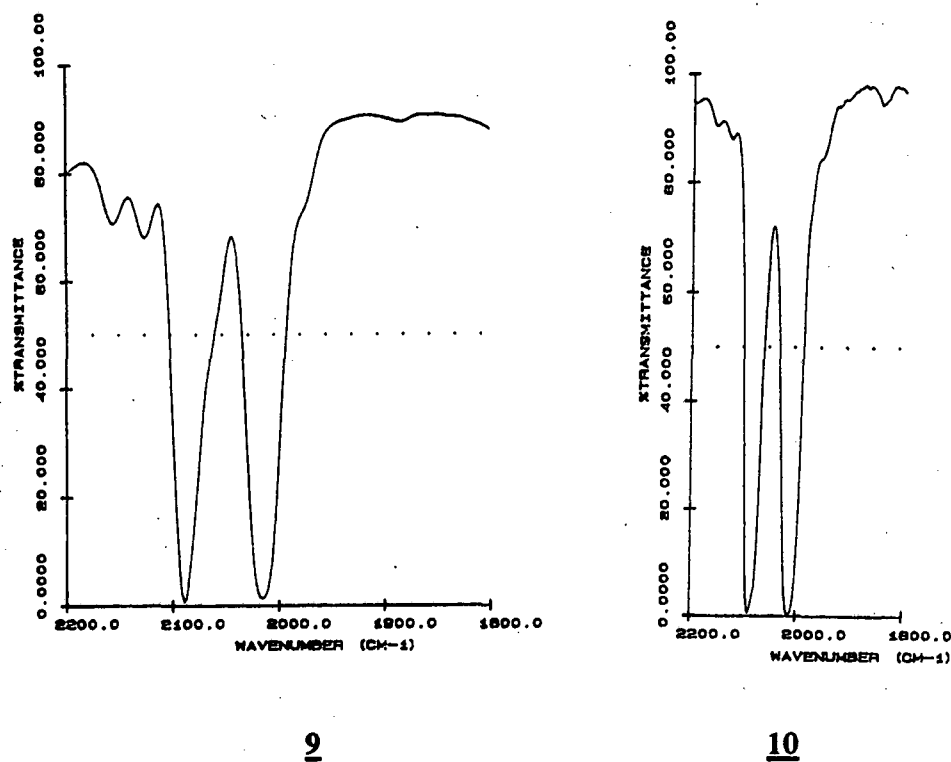


Figura 2.6. Espectres IR en dissolució de  $\text{CHCl}_3$  dels complexos  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  (**9**) i  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{AdDARD})]$  (**10**)

### II.1.1.3. REACTIVITAT DAVANT $\text{PPh}_3$

La reacció de  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{DARD})]$  amb trifenilfosfina dóna lloc a la formació de  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$  amb el desplaçament de la diaziridina.

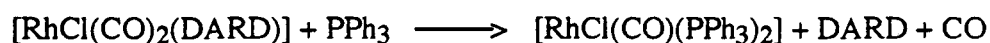
## II. Disc. de Resultats



### Esquema 2.3

L'obtenció de  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$  ha estat confirmada per anàlisi elemental i fonamentalment per la desaparició de les bandes característiques del lligand diaziridina ( $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ) a l'espectre infraroig en estat sòlid. En el mateix espectre s'observen també les bandes entorn  $490\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  que constaten la presència de trifenílfosfina, així com dues bandes febles entorn  $1300\text{ cm}^{-1}$  pròpies de l'1,5-ciclooctadiè. El complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$  ha estat prèviament descrit a la bibliografia i s'obté per reacció de  $\text{PPh}_3$  amb el compost dímer  $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$  [82].

L'addició de trifenílfosfina sobre una dissolució en diclorometà del complex carbonilat  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{DARD})]$  produeix el desplaçament de la diaziridina i de una molècula de CO, obtenint-se el compost  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , prèviament descrit a la bibliografia [83].



### Esquema 2.4

El complex  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ha estat caracteritzat per anàlisi elemental i per infraroig. S'observa com en el cas anterior, la desaparició de les bandes característiques de la diaziridina i l'aparició de les bandes pròpies de la trifenílfosfina. Per altra part, les dues bandes de CO que presentaven els complexos de partida, **9** i **10**, es converteixen en una sola banda,  $1966\text{ cm}^{-1}$  (f), d'acord amb la presència d'un sol CO coordinat.

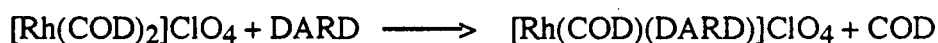
## II.1.2. COMPLEXOS CATIONICS DE RODI(I) AMB DIAZIRIDINES

### II.1.2.1. PREPARACIO DE $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$

Es ben conegut que una ruta per a preparar compostos catiònics de rodi amb lligands del grup 15, és l'addició de lligand L al complex  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$ . Aquest és un bon compost de partida, estable a l'aire i generalment una de les molècules de COD és desplaçada pels lligands, per donar lloc al complex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+$  [81]

Com a producte de partida s'ha emprat el compost catiònic  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  que s'obté a partir del corresponent dímer  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ , dissolt en diclorometà, per reacció amb  $\text{AgClO}_4$  i 1,5-ciclooctadiè, en agitació i absència de llum. El precipitat de  $\text{AgCl}$  format se separa per filtració i s'aïlla de la dissolució per addició d'èter dietílic fred [84].

Els complexos catiònics  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$  s'han preparat per reacció de  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  amb la diaziridina en diclorometà.



11 DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

12 DARD= AdDARD

#### Esquema 2.5

Els complexos s'han aïllat com a sòlids grossos, inestables a l'aire, per la qual cosa s'han conservat sota atmòsfera inert.

Els productes finals s'han caracteritzat mitjançant les tècniques habituals d'anàlisi elemental, espectroscòpia infraroja, RMN  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  i FAB.

Els valors d'anàlisi elemental (Taula 2.1) estan d'acord amb l'estequiometria proposada. Les dades de conductivitat en solució d'acetona (Taula 2.1) confirmen la

## II. Disc. de Resultats

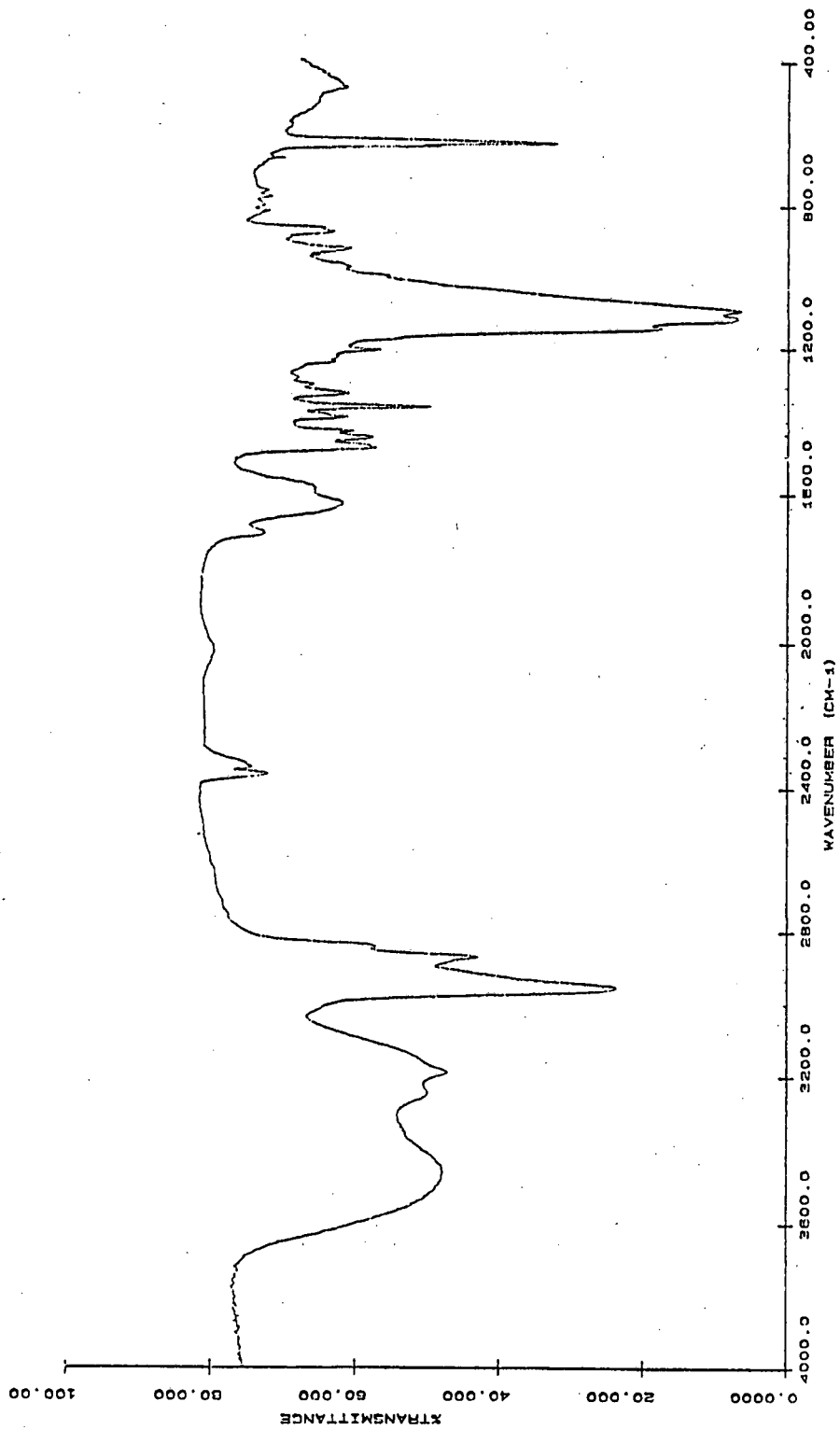
caracterització dels complexos com a electrolits 1:1 [71]. Per altre banda, els espectres de masses FAB indiquen la mononuclearitat del complexos **11** i **12**.

L'estudi infraroig (Figura 2.7) s'ha fet enregistrant els espectres en estat sòlid en pastilles de bromur potàssic. Les bandes més característiques es troben a la Taula 2.2.

La presència de complexos catiónics, on el paper de l'ió  $\text{ClO}_4^-$  és el de compensar la carga i no coordinar-se al metall, es dedueix per l'aparició de dues bandes no desdoblades a l'entorn de 1100 i de 620  $\text{cm}^{-1}$ . L'ió  $\text{ClO}_4^-$ , d'estructura tetraèdrica, té quatre modes normals de vibració de l'enllaç Cl-O dels quals només dos són actius a la zona d'infraroig: la vibració de tensió asimètrica que apareix a 1100  $\text{cm}^{-1}$  i la de deformació asimètrica entorn a 620  $\text{cm}^{-1}$ . Si l'ió  $\text{ClO}_4^-$  estés coordinat al metall per un oxigen o dos, el conseqüent allargament dels enllaços Cl-O adjacents provocaria un canvi de simetria de  $T_d$  a  $C_{3v}$  i  $C_{2v}$  que comportaria el desdoblament en dues o més bandes d'aquests dos senyals [85].

La presència de COD coordinat és detectada per l'aparició de dues bandes dèbils entorn 1310 i 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Pel que fa al lligand, s'observen les bandes de vibració de tensió NH entorn 3200-3100  $\text{cm}^{-1}$ .

L'estructura del compost  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  (**3**) mostra que l'àtom de rodi està coordinat a un sol dels nitrogens de la diaziridina. En canvi, en les espècies catióniques, en les quals s'ha comprovat que l'ió perclorat no està coordinat, és necessari postular que els dos nitrogens estan enllaçats al rodi. Això implicaria un canvi en la geometria *trans* més estable observada als hidrogens units als nitrogens de les diaziridines per una estructura *cis* més tensionada. Pel moment, no s'han descrit complexos amb lligands diaziridina que tinguin als dos àtoms de nitrogen coordinats al mateix centre metàl·lic, però no hi ha cap més alternativa en aquest cas. La baixa estabilitat observada en els complexos podria reflectir el fet de que aquesta geometria no és energèticament favorable.



**Figura 2.7.** Espectre IR del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]\text{ClO}_4$  (II)

## II. Disc. de Resultats

Com a via alternativa de síntesi dels complexos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$  s'ha considerat d'interès estudiar la reacció dels complexos  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{DARD})]$  amb  $\text{AgClO}_4$ . Malgrat tot, s'han obtingut els compostos de partida, sense tenir lloc reacció.

### III.1.2.2. REACTIVITAT DAVANT CO I $\text{PPh}_3$

El bombolleig de monòxid de carboni a través de dissolucions en diclorometà de **11** i **12** dona espècies que mostren uns espectres infrarojos (Figura 2.8) en dissolució característics de complexos *cis*-dicarbonil ( $2090$  (f),  $2015$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ ) però són massa inestables per ésser aïllats.



**13** DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

**14** DARD= AdDARD

Esquema 2.6

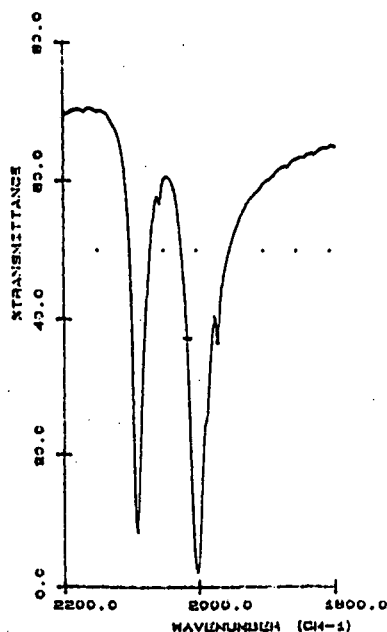
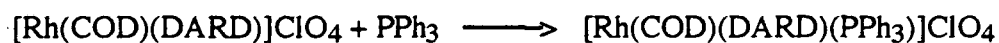


Figura 2.8. Espectre IR en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]\text{ClO}_4$  (**13**)

La reacció de **11** i **12** amb trifenilfosfina condueix a espècies del tipus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$



**15** DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

**16** DARD= AdDARD

### Esquema 2.7

Les tècniques habituals de caracterització (Taules 2.1 i 2.2) estarien d'acord amb l'estequiometria proposada, però ni l'espectroscopia IR ni RMN <sup>1</sup>H permeten distingir entre un complex pla-quadrat i una geometria piramidal, on el lligand diaziridina estaria coordinat de forma bidentada.

D'acord amb l'estudi de raigs-X realitzat pel complex  $[\text{RhCl}(\text{Bu}^t\text{CyDARD})(\text{COD})]$  (**3**) seria lògic proposar un complex plaquadrat on la trifenilfosfina ocupés una de les posicions de coordinació i la diaziridina estés coordinada només per un dels dos nitrogens.

Pel moment, no ha estat possible aïllar cristalls dels complexos catiònics per fer estudis de difracció de raigs-X que permetrien conèixer la geometria dels compostos, especialment el tipus de coordinació del lligand diaziridina.



### II.1.3. ACTIVITAT CATALITICA DE COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS DIAZIRIDINA

#### II.1.3.1. HIDROGENACIO DE 1-HEXE

La reacció d'hidrogenació consisteix en l'addició d'hidrogen a un sistema insaturat, en presència d'un catalitzador:



Esquema 2.8

La hidrogenació catalítica d'olefines és una reacció clàssica en química orgànica. La investigació sobre aquesta reacció es centra avui en dia en la hidrogenació estereo i enantioselectiva [86]. És interessant desenvolupar catalitzadors que tinguin una elevada activitat en hidrogenació, mentre que la seva activitat isomeritzant sigui mínima.

Els treballs d'investigació sobre aquests processos s'orienten bàsicament a la recerca de catalitzadors fàcilment accessibles, capaços d'actuar en condicions suaus de pressió i temperatura i amb un elevat grau d'activitat i de selectivitat. La majoria de treballs publicats fan referència a organocomplexos de rodi(I) neutres; si bé han aparegut alguns treballs també amb complexos catiónics tipus  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+$  (L=P-dador), els quals són bons catalitzadors en hidrogenació d'olefines, acetilens i cetones [87-89].

Així mateix, s'han realitzat estudis d'activitat catalítica de complexos de Rh(I) amb lligands N-dadors [26,90]. Fins el moment, s'ha trobat que els complexos de rodi(I) del tipus  $[\text{Rh}(\text{diè})\text{L}_2]^+$  on L és un lligand nitrogenat, poden catalitzar reaccions d'hidrogenació, transferència d'hidrogen i hidroformilació sota condicions relativament suaus [66b,91]. Es va considerar d'interès estudiar la possible activitat catalítica d'aquests complexos sense que s'arribessin a obtenir bons resultats tal com es mostra a continuació.

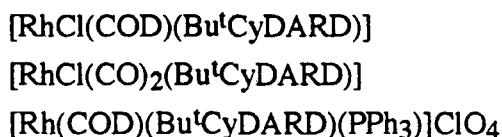
## II. Disc. de Resultats

En aquest apartat s'ha procedit a estudiar l'activitat catalítica en la hidrogenació de 1-hexè de complexos neutres i catiònics de rodi(I) amb lligand diaziridina:



Esquema 2.9

S'han assajat els sistemes precursors següents:



Les condicions de reacció en tots el casos van ser de pressió atmosfèrica i temperatura ambient. La relació molar catalitzador/substrat ha estat de 1:100. El seguiment del procés es va portar a terme per anàlisis successives de la dissolució per cromatografia de gasos. Els resultats obtinguts es troben a la Taula 2.4.

TAULA 2.4

Activitat catalítica en hidrogenació de 1-hexè

PRECURSOR	t (min)	% hexà
$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$	1340	16.4
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$	280	1.1
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$	175	7.5

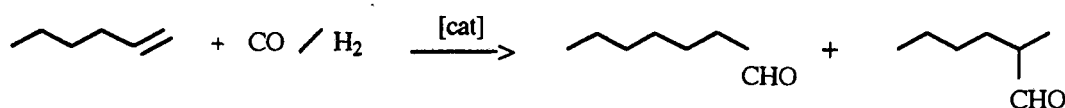
Dissolvent: Etanol, Substrat / Precursor : 100 / 1

Les dissolucions en etanol dels sistemes estudiats van mostrar una baixa activitat en la hidrogenació de 1-hexè en les condicions concretes de reacció,

encara que no es va observar isomerització a 2-hexè. Quan s'utilitza el complex neutre  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  s'obté un 16.4% de conversió en hexà en 1340 min. En el cas dels complexos catiónics, s'arriba en 175 min. a un 7.5% d'hexà quan s'ha emprat el precursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ . Aquests resultats indiquen que aquests precursors són molt poc actius en hidrogenació de 1-hexè en aquestes condicions.

### II.1.3.2. HIDROFORMILACIO DE 1-HEXE

Les olefines terminals s'hidroformilen per reacció amb monòxid de carboni i hidrogen, en presència d'un catalitzador per donar els aldehids lineal (n) i ramificat (iso):

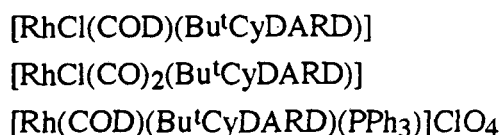


Esquema 2.10

La majoria dels processos que es porten a terme industrialment fan servir una pressió de l'ordre de 50 atmòsferes. La recerca s'ha dirigit a desenvolupar sistemes catalítics que permetin treballar a pressions més baixes per tal de disminuir el consum d'energia i augmentar la selectivitat, aspecte important quan es tracta de la hidroformilació de substrats orgànics funcionalitzats.

Per a treballar a pressions superiors a la atmosfèrica, s'han utilitzat instal·lacions de gasos i reactors específicament dissenyats amb aquesta finalitat. La descripció de les instal·lacions es troba a l'apartat III.1.2.

S'han estudiat els sistemes de rodi(I) amb lligands diaziridina com a precursors de catalitzadors en hidroformilació de 1-hexè:



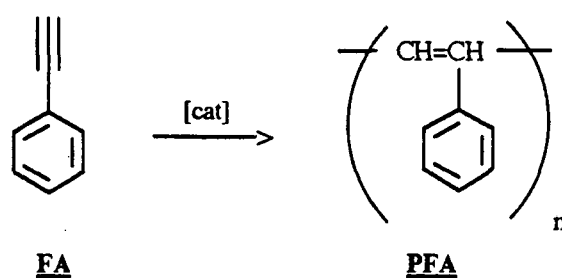
## II. Disc. de Resultats

Els resultats obtinguts en la hidroformilació de 1-hexè amb aquests sistemes precursors a 5 atm i 80 °C, CO/H<sub>2</sub> = 1/1 reflecteixen una baixa activitat en aquestes condicions. Només quan es va utilitzar [Rh(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)]ClO<sub>4</sub> / PPh<sub>3</sub> es va obtenir un resultat significatiu. Després de 330 minuts es va trobar un 26% de conversió en aldehids amb una relació lineal/ramificat de 1.7/1.

### II.1.3.3. POLIMERITZACIO DE FENILACETILE

A la bibliografia es recull que complexos del tipus [Rh(COD)Cl(L)] on L= 1,8-diazabicycle[5.4.0]undec-7-è; 1,8-diazabicycle[4.3.0]-non-5-è, han resultat actius en la catàlisi de la polimerització de fenilacetilè (FA) per produir polifenilacetilè (PFA). Els pesos moleculars dels polímers obtinguts han estat entorn 130000 [92].

En el marc d'una col.laboració amb el grup de Química Inorgànica de la Universitat de Paderborn, ha estat possible assajar l'activitat catalítica del complex [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] en la reacció de polimerització de fenilacetilè.



Esquema 2.11

Es va realitzar un estudi de la influència del dissolvent en la conversió i pes molecular del polifenilacetilè obtingut. Es van estudiar els dissolvents 1,4-dioxà, etanol i diclormetà conclouent que els pesos moleculars majors s'obtenen quan el disolvent és 1,4-dioxà. El pes molecular del PFA obtingut es va determinar per GPC (poliestirè estàndard).

Per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (Figures 2.9 i 2.10) i per comparació amb les dades de la bibliografia [93] es va determinar que el PFA resultant tenia una microestructura *cis* transoidal. Es de destacar l'alta estereoregularitat del polímer obtingut.

En l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  el senyal a 5.84 ppm s'atribueix als àtoms d'hidrogen de la cadena polimèrica i els senyals a 6.63, 6.64 i 6.95 ppm als protons de l'anell fenílic. L'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostra senyals a 142.81 i 139.32 ppm que s'assignen als carbonis quaternaris de la cadena i de l'anell de benzè. El senyal a 131.71 ppm s'atribueix a l'àtom vinílic que soporta l'hidrogen de la cadena principal. Els senyals dels àtoms de carboni de l'anell de benzè apareixen a 127.67 i 127.49 ppm (orto i meta) i a 126.59 ppm (para).

D'acord amb la bibliografia [93], els espectres de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  ben resolts amb pics fins, són característics de polímers estereoregulars. Pel contrari, quan es perd l'estereoregularitat, per diferents tractaments experimentals, els senyals de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  mostren senyals amples.

Els resultats de conversió en polifenilacetilè i el pes molecular del polímer obtingut en cada cas es recullen a la Taula 2.5. Pel dissolvent diclorometà es va realitzar la representació gràfica del transcurs de la reacció [FA]/temps (Figura 2.11)

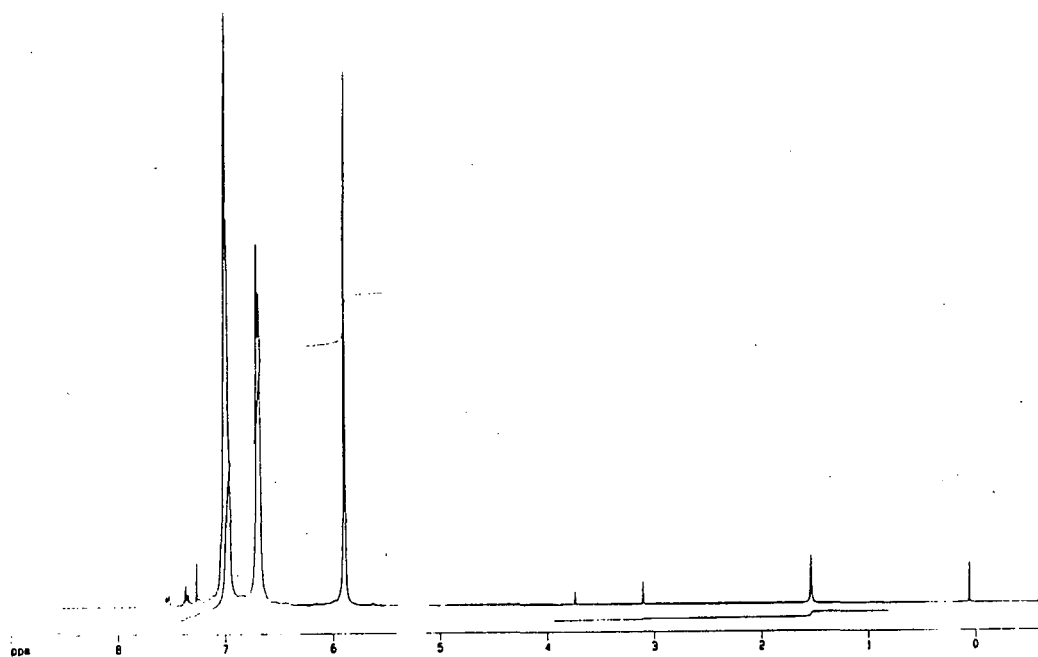
**TAULA 2.5**

Polimerització de fenilacetilè utilitzant el precursor de catalitzador  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$

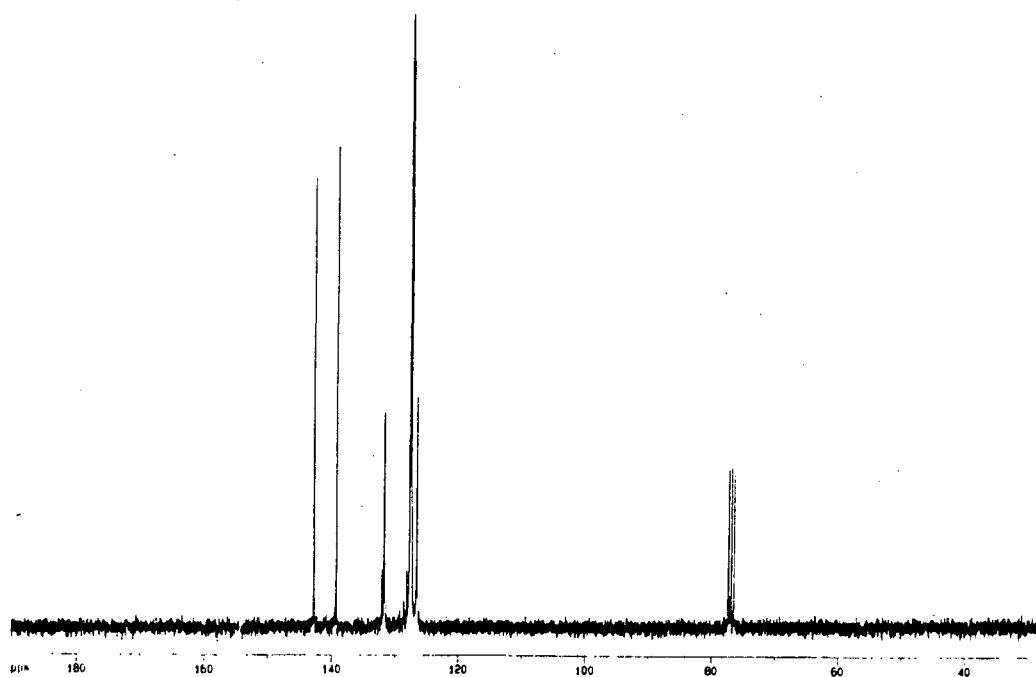
DISSOLVENT	TEMPS (h)	TON. ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	%C (PFA)	Pes mol. PFA
1,4-dioxà	4	50	12	288708
etanol	1	73	45	174087
diclorometà	4	76	100	94732

<sup>a</sup> TON = turn over number

*II. Disc. de Resultats*



**Figura 2.9.** Espectre RMN <sup>1</sup>H del polifenilacetilè



**Figura 2.10.** Espectre RMN <sup>13</sup>C del polifenilacetilè

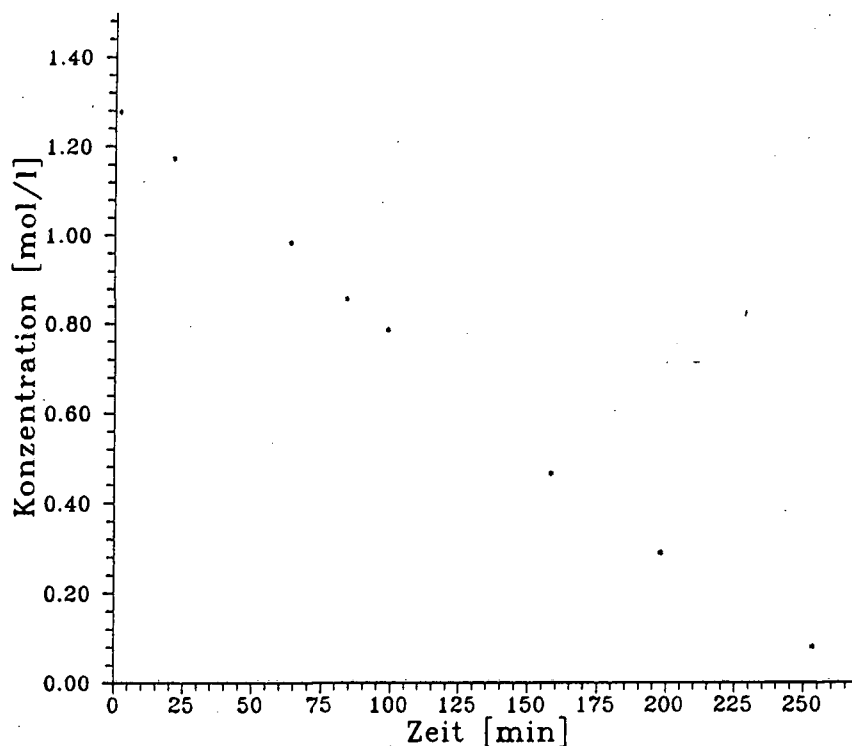


Figura 2.11. Representació [FA]/temps

Es pot concloure que el complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  mostra activitat catalítica en la polimerització del fenilacetilè i que es tracta d'un catalitzador selectiu, ja que només es produeix polifenilacetilè *cis-transoidal*.

**II.2. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB LLIGANDS  
DITIOLAT I DITIOETER**



Com ja s'ha comentat a la Introducció, en catàlisi homogènia presenta un especial interès la catàlisi enantioselectiva on la inducció quiral prové normalment del lligand unit al metall de transició de l'espècie catalíticament activa. El procés de catàlisi asimètrica més estudiat en els darrers anys ha estat la hidrogenació asimètrica, obtenint-se en general, conversions totals, i en alguns casos, rendiments òptics excel·lents. Són de destacar els rendiments aconseguits amb difosfines quirals tals com la DIOP [94,95] i més recentment amb la difosfina atropoisomèrica BINAP [96] que condueix en molts casos a productes d'elevada puresa òptica.

L'ús de derivats sofre-dadors quirals com a lligands en catàlisi enantioselectiva promoguda per complexos de metalls de transició és un camp d'investigació en gran part inexplorat. A la bibliografia, hi ha pocs exemples on els compostos amb sofre hagin estat utilitzats com a lligands per catalitzadors amb metalls de transició. Aquests són, però, suficients per demostrar que el sofre pot coordinar ions de metalls de transició i que aquesta coordinació, en ocasions millora l'activitat catalítica. Aquest és el cas dels complexos de rodi(I) amb ponts tiolat, els quals són actius catalitzadors en la hidroformilació d'alquens [42].

Els lligands aniònics tiolat  $RS^-$  tenen dos parells d'electrons disponibles en l'àtom de sofre que els hi confereixen la situació adequada per formar enllaços pont M-S-M que condueixin a la formació de complexos dinuclears. En base a l'activitat catalítica dels complexos dinuclears amb lligands tiolat pont, es va considerar d'interès modificar el pont amb l'objectiu de buscar inducció quiral. Per això s'ha incidit en dos aspectes que poden influir en l'enantioselectivitat: la rigidesa de l'estructura i la introducció d'un centre quiral.

Es va pensar que la utilització del ditiolat pont, format a partir de la unió dels àtoms de sofre mitjançant una cadena carbonada, donaria una rigidesa major. Tal com s'observa a la Figura 2.12, la rotació és permesa en els lligands tiolat pont (A) però està impedita en els ditiolats (B).

## II. Disc. de Resultats

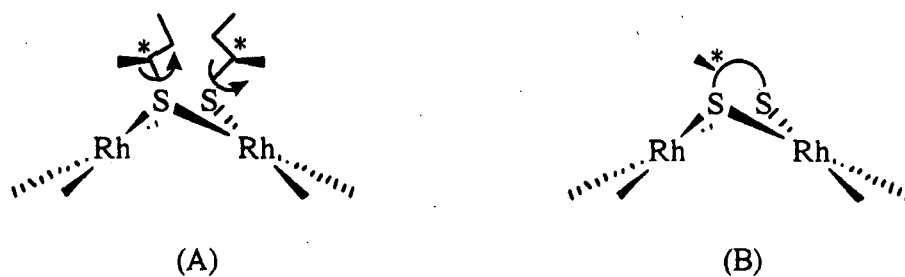


Figura 2.12

Recentment, en el nostre laboratori s'ha portat a terme l'estudi de complexos neutres amb lligands ditiolat senzills, amb diferent nombre de carbonis a la cadena carbonada: 1,2-etaditiol, 1,3-propaditiol i 1,4-butaditiol [49], les estructures dels quals han estat comentades a la Introducció.

La presència d'un eix de simetria  $C_2$  en el lligand quiral redueix el nombre de possibles estats de transició diastereoisomèrics competius, afavorint el control estereoquímic. Entre els lligands amb simetria  $C_2$  és de destacar la DIOP, introduïda pel grup de Kagan i col. [95a,b], no només perquè ha estat històricament el primer lligand d'aquest tipus sino perquè ha representat el primer procés catalític d'inducció asimètrica que ha conduït a altes enantioselectivitats.

Prenent com a model de lligand quiral la (-)-DIOP (**17**) s'ha sintetitzat, en el nostre grup de recerca, el corresponent lligand ditiolat (-)-DIOSH<sub>2</sub> (**18**) (Figura 2.13) i s'ha estudiat la síntesi, reactivitat i catàlisi en hidroformilació d'olefines dels corresponents complexos dinuclears de rodi(I) [49].

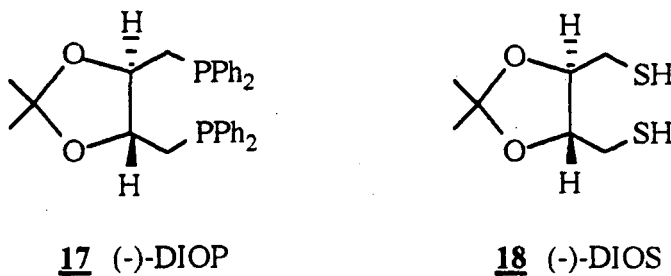


Figura 2.13

Paral·lelament, era conegut que els catalitzadors  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{BINAP})]$  i  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BINAP})]^+$  havien mostrat excel·lents resultats en hidrogenació asimètrica d'olefines [97]. Si es pren com a model la difosfina BINAP (**19**) i fent la mateixa correlació que en el cas de la DIOP/DIOSH<sub>2</sub> es va pensar que la BINASH<sub>2</sub> (**20**) (Figura 2.14) podria ser un lligand apropiat pels nostres objectius.

Per altra banda, es va plantejar l'alternativa de preparar un lligand derivat neutre amb l'objectiu de sintetitzar complexos de rodi(I) catiònics. Així, es va pensar en dimetilar el lligand BINASH<sub>2</sub> (**20**) per obtenir el corresponent ditioèter BINASMe<sub>2</sub> (**21**) (Figura 2.14).

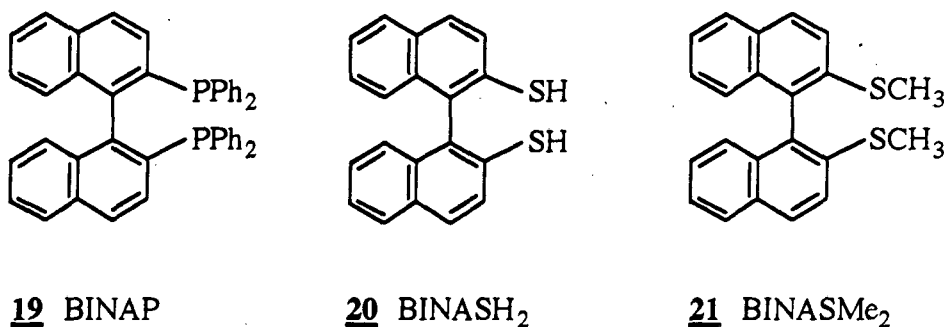


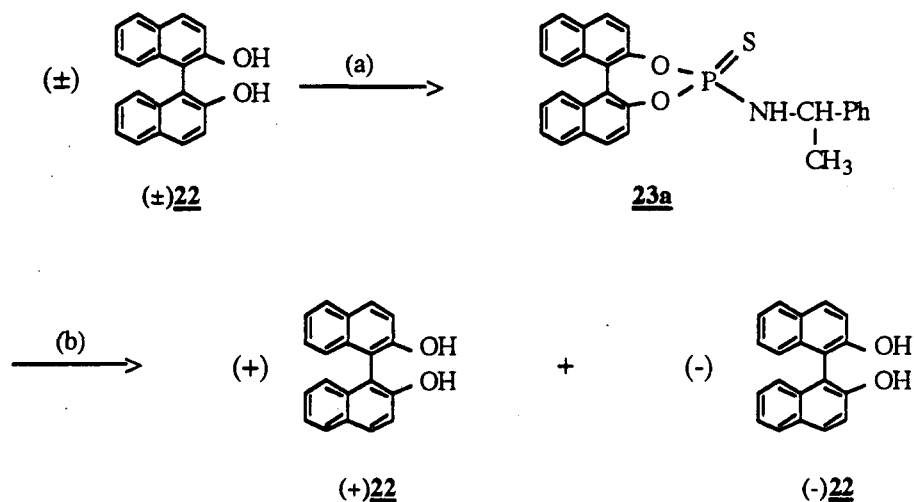
Figura 2.14

En aquest treball es planteja l'estudi de la síntesi, reactivitat i activitat catalítica de complexos de rodi(I) dinuclears neutres del tipus  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{diolefina})_2]$  i mononuclears catiònics  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{BINASMe}_2)]^+$ .

## II.2.1. SINTESI DELS L·LIGANDS BINAS I BINASMe<sub>2</sub>

Els l·ligands quirals (+)BINAS i (+)BINASMe<sub>2</sub> es preparen a partir del (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-diol. Aquest alcohol és un producte comercial però malhauradament és molt car. Per això es va decidir realitzar la resolució enantiomèrica de l'alcohol racèmic, també comercial, molt més asequible (Esquema 2.12).

La resolució del 1,1'-binaftalè-2,2'-diol consisteix en la separació per cristal·lització dels corresponents diastereoisòmers que es formen per reacció amb el derivat quiral S(-) Cl<sub>2</sub>P(S)-NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub> [99]. Els dos diastereoisòmers sintetitzats presenten solubilitats diferents en cloroform/etanol i el R(+) precipita en primer lloc.



a) S(-) Cl<sub>2</sub>P(S)-NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub>, piridina, 100 °C, 2 hores

b) LiAlH<sub>4</sub>, THF, 60 °C, 2 hores

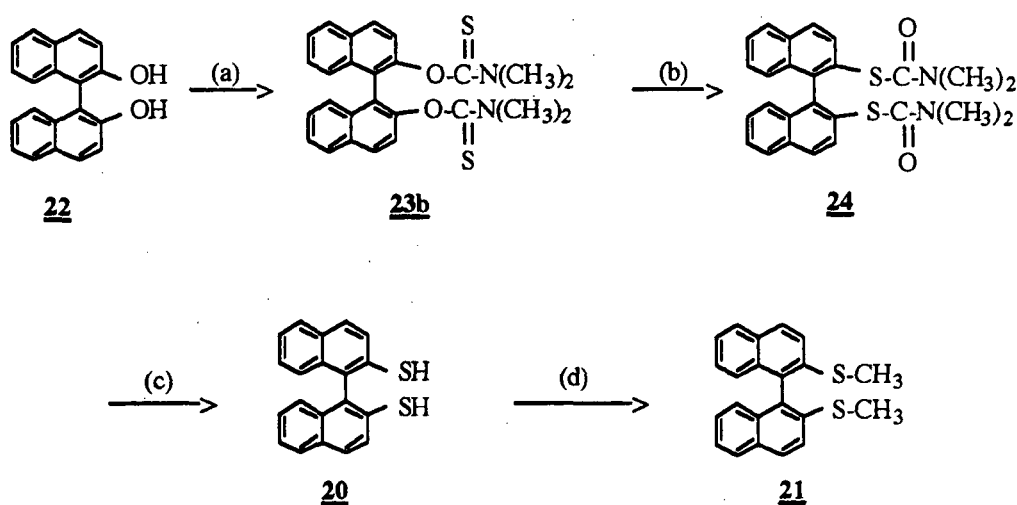
Esquema 2.12

## II. Disc. de Resultats

La separació es controla per RMN de  $^1\text{H}$ , on s'observen els senyals corresponents al grup CH de l'amina. Per cada un dels diastereoisòmers el desplaçament químic és diferent i és fàcil calcular la puresa de la separació mitjançant les integracions de les senyals CH (Part Experimental, Apartat III.3.1.1).

Un cop separats els diastereoisòmers, la reacció de cada un d'ells amb hidrur de liti i alumini permet recuperar el 1,1-binaftalè-2,2'diol enantiomèricament pur.

Els lligands BINAS (**20**) i BINASMe<sub>2</sub> (**21**) se sintetitzen segons el mètode descrit a la bibliografia [98] (Esquema 2.13)



a.1)  $\text{Cl-C(S)-N(CH}_3)_2$ , DMF, NaH, 85 °C, 1 hora    a.2) KOH

b) 285 °C, 22 min

c)  $\text{LiAlH}_4$ , THF, 60 °C

d)  $\text{ICH}_3$ ,  $\text{NEt}_3$ , MeOH

Esquema 2.13

En una primera etapa es produeix la reacció entre el diol de partida i el dimetil tiocarbamoil clorur per formar 2,2'-bis(N,N'-dimetiltiocarbamoiloxi)-1,1'-binaftil (**23b**).

El següent pas consisteix en una transposició mitjançant calentament a 285 °C durant 22 minuts donant lloc al 2,2'-bis(N,N'-dimetilcarbamoiltio)-1,1'-binaftil (**24**). En aquesta reacció apareix un producte secundari no desitjat ((2,1-b:1'2'-d)tiofè) que se separa del producte de transposició per cromatografia flash. La quantitat de producte secundari que es forma depèn de les condicions i del temps de reacció, sent imprescindible un perfecte control de la temperatura per obtenir bons rendiments en la transposició.

La reacció amb hidrur de liti i alumini del compost anterior condueix a la síntesi del lligand ditiolat BINAS (**20**). Aquest compost s'ha de conservar en fred perquè s'oxida amb facilitat donant lloc al corresponent disulfur.

Per últim, la metilació del lligand BINAS amb iodur de metil, en medi bàsic condueix al BINASMe<sub>2</sub> (**21**).

La puresa òptica dels productes intermedis de síntesi es mesura per polarimetria i per comparació amb les dades recollides a la bibliografia. En el cas del lligand BINAS aquesta mesura no és fiable, degut a la ràpida formació del disulfur que enmascara el valor real de desviació òptica.

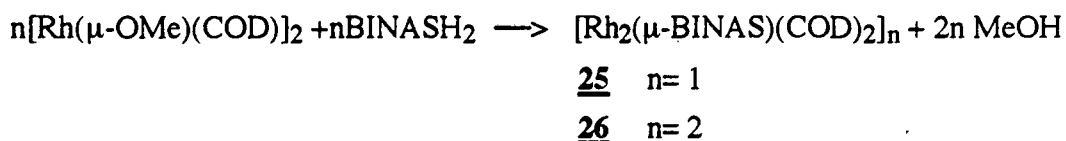
Degut a la dificultat que presenta la resolució òptica del binaftol de partida, es van sintetitzar aixímateix els lligands (±)BINAS i (±)BINASMe<sub>2</sub> amb l'objectiu de preparar els precursors de catalitzador racèmics i encercar les millors condicions d'activitat i selectivitat en la reacció d'hydroformilació abans de passar a estudiar l'enantioselectivitat del procés.

Quan els complexos s'havien d'utilitzar en reaccions de catàlisi enantioselectiva, s'han realitzat les síntesis amb catalitzadors quirals.

## II.2.2. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGAND DITIOLAT BINAS

### II.2.2.1 PREPARACIO DE $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_n$

L'addició del ditiol BINASH<sub>2</sub> en relació 1:1 a una dissolució en diclorometà del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  dona lloc a dos compostos: un sòlid taronja identificat com a  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_2$  **26** i un sòlid vermell identificat com a  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  **25**. La caracterització completa s'ha realitzat mitjançant les tècniques: anàlisi elemental, conductivitat, espectroscopia infraroja, RMN <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C, FAB i osmometria. En aquest cas les mesures d'osmometria han permès diferenciar els dos complexos.



Esquema 2.14

El producte taronja **26** se separa de la dissolució reaccionant per precipitació amb metanol i el vermell **25** s'obté del filtrat, que és una dissolució vermella, per concentració i refredament. S'ha intentat obtenir els dos productes per separat en dos síntesis diferents, i s'ha observat que quan la dissolució de reacció és molt concentrada s'aïlla únicament el producte vermell **25**. En canvi, a alta dilució apareix **26**, sent necessari concentrar per aïllar **25**.

Les anàlisis elementals dels complexos **25** i **26** corresponen a l'estequiometria  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_n$ . El percentatge de sofre en la molècula confirma la presència del lligand però no determina la nuclearitat dels complexos perquè els percentatges de C, H, S són equivalents pels dos casos. La mesura de conductivitat en acetona, entre 4 i 5 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> confirma la neutralitat dels complexos [71].

## II. Disc. de Resultats

L'espectre infraroig de **25**, realitzat en pastilla de bromur potàssic confirma la presència de l'1,5-ciclooctadiè per les bandes a 1296 (m) i 1328 (m)  $\text{cm}^{-1}$  assignades a les tensions asimètrica i simètrica del doble enllaç. A 860-740  $\text{cm}^{-1}$  apareixen les bandes característiques d'anell aromàtic que confirmen la presència del lligand ditiolat BINAS. No s'observa cap diferència en l'espectre infraroig de **26**.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  són similars pels complexos **25** i **26**. Es destaca que a l'espectre RMN  $^1\text{H}$  (Figura 2.16, Taula 2.6), els senyals dels protons metilènics de l'1,5-ciclooctadiè, que en el lligand lliure són magnèticament equivalents, apareixen en el complex en dos grups, anomenats A i B, corresponents a dos entorns diferents, la qual cosa està d'acord amb una molècula no plana (Figura 2.15).

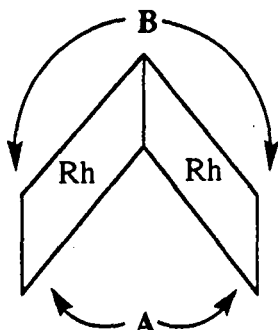


Figura 2.15

Una estructura d'aquest tipus es pot proposar pel dinuclear en base a les obtingudes mitjançant difracció de raigs-X dels compostos model prèviament sintetitzats en els nostres laboratoris [49]. Així, pel complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$ , l'angle promig Rh-S-Rh és de  $74.99^\circ$  i pel complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{COD})_2]$  és de  $75.91^\circ$ .



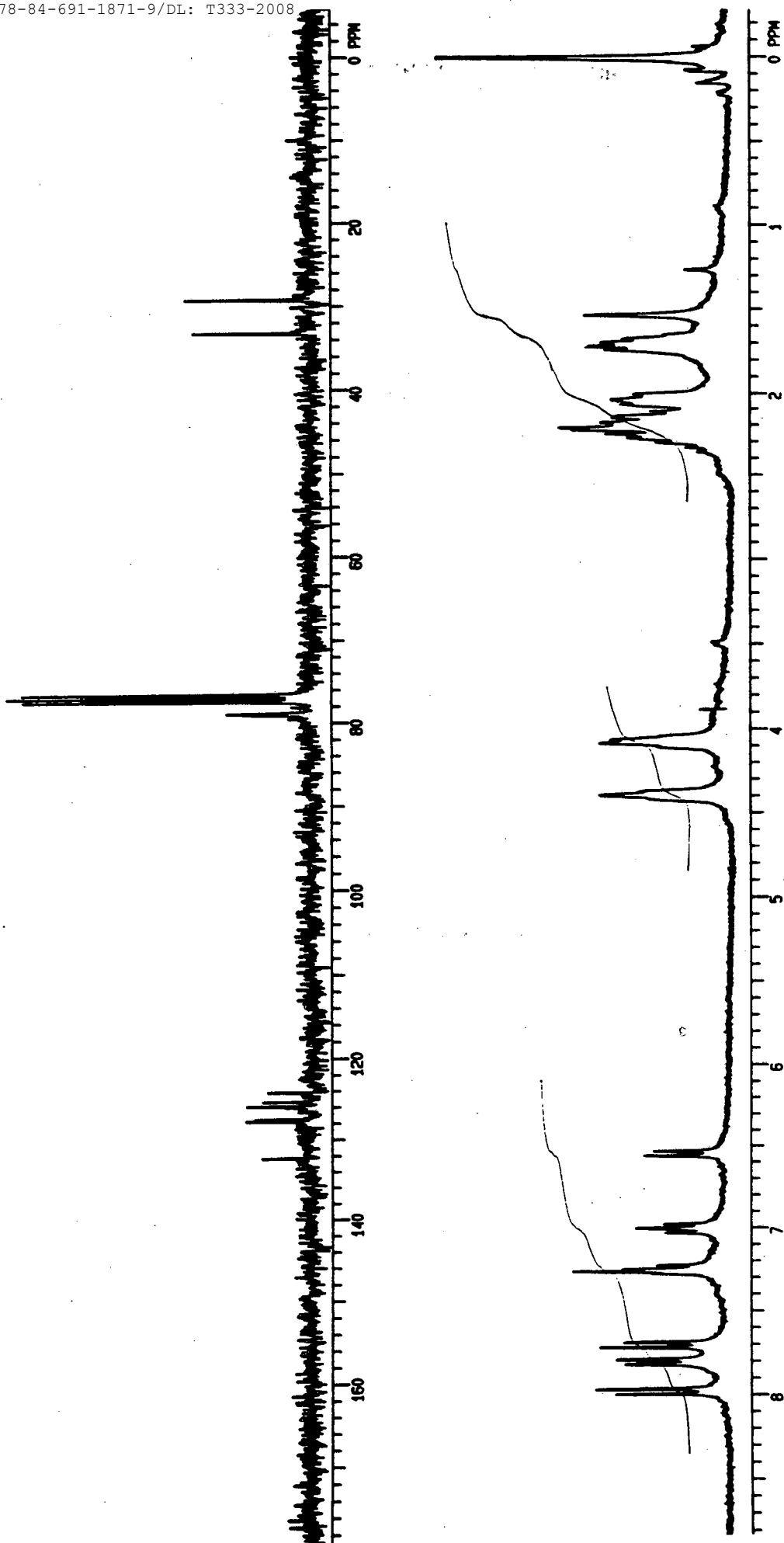


Figura 2.16. Espectres RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  (**25**) en cloroform deuterat amb referència de tetrametisilà

II. Disc. de Resultats

TAULA 2.6

Dades de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  en  $\delta$  (ppm) de dissolucions del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  en cloroform deuterat amb referència de tetrametilsilà.

$^1\text{H}$	COD		BINASH <sub>2</sub>	
<u>Compost</u>	<u>-CH<sub>2</sub>-</u>	<u>-CH=CH-</u>	<u>-Ph</u>	<u>-SH</u>
COD <sup>a</sup>	2.4(m)	5.6(m)	-	-
BINASH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	-	-	7.8-7.0	3.3
<u>25</u>	1.7(m) H <sub>A</sub>	2.2(m) H <sub>B</sub>	4.1(q) H <sub>A</sub>	4.4(t) H <sub>B</sub>
			7.9-6.5	-

$^{13}\text{C}$	COD		BINASH <sub>2</sub>
<u>Compost</u>	<u>-CH<sub>2</sub>-</u>	<u>-CH=CH-</u>	<u>-Ph</u>
COD <sup>a</sup>	28.2	128.9	-
BINASH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	-	-	124.9-131.8
<u>25</u>	29.1	33.3	79.0 79.1
			124.0-128.0

s= singlet, t= triplet, m= multiplet

<sup>a</sup>Lligand lliure

Els H<sub>A</sub>, per trobar-se a la zona interior de la intersecció dels dos plans de coordinació, estarien més apantallats i s'assignarien als de desplaçament menor, 1.7 ppm, i els exteriors als  $\delta$  majors, 2.2 ppm. El mateix s'observa pels protons olefínics que varien de  $\delta=5.6$  ppm, en l'1,5-ciclooctadiè lliure, a 4.1 i 4.4 ppm en el complex.

En els senyals que provenen del lligand s'observa la desaparició dels grups tiol i el desplaçament dels protons aromàtics a camps majors.

A l'espectre de  $^{13}\text{C}$  (Figura 2.16, Taula 2.6) es dona el mateix efecte de desdoblament en els senyals corresponents als carbonis alquífics i olefínics de l'1,5-ciclooctadiè.

A l'espectre de masses FAB del complex **26** (Figura 2.17). S'observa un pic a  $m/z = 738$  g/mol, valor que correspon a la massa molecular d'un compost dinuclear de formulació  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$ . Ara bé, donada la naturalesa d'aquesta tècnica, podria succeir que les dades observades fossin degudes a la fragmentació prèvia del compost tetranuclear.

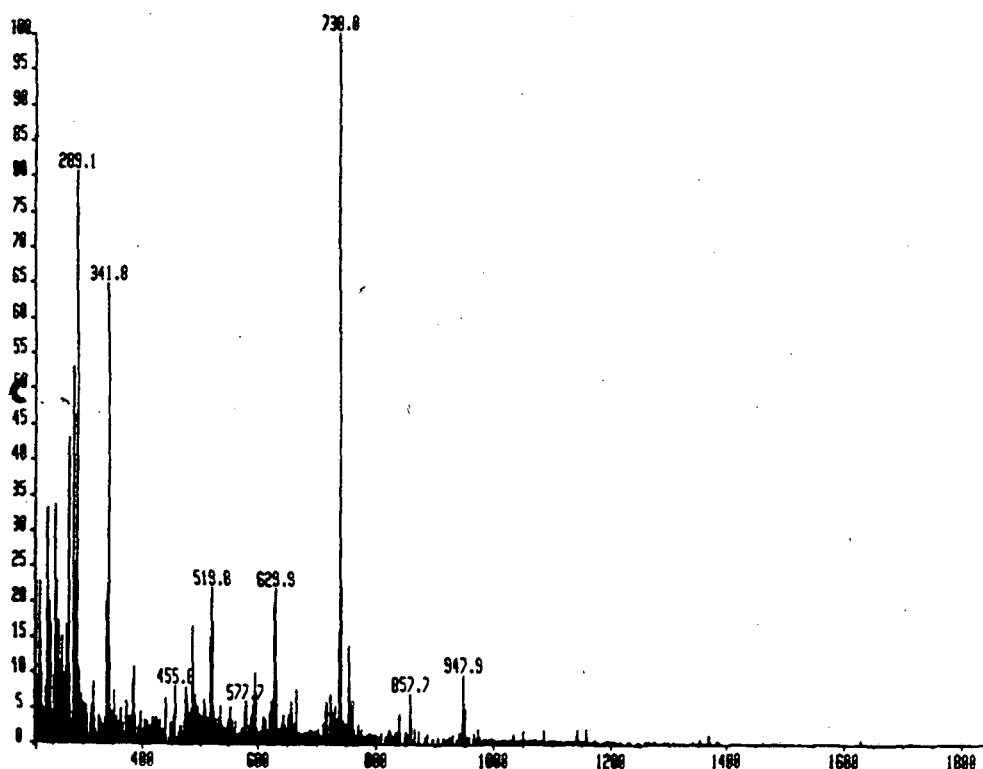


Figura 2.17. Espectre de masses FAB del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  (**26**).

La tècnica que ha resultat determinant per esbrinar la nuclearitat dels complexos **25** i **26** ha estat l'osmometria.

Tenint en compte que el pes molecular teòric del complex dinuclear és de 738 g/mol, els valors obtinguts de 784 g/mol pel complex **25** i de 1658.8 g/mol pel complex **26** indicarien que **25** correspon al compost dinuclear  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  i **26** al tetranuclear  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_2$ .

## II. Disc. de Resultats

No ha estat possible aïllar cristalls adequats per fer l'estudi de difracció de raigs-X del dos complexos **25** i **26**. Ara bé, en base a la caracterització realitzada i a les estructures dels complexos model amb lligand ditiolat citats anteriorment, es podria suposar que el complex dinuclear **25** pendria una estructura plegada com la que es representa a la Figura 2.18. Per altra banda, el complex tetranuclear **26** estaria compost per dues unitats dímeres enllaçades pels àtoms de sofre dels lligands ditiolat i els 1,5-ciclooctadiens ocuparien les posicions de coordinació terminals:

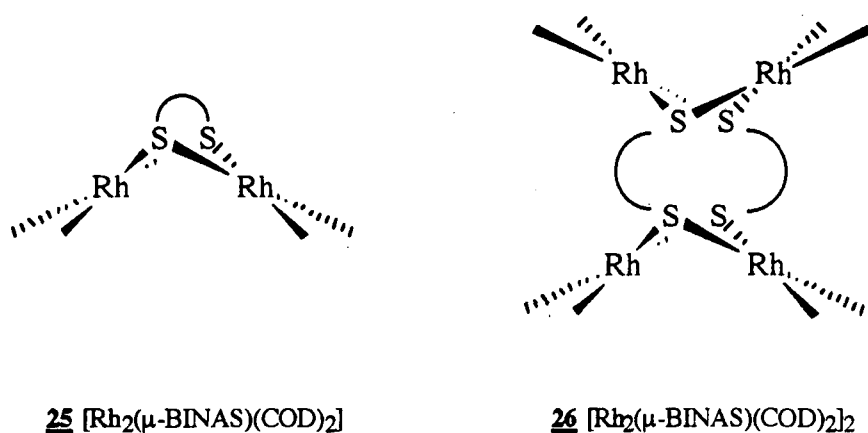
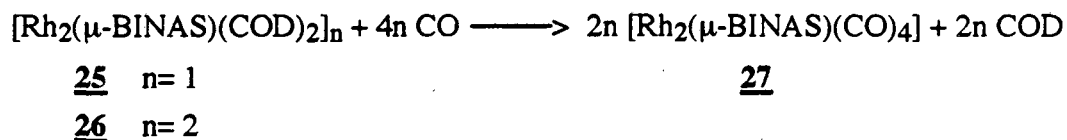


Figura 2.18. Estructures proposades pels complexos **25** i **26**

### II.2.2.2 PREPARACIO DE $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]_n$

Amb l'objectiu de tenir informació sobre les espècies que es donen en condicions d'hidroformilació quan aquests complexos s'utilitzen com a precursors de catalitzador, s'ha portat a terme l'estudi de la reactivitat amb CO.

La reacció dels complexos  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{COD})_2]_n$ ,  $n = 1$  o  $2$  en dissolució de diclormetà amb monòxid de carboni condueix a la formació de complexos tetracarbonilats segons la reacció:

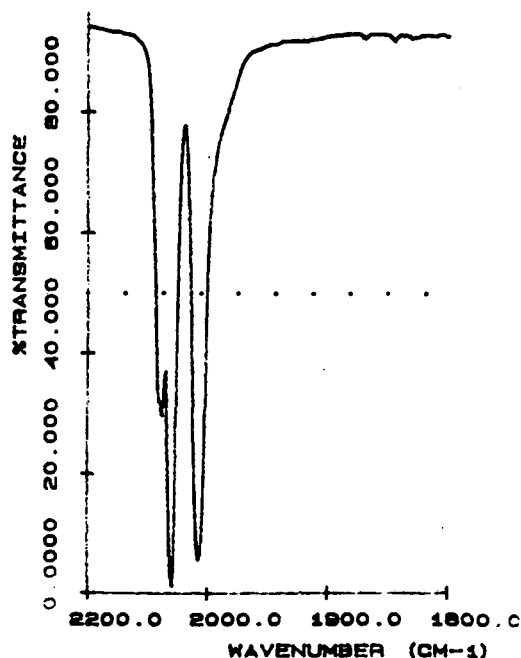


**Esquema 2.15**

L'anàlisi elemental concorda satisfactòriament amb l'estequiometria proposada. El percentatge de sofre confirma la presència del lligand ditiolat en relació d'una unitat per cada dos rodís.

El complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  és bastant inestable a l'aire i descomposa progressivament. Això fa que no hagin estat possibles d'aplicar les tècniques de mesura de conductivitat i d'osmometria, ja que no es poden preparar dissolucions de concentracions conegudes.

En aquest cas, donada la valiosa informació que la  $\nu_{\text{CO}}$  proporciona en l'espectroscòpia infraroja, aquesta ha estat la tècnica que ha permès la seva caracterització. (Figura 2.19)



**Figura 2.19.** Espectre IR en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  (27)

## II. Disc. de Resultats

Han estat enregistrats els espectres d'infraroig del complex **27** en pastilla de bromur potàssic i en dissolució de diclormetà. Tant la mostra en estat sòlid com en dissolució mostra tres bandes (2075(m), 2059(f), 2015(f)  $\text{cm}^{-1}$ ), característiques de compostos dinuclears  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-ditiolat})(\text{CO})_4]$  [42-45]. Així, en base als espectres obtinguts es proposaria el complex carbonilat com a dinuclear  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_4]$ .

### **II.2.2.3 REACTIVITAT DEL COMPLEX $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$ AMB TRIFENILFOSFINA I TRIS-(ORTO-TERC-BUTILFENIL)FOSFIT**

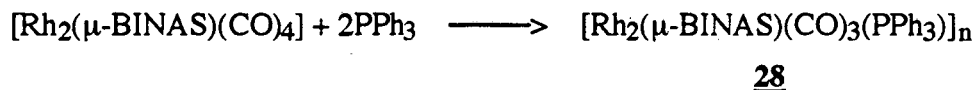
Donat que els precursors d'hidroformilació són normalment compostos mixtos  $\text{CO-PR}_3$ , s'ha estudiat la reactivitat del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  amb dos tipus de lligands fosforats: trifenilfosfina i tri(*orto*-terc-butilfenil)fosfit, per intentar predir les espècies mixtes  $\text{CO-PR}_3$  que es formen en els sistemes precursors.

Tal com s'ha apuntat a la Introducció, l'addició de fosfines o fosfits a dissolucions de complexos dinuclears tetracarbonil amb lligands pont tiolat  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})_2]_2$  provoca la formació en la major part dels casos, de compostos mixtos del tipus  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})(\text{PR})_3]_2$  *cis* o *trans* depenent del tipus de lligand pont [42-45].

#### **a. Reactivitat davant trifenilfosfina**

Quan s'addiciona trifenilfosfina a una dissolució en diclormetà de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  amb una relació  $\text{P} / \text{Rh} = 1$ , s'observa reacció i s'obté un complex, l'anàlisi elemental del qual no correspon al dinuclear esperat.

En base a una estructura tetranuclear obtinguda posteriorment amb el lligand fosforat tri(*orto*-ter-butilfenil)fosfit (Apartat II.2.2.2.b) es podria proposar una estequiometria del tipus  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_n$ , l'anàlisi teòric del qual s'aproximaria més a l'experimental (Taula 2.7). En aquesta estequiometria s'observa que la quantitat de grups carbonil substituïts per  $\text{PPh}_3$  ha estat inferior a l'esperada.



Esquema 2.16

Amb l'objectiu de forçar l'obtenció d'un complex mixte dinuclear, en el que se substitueixi un grup carbonil de cada rodi per una molècula de trifenilfosfina, s'ha realitzat la reacció de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  amb relació P / Rh = 5 i s'ha aïllat un sòlid, l'anàlisi del qual correspon a una estequiometria com la de 29, malgrat que tingui un percentatge de carboni experimental inferior a l'esperat (Taula 2.7).



Esquema 2.17

TAULA 2.7

Anàlisi elementals dels complexos trobats experimentalment i dels complexos esperats

Complex	%C	%H	%S
<u>28</u> <sup>a</sup> $([\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + 2\text{PPh}_3)$	56.4	3.3	6.7
<u>29</u> <sup>a</sup> $([\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + 10\text{PPh}_3)$	59.4	3.6	6.1
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^b$	(63.2)	(3.8)	(5.8)
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2^b$	(56.7)	(3.1)	(7.3)

<sup>a</sup> Anàlisis experimentals

<sup>b</sup> Possibilitats de productes de reacció (anàlisis teòriques)

## II. Disc. de Resultats

Davant la situació, s'ha realitzat un estudi detallat d'espectroscòpia IR i RMN  $^{31}\text{P}$  de la reacció  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{PPh}_3$  al llarg de les diferents addicions de trifenilfosfina al complex carbonilat entre  $\text{P} / \text{Rh} = 0.25$  i  $5$  ( $n = 0.5-10$ ). S'han enregistrat els espectres IR per  $n = 0.5, 1, 2, 4, 10$  (Taula 2.8, Figura 2.20).

La coordinació de trifenilfosfina provoca un augment de la densitat electrònica del metall i una major ocupació electrònica de l'orbital molecular  $\pi^*$  del CO, per efecte de retrodonació, que fa que l'enllaç C-O es debiliti. Per tant, les bandes  $\nu(\text{CO})$  del complex mixte CO-PPh<sub>3</sub> hauran d'aparèixer a freqüències menors en comparació amb les del complex carbonilat inicial.

S'observa que quan  $n=0.5$ , comença a eixamplar-se la banda inicial de  $2014\text{ cm}^{-1}$ , mantenint-se les bandes del complex carbonilat a  $2075$  i  $2060\text{ cm}^{-1}$ .

**TAULA 2.8**

Freqüències de tensió C-O en  $\text{cm}^{-1}$  de dissolucions en diclorometà de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{PPh}_3$

n	$\nu_{\text{CO}}$			
0	2075 (m)	2059 (f)	2015 (f)	
0.5	2075 (m)	2060 (f)	2014 (f)	2001(e)
1	2075 (e)	2061 (f)		1996(f)
2	2077 (e)	2060 (f)		1993 (f)
4		2060 (m)		1993 (f)
10		2060 (d)		1979 (f)

f=forta, m= mitja, e= espatlla, d= dèbil



II. Disc. de Resultats

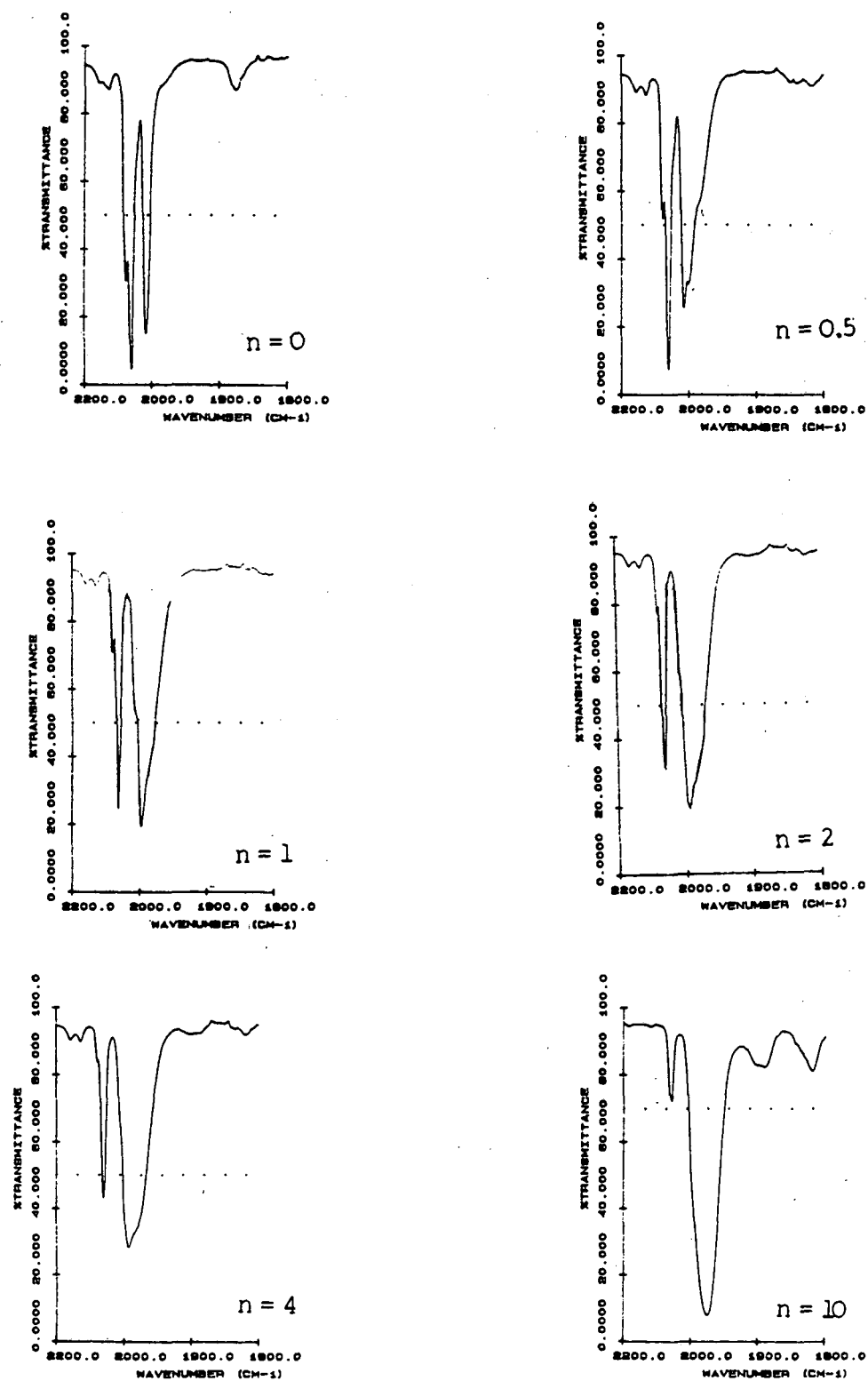


Figura 2.20. Espectres IR en dissolució de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>] + n PPh<sub>3</sub>

## II. Disc. de Resultats

A partir de  $n=2$ , ja predomina una banda ampla a  $1993\text{ cm}^{-1}$ , si bé encara està present una petita proporció de l'espècie carbonilada. Això indicaria la presència d'una mescla dels dos compostos. Si es donés el cas de que el complex mixte tingués una formulació  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , la presència de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  faria disminuir el percentatge de carboni i augmentar el de sofre respecte als valors teòrics, com es troba experimentalment.

És necessari addicionar un excés de  $n=10$  perquè l'espectre infraroig mostri una única banda a  $1979\text{ cm}^{-1}(\text{f})$  i que es doni la pràctica desaparició de les bandes assignades al compost de partida. S'ha aïllat el compost **29**, resultant de la reacció del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  amb  $\text{PPh}_3$  en relació  $\text{P} / \text{Rh} = 5$  ( $n = 10$ ), l'anàlisi del qual s'aproxima al mixte dinuclear esperat, si bé no s'ha aconseguit aïllar-lo totalment pur.

L'evolució dels espectres IR realitzats indica que hi ha una tendència a la formació d'un complex que presentaria una única banda en la zona assignada a  $\nu_{\text{CO}}$  (entorn  $1980\text{ cm}^{-1}$ ) que s'adequaria a una ordenació en *trans* dels lligands com s'ha trobat en altres complexos mixtos dinuclears [42-45].

En base a l'anàlisi trobat quan  $n=2$  i a l'existència de l'estructura tetranuclear d'un complex relacionat  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3)]_2$  es podria proposar una espècie intermitja de formulació  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_n$  [14].

Per altra banda, hi ha la possibilitat de l'existència d'espècies dinuclears pentacoordinades, que donarien lloc a tres bandes  $\nu_{\text{CO}}$  tal com s'observa en els complexos amb pont tiolat tipus  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})_2\text{L}]_2$  ja descrits a la bibliografia per Poilblanc i col. [100] (Figura 2.21).

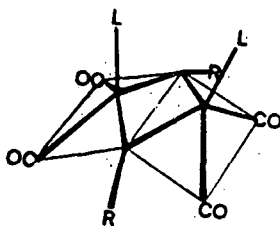


Figura 2.21. Estructura dels complexos  $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})_2\text{L}]_2$  segons Poilblanc i col. [100]

Respecte a l'estudi de RMN  $^{31}\text{P}$  de la reacció  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{PPh}_3$  en dissolució de  $\text{CDCl}_3$  s'han enregistrat els espectres pels valors de  $n=0.5, 1, 2, 4, 10$  (Taula 2.9, Figura 2.22).

Quan  $n=0.5$ , apareix un doblet a 29.6 ppm ( $J_{\text{C-P}}=126.5$  Hz) i un senyal ample aproximadament a 38 ppm. A mida que  $n$  augmenta, una nova espècie a 46.3 ppm apareix com a doblet ( $J=182.4$  Hz) i va augmentant d'intensitat, al mateix temps que desapareixen les senyals de 29.6 ppm i 38.5 ppm. Quan  $n=10$  només apareix una espècie a 46.4 ppm ( $J_{\text{C-P}}=169.3$  Hz) i fosfina lliure a -4 ppm.

Malhauradament, l'estudi abans esmentat [100] dels complexos dinuclears amb pont SR, no conté dades de RMN  $^{31}\text{P}$  per realitzar una comparació.

TAULA 2.9

Dades de RMN de  $^{31}\text{P}$  en  $\delta$  (ppm) de dissolucions en  $\text{CDCl}_3$  amb referència  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{PPh}_3$

n	$\delta$ (ppm), J (Hz)		
0.5	29.60 (d) J= 126.5	38.45 (amp)	
1	29.60 (amp)	38.60 (amp)	46.37 (d) J=182.4
2	-4.13 (s)	37.94 (amp)	46.31 (d) J= 171.8
4	-4.10 (s)		46.35 (d) J= 169.3
10	-4.20 (s)		46.38 (d) J= 169.3

s= singlet, d= doblet, amp= ampla

*II. Disc. de Resultats*

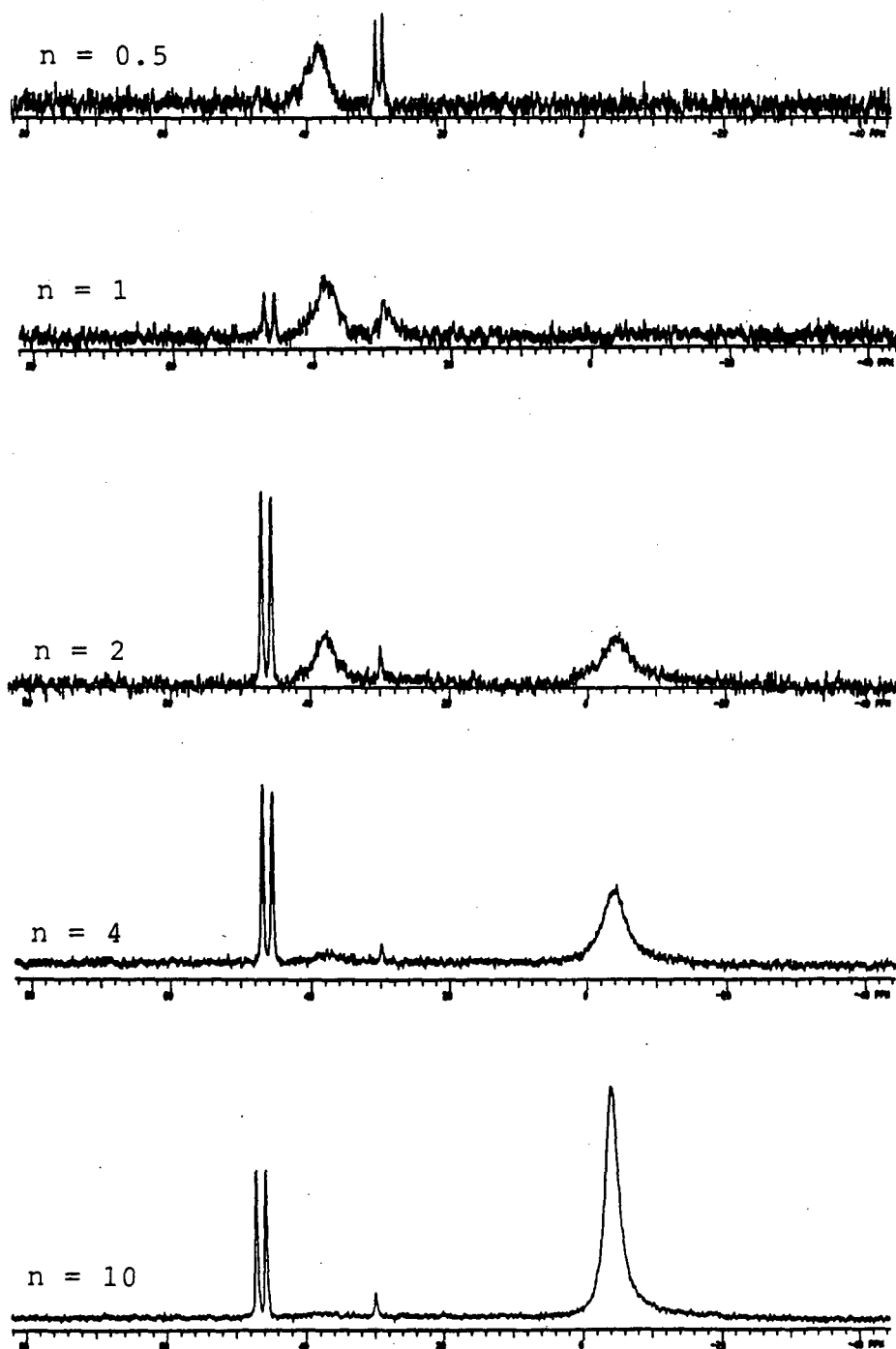


Figura 2.22. Espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  de dissolucions en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n \text{PPh}_3$

Així sembla que hi ha una tendència a la formació d'una única espècie que mostra un doblet entorn 46 ppm i que en el transcurs de les addicions de trifenilfosfina es formen altres intermedis de reacció que serien els responsables dels senyals de 29.6 i 38 ppm.

A la bibliografia es troben dades de RMN  $^{31}\text{P}$  de complexos dinuclears mixtos CO-PR<sub>3</sub> (Taula 2.10), però s'observa gran variació en els desplaçaments químics d'uns compostos a altres.

Si es relacionen els resultats obtinguts en espectroscopia IR amb els de RMN  $^{31}\text{P}$  s'observa que en ambdós casos hi ha una o més espècies intermitges quan pren valors entre 0.5 i 4, a partir d'on s'estabilitza una única espècie ( $\nu_{\text{CO}} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 46 \text{ ppm}$  (d)  $J_{\text{P-Rh}} = 170 \text{ Hz}$ ) que correspondria al dinuclear proposat  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Els senyals que a RMN  $^{31}\text{P}$  apareixien a 29.6 i 38.5 ppm podrien correspondre a la formació d'espècies pentacoordinades o a un complex menys substituït com el comentat anteriorment.

## TAULA 2.10

Selecció de dades bibliogràfiques de RMN  $^{31}\text{P}$  per complexos mixtos CO-PR<sub>3</sub>

COMPLEX	$\delta$ (ppm)	$J_{\text{P-Rh}}$ (Hz)	Ref.
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)_2(\text{CO})_2(\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3)_2]$	32.0	150	[45a]
	30.5	163	
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	145.6	235	[101]

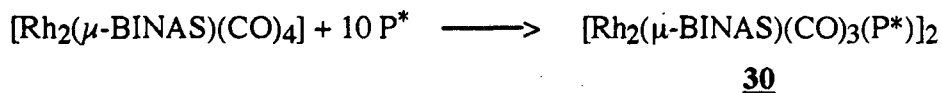
II. Disc. de Resultats

**b. Reactivitat davant tris-(orto-terc-butilfenil)fosfit**

Es coneix que l'addició del lligand tris(orto-terc-butilfenil)fosfit (P\*), dóna lloc a sistemes actius en la hidroformilació de substrats impeditos [9].

Quan s'addiciona P\* a una dissolució en diclorometà de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>] en relació P\* / Rh = 1, s'observa reacció i s'obté un sòlid amb un anàlisi elemental que no s'ajusta a cap dels complexos esperats (Taula 2.11).

S'ha realitzat la reacció de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>] amb P\* quan P\* / Rh = 5, i s'ha aïllat el sòlid **30**, del qual es van aconseguir aïllar cristalls adequats per difracció de raigs-X que van donar lloc a una estructura tetranuclear de formulació [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>3</sub>(P\*)]<sub>2</sub> (Figura 2.25a). S'observa que l'anàlisi elemental del complex **30** s'ajusta al del complex tetranuclear determinat per raigs-X (Taula 2.11)



Esquema 2.18

**TAULA 2.11**

Anàlisis elementals dels complexos trobats experimentalment i dels complexos esperats

Complex	%C	%H	%S
([Rh <sub>2</sub> (μ-BINAS)(CO) <sub>4</sub> ] + 2 P*)	52.9	3.7	7.3
<b>30</b> <sup>a</sup> ([Rh <sub>2</sub> (μ-BINAS)(CO) <sub>4</sub> ] + 10P*)	58.9	4.7	5.9
[Rh <sub>2</sub> (μ-BINAS)(CO) <sub>2</sub> (P*) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	(64.2)	(5.9)	(4.2)
[Rh <sub>2</sub> (μ-BINAS)(CO) <sub>3</sub> (P*)] <sub>2</sub> <sup>b</sup>	(58.7)	(4.7)	(5.9)

<sup>a</sup> Anàlisis experimentals

<sup>b</sup> Possibilitats de productes de reacció (anàlisis teòrics)

De la mateixa manera que en el cas de la trifenilfosfina, es va procedir a realitzar l'estudi de la reacció  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{P}^*$  per espectroscopia IR i RMN  $^{31}\text{P}$  per veure el transcurs de la reacció quan s'addicionen diferents excessos de lligand fosforat.

En el cas de l'espectroscopia infraroja, s'ha realitzat un estudi detallat (Taula 2.12, Figura 3.23) variant la quantitat de  $\text{P}^*$  afegit a la dissolució de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  prenent com a valors  $n = 0.5, 1, 2, 4, 8, 10$ .

S'observa que les bandes de  $\nu_{\text{CO}} = 2078$  (m) i  $2059$  (f)  $\text{cm}^{-1}$  que apareixien en el complex tetracarbonilat no varien en el transcurs de l'addició de fosfit però la banda de  $\nu_{\text{CO}} = 2015$  (f)  $\text{cm}^{-1}$  es va eixamplant fins a desplaçar-se totalment al valor de  $\nu_{\text{CO}} = 2004$  (f)  $\text{cm}^{-1}$  quan  $n = 10$ . Això indicaria, a l'igual que en el cas del mixte  $\text{CO-PPh}_3$ , la formació d'un nou complex carbonilat amb lligand fosfit  $\text{P}^*$ , **30**, que presenta bandes  $\nu_{\text{CO}}$  a freqüències menors que les del complex de partida per efecte del caracter donor del fosfit. Malgrat tot, no s'ha arribat a obtenir una única banda com succeïa en el cas de la  $\text{PPh}_3$ .

TAULA 2.12

Freqüències de tensió C-O en  $\text{cm}^{-1}$  de dissolucions en diclorometà de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{P}^*$

n	$\nu_{\text{CO}}$		
0	2075 (m)	2059 (f)	2015 (f)
0.5	2076 (m)	2058 (f)	2015 (f)
1	2078 (m)	2060 (f)	2014 (f)
2	2077 (m)	2060 (f)	2008 (f)
4	2077 (m)	2061 (f)	2005 (f)
10	2077 (f)	2061 (f)	2004 (f)

m= mitja, f=forta

II. Disc. de Resultats

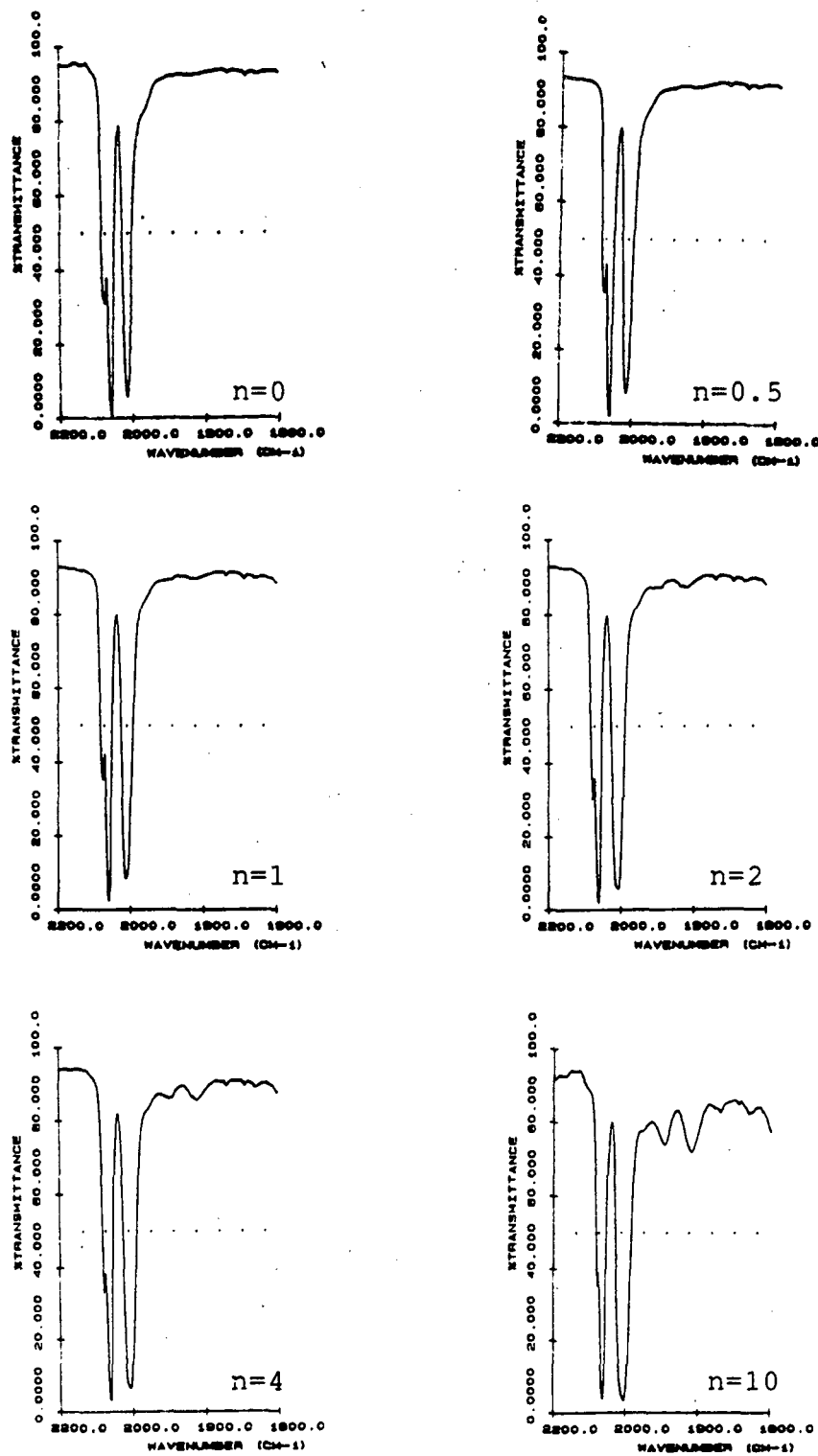


Figura 2.23. Espectres IR en dissolució CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>] + P\*



Per altra banda, es van estudiar els espectres de RMN  $^{31}\text{P}$  de la reacció del lligand tris(*orto*-terc-butilfenil)fosfit,  $\text{P}^*$  amb el complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  a l'utilitzar diferents excessos de lligand fosforat (Figura 2.24, Taula 2.13):

A mida que augmenta el valor de  $n$ , s'observa l'evolució cap a una única espècie que presenta un doblet a  $\delta = 1.56$  ppm,  $J_{\text{P-C}} = 279.8$  Hz que correspondria al complex tetranuclear  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$  (**30**), apareixent en les diferents addicions espècies a 117.1 ppm ( $J_{\text{P-C}} = 269.0$  Hz), 107.9 ppm ( $J_{\text{P-C}} = 209.2$  Hz) i 5.2 ppm ( $J_{\text{P-C}} = 244.8$  Hz).

En tots els espectres, apareix un singlet a 131.3 ppm corresponent a  $\text{P}^*$  lliure.

Els valors de  $J_{\text{P-Rh}}$  obtinguts són del ordre dels trobats a la bibliografia [46a] com és el cas del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-az})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  que presenta un senyal a 133.8 ppm amb  $J_{\text{P-Rh}} = 245$  Hz.

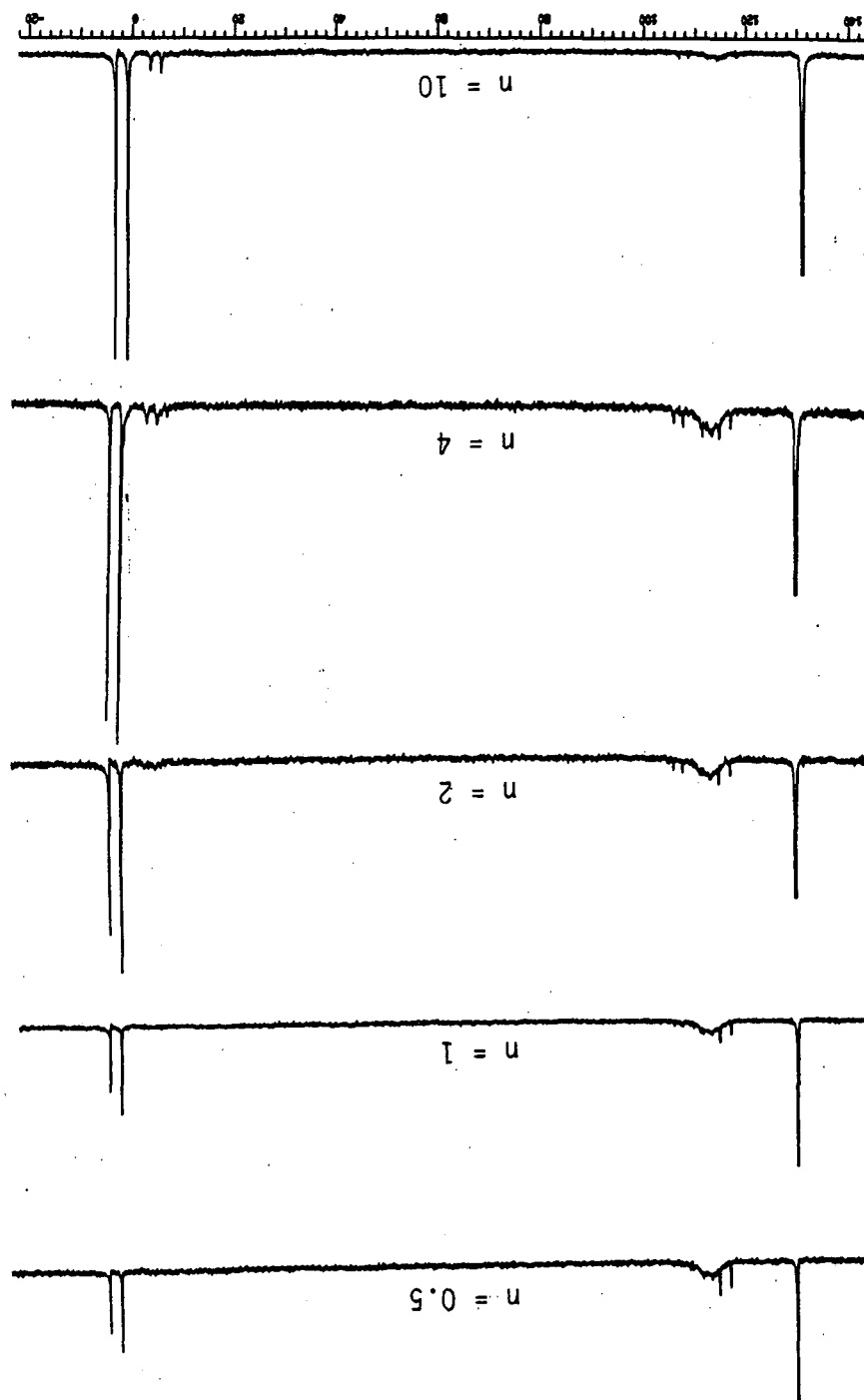
TAULA 2.13

Dades de RMN de  $^{31}\text{P}$  en  $\delta$  (ppm) de dissolucions en  $\text{CDCl}_3$  amb referència  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4] + n\text{P}^*$

$n$	$\delta$ (ppm), J (Hz)		
0.5	1.81 (d) J= 270.8		117.03 (d) 131.07 (s) J= 273.7
1	1.79 (d) J= 268.4		117.03 (d) 131.08 (s) J= 272.4
2	1.75 (d) J= 272.0	107.92 (d) J= 209.2	117.08 (d) 131.09 (s) J= 268.3
4	1.71 (d) J= 274.9	107.93 (d) J= 209.5	117.11 (d) 131.15 (s) J= 269.0
10	1.56 (d) J= 279.8	5.06 (d) J= 246.4	131.32 (s)

s= singlet, d= doblet

Figura 2.24. Espectres RMN de  $^{31}\text{P}$  de dissolucions en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2] + n \text{ P}^*$



Pot concloure's un diferent comportament entre la trifenilfosfina i el tris(*orto*-terc-butilfenilfosfit) (P\*) al reaccionar amb el complex tetracarbonilat  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$ . En el cas de la trifenilfosfina, es poden proposar espècies dinuclears mixtes que contenen un lligand  $\text{PPh}_3$  per cada Rh, i la geometria *trans* es reflecteix en l'aparició d'una sola banda en espectroscòpia infraroja.

En el cas del lligand P\*, es produeixen espècies menys substituïdes i amb menys simetria, donant lloc a espectres d'infraroig amb més número de bandes.

### Estructura de Raigs-X de $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]$

Ha estat possible aïllar cristalls adequats per difracció de Raigs-X mitjançant lenta difusió d'èter sobre el complex **30** en diclorometà. Es va obtenir l'estructura cristal.lina de formulació  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$  (Figura 2.25).

L'estructura consta d'unitats tetranuclears on dos lligands ditiolat actuen com a lligands pont entre cada dos nuclis metàl.lics.

Una selecció de les distàncies d'enllaç i angles es recull a la Taula 2.14. Els àtoms de rodi es troben en entorns plaquadrats lleugerament distorsionats.

L'entorn de dos dels quatre rodís està format per dos molècules de CO i dos àtoms de sofre pertanyents a dos lligands ditiolat diferents. L'entorn dels altres dos àtoms metàl.lics està format per una molècula de CO, una molècula de tris(*orto*-terc-butilfenil)fosfit (P\*) i pels altres dos àtoms de sofre dels lligands ditiolat.

Cada àtom de sofre està unit a dos rodís formant una estructura plegada. L'angle mig Rh-S-Rh' és de  $50.75^\circ$ , valor menor al que es troba en estructures dinuclears amb lligand ditiolat pont. En el cas del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$ , l'angle promig Rh-S-Rh' és de  $74.99^\circ$  i pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{COD})_2]$  és de  $75.91^\circ$ .

II. Disc. de Resultats

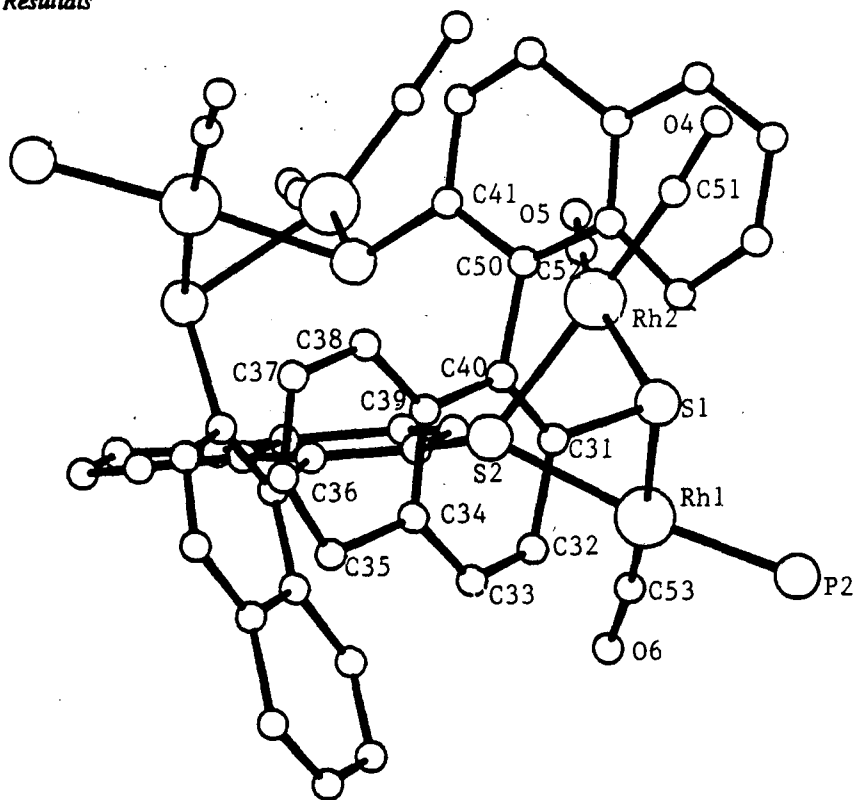


Figura 2.25 a. Estructura de raigs-X del complex  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$

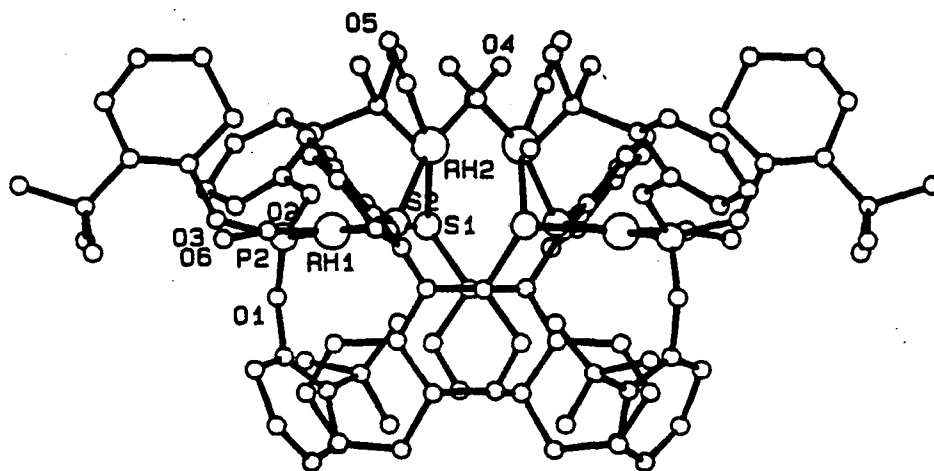


Figura 2.25 b. Estructura desenvolupada de raigs-X del complex  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$

**TAULA 2.14**

Selecció de distàncies intramoleculares (Å) i angles (°) del complex  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)_2]$

<u>Enllaços</u>			
Rh1...Rh2	2.974(5)	P2-Rh1	2.21(1)
S1-Rh1	2.40(1)	C53-Rh1	1.66(5)
S2-Rh2	2.32(1)	C51-Rh2	1.91(4)
S1-Rh2	2.38(1)	C52-Rh2	1.73(4)
S2-Rh2	2.32(1)		
<u>Angles</u>			
S2-Rh1-S1	78.7(3)	C53-Rh1-S2	97(2)
S2-Rh2-S1	78.9(4)	C53-Rh1-S1	175(2)
Rh2-S1-Rh1	76.9(3)	C52-Rh2-S2	101(1)
Rh2-S2-Rh1	79.7(3)	C52-Rh2-C51	93(2)
P2-Rh1-S1	92.9(4)	C51-Rh2-S2	164(1)
P2-Rh1-S2	171.5(4)	C52-Rh2-S1	159(1)

La distància rodi-rodi, 2.974 Å és de l'ordre de les trobades en complexos dinuclears com ara 2.960 Å pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{COD})]_2$  [44c] o 2.962 Å per  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  [45d].

### II.2.3. COMPLEXOS CATIONICS DE RODI(I) AMB L·LIGAND DITIOETER BINASMe2

Amb l'objectiu d'obtenir nous compostos catiònics de rodi(I) amb lligand ditioèter quiral, s'han sintetitzat complexos del tipus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-L})]\text{A}$  (L-L= ditioèter) mitjançant el desplaçament del 1,5-ciclooctadiè del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{A}$ .

Aquest tipus de complexos ofereixen la possibilitat de disposar de sistemes catalítics diferents dels neutres  $[\text{Rh}_2(\text{ditiolat})(\text{COD})_2]$  i poden ser actius en reaccions enantioselectives.

Els lligands bidentats ditioèters poden donar lloc a espècies mononuclears, actuant com a quelats, o bé a espècies dinuclears, actuant com a pont entre dos àtoms metàl·lics (Figura 2.26).

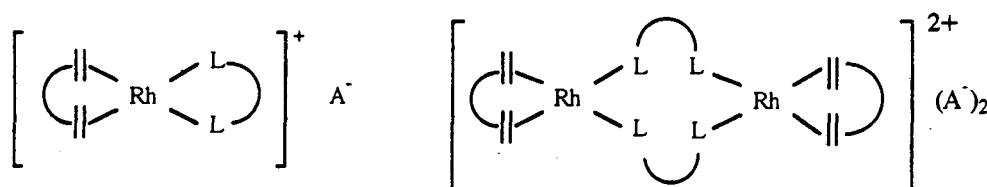


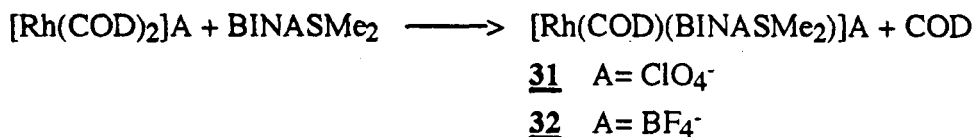
Figura 2.26

En ambdós casos, s'obtenen compostos de formulació  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-L})]_n(\text{A})_n$ ,  $n=1$  o  $2$ , l'anàlisi elemental de sofre dels quals és el mateix. Existeixen precedents a la bibliografia dels dos tipus de compostos mono o dinuclears [25].

## II. Disc. de Resultats

### III.2.3.1 PREPARACIO DE [Rh((COD)(BINASMe<sub>2</sub>)] A

El complex [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]A s'ha obtingut per addició del ditioèter BINASMe<sub>2</sub> a una dissolució en diclorometà del complex [Rh(COD)<sub>2</sub>]A (A= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) segons la reacció:



Esquema 2.19

Els complexos obtinguts han estat caracteritzats per les tècniques habituals d'anàlisi elemental, IR, RMN <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C, conductivitat i difracció de raigs X.

L'anàlisi elemental del complex **31** correspon a l'estequiometria [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]<sub>n</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. El percentatge de sofre de la molècula confirma la presència del lligand.

La determinació de la nuclearitat s'ha portat a terme mitjançant l'estudi de conductivitats a diferents concentracions en acetona entre 10<sup>-3</sup> i 5x10<sup>-5</sup> M utilitzant el mètode descrit per Feltham i Hayter [71]. El valor trobat per la pendent A a l'equació d'Onsager  $\Lambda_e = \Lambda_o - A\sqrt{C_e}$ , permet determinar el tipus d'electrolit. Les mesures de conductivitat en acetona del complex **31** donen un valor de pendent A= 202.4 que es troba dins del rang característic de complexos mononuclears.

L'espectre infraroig en pastilles de KBr (Figura 2.27) mostra bandes dèbils en el rang de 1300-1345 cm<sup>-1</sup> que confirmen la presència de 1,5-ciclooctadiè i dues bandes intenses a 1096 i 625 cm<sup>-1</sup> característiques de l'anió perclorat.

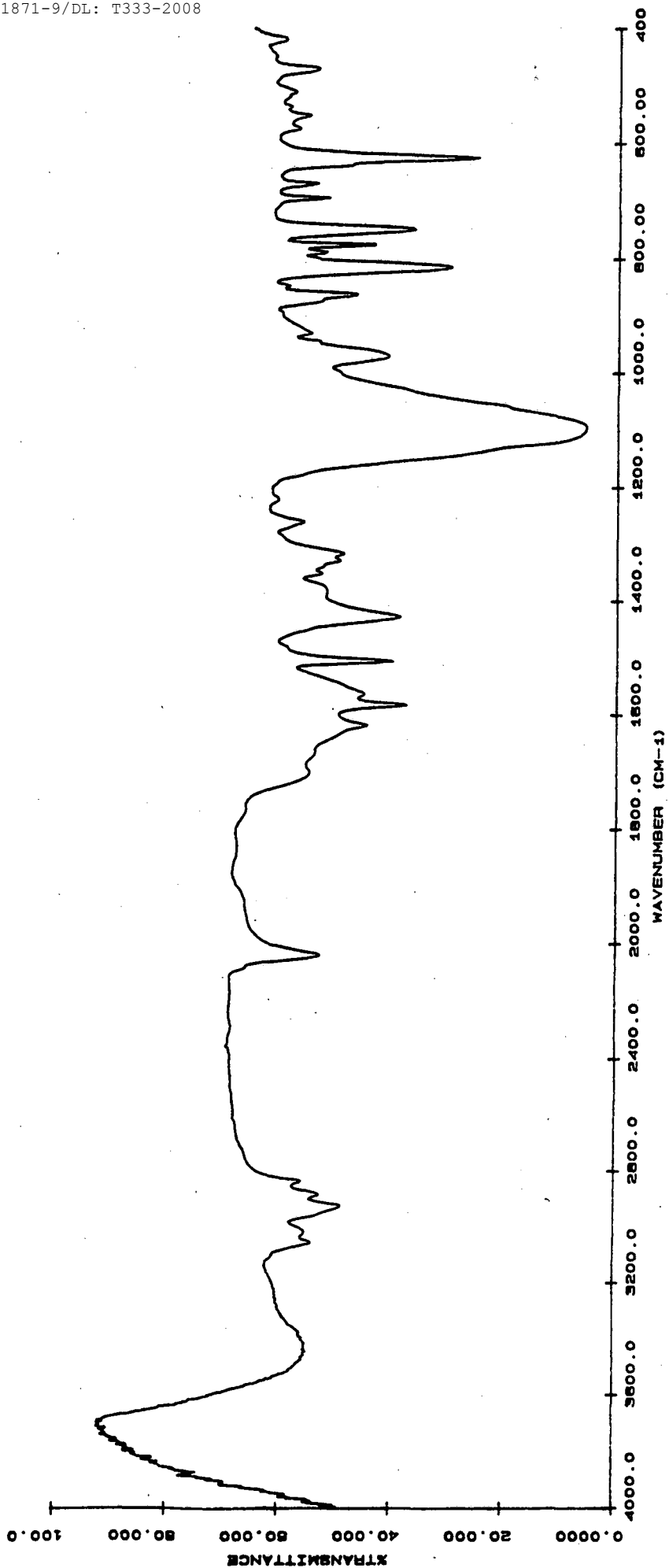


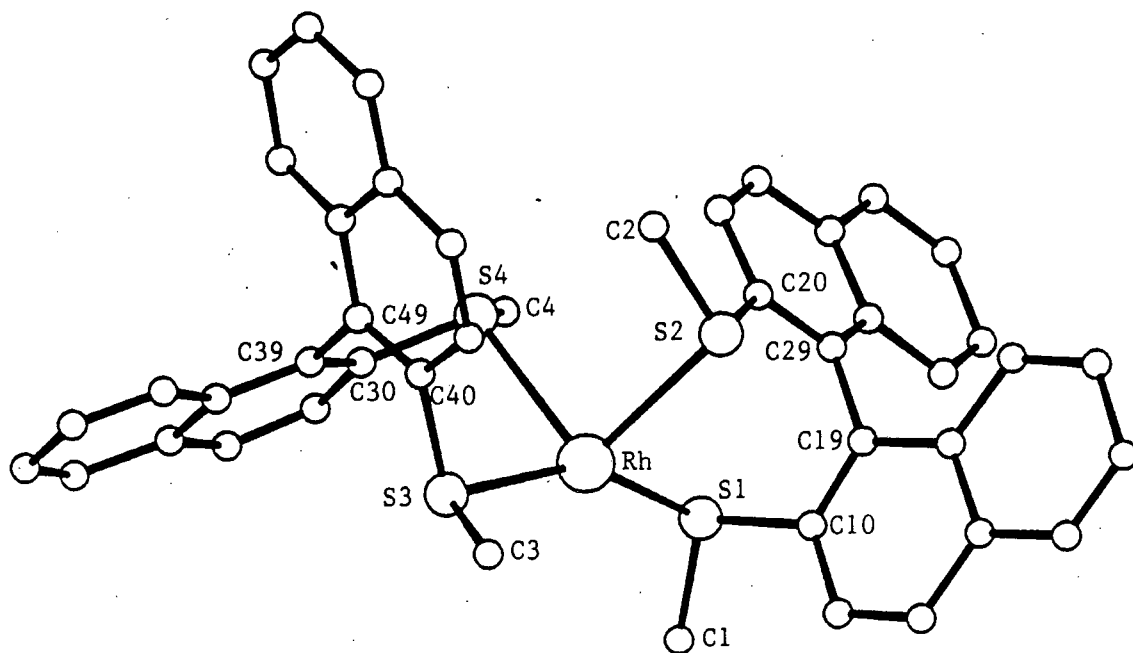
Figura 2.27. Espectre IR del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)\text{ClO}_4]$  (31) en pastilla de KBr



*II. Disc. de Resultats*

**Estructura de raigs-X de [Rh(BINASMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>**

D'una de les síntesis realitzades va ser possible aïllar un cristall adequat per a la difracció de raigs-X. El monocristall va ser obtingut per lenta difusió d'èter sobre una dissolució del producte de reacció en diclorometà. Sorprenentment, es va obtenir una estructura (Figura 2.28) corresponent a l'estequiometria [Rh(BINASMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**33**). Això, junt amb el fet de que en el RMN de <sup>1</sup>H s'observen senyals de COD coordinat, indica que la síntesi a partir de la qual es van aconseguir aquests cristalls va donar lloc a la mescla dels productes [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub> i [Rh(BINASMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> i que va ser aïllat el cristall d'un d'ells.



**Figura 2.28** Estructura de raigs-X del complex [Rh(BINASMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**33**)

L'estructura del complex  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$  consta, com es pot observar a la Figura 2.28, d'unitats catióniques de monòmers  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]^+$  amb la càrrega compensada per anions  $\text{ClO}_4^-$ . Les dades de distàncies i angles més significatives es troben a la Taula 2.15.

Es de destacar que el catió es troba en un entorn tetraèdric distorsionat malgrat que la geometria normal per compostos de Rh(I) sigui plaquadrada. Els lligands  $\text{BINASMe}_2$  es coordinen en forma de quelat a través dels àtoms de sofre formant un anell de set membres.

**TAULA 2.15**

Selecció de distàncies intramoleculares (Å) i angles ( $^\circ$ ) del complex  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$

<u>Enllaços</u>			
S1-Rh	2.591(6)	C1-S1	1.81(2)
S2-Rh	2.697(7)	C2-S2	1.87(2)
S3-Rh	2.552(6)	C3-S3	1.84(2)
S4-Rh	2.789(7)	C4-S4	1.82(2)
<u>Angles</u>			
S2-Rh-S1	89.3(2)	C2-S2-Rh	106.4(7)
S4-Rh-S1	104.8(2)	C20-S2-C2	103(1)
S4-Rh-S2	90.8(2)	C20-S2-Rh	96.6(7)
S3-Rh-S1	151.1(2)	C3-S3-Rh	111.9(9)
S3-Rh-S4	88.4(2)	C40-S3-C3	103(1)
S3-Rh-S2	116.6(2)	C40-S3-Rh	100.1(7)
C1-S1-Rh	113.0(8)	C4-S4-Rh	108.0(9)
C10-S1-C1	104(1)	C30-S4-C4	105(1)
C10-S1-Rh	98.8(7)	C30-S4-Rh	101.3(8)

## II. Disc. de Resultats

En general, les reaccions de  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$  amb un equivalent de lligand monodentat o bidentat donen lloc al desplaçament de només una molècula de les dues olefines [25], encara que es coneix algun exemple on el metall està unit a dos lligands ditioèter. Aquest és el cas de complex  $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$  [55].

Les distàncies d'enllaç Rh-S, en promig 2.657 Å, indiquen que el lligand actua com a  $\sigma$ -dador fonamentalment sense que es doni important enllaç  $\pi$ -acceptor i presenten valors majors als que es troben en altres compostos mononuclears amb lligands S-dadors (Taula 2.16).

**TAULA 2.16**

Selecció de distàncies Rh-S de dades bibliogràfiques

COMPLEX	d(M-S) (Å)	Ref.
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Et}_2)]\text{ClO}_4$	2.375	[102]
$[\text{Rh}(\mu\text{-SPPb}_2)(\text{COD})]_2$	2.361	[103]
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-SPPb}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$	2.370	[104]
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)]\text{ClO}_4$	2.410	[105]
$[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{S})_2]^{2-}$	2.194	[55]

Per la realització de la síntesi s'ha utilitzat el lligand racèmic ( $\pm$ )BINASMe<sub>2</sub>, la qual cosa pot ser el motiu de que l'estructura es trobi tant distorsionada, ja que un lligand pot pendre la conformació R(+) i l'altre la S(-). Es possible que si s'hagués utilitzat el lligand quiral R(+)BINASMe<sub>2</sub>, el complex hagués adaptat una estructura amb un entorn al voltant del rodi més proper al pla-quadrat.

Es va procedir a optimitzar la síntesi amb l'objectiu d'obtenir el complex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$  (**31**) pur i poder-lo cristal·litzar. Per això es va realitzar la síntesi a partir del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  en dissolució de diclorometà afegint un excés menor de lligand ditioèter BINASMe<sub>2</sub>. Es va intentar evitar l'addició d'excessos massa grans de lligand amb l'objectiu d'evitar la

formació de  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$  i es va aconseguir aïllar el complex **33** pur, determinat per anàlisi elemental i espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ .

L'anàlisi elemental de sofre (Taula 2.17) junt amb l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  permet diferenciar els dos compostos.

**TAULA 2.17**

Anàlisi elementals teòrics dels complexos **31** i **33**

Complex	%C	%H	%S
<b>31</b> $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$	54.8	4.6	9.8
<b>33</b> $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$	59.4	4.0	14.3

Mitjançant lenta difusió d'èter sobre una dissolució en diclorometà del complex obtingut es van aconseguir aïllar cristalls adequats per portar a terme l'estudi de difracció de raigs-X, la qual està pendent de resolució.

### **II.2.3.2. PREPARACIO DE COMPLEXOS CARBONILATS**

En general, la reacció de complexos del tipus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-L})]\text{A}$  amb monòxid de carboni porta al desplaçament de l'1,5-ciclooctadiè i a l'obtenció de compostos tipus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L-L})]\text{A}$  [27].

Per tractar-se d'un lligand ditioèter no es pot descartar que es formi un complex dinuclear, amb lligand ditioèter pont.

Al bombollejar monòxid de carboni en una dissolució en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]$ , s'obté un sòlid groc, que presenta un anàlisi elemental experimental aproximat a l'anàlisi teòric del complex  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{BINASMe}_2)]_n(\text{ClO}_4)_n$ , si bé el %C dóna superior (Taula 2.19).

II. Disc. de Resultats

TAULA 2.19

Anàlisis elementals			
Complex	%C	%H	%S
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)\text{ClO}_4 + \text{CO}]^{\text{a}}$	49.8	3.9	9.8
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{BINASMe}_2)]_n(\text{ClO}_4)_n^{\text{b}}$	(47.6)	(3.0)	(10.6)

<sup>a</sup> Anàlisi experimental

<sup>b</sup> Anàlisi teòric

Un compost *cis*-dicarbonil mononuclear com l'esperat presentaria dues bandes característiques, fortes, d'intensitat similar, separades 50-60  $\text{cm}^{-1}$  [27]. Ara bé, en aquest cas, l'espectre en dissolució de diclorometà (Figura 2.29) mostra un agrupament de tres bandes característic dels compostos tetracarbonilats (2051(f), 2021(f), 1995(f)) [42-45].

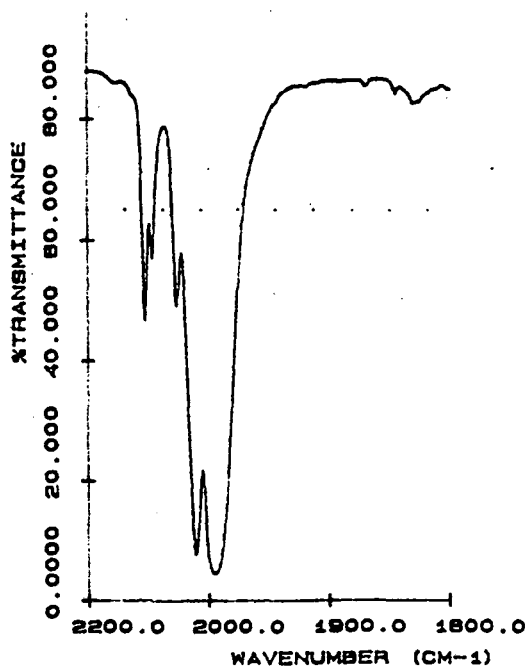


Figura 2.29 Espectre IR en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del producte de reacció de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4 + \text{CO}$

S'ha realitzat la determinació de la nuclearitat mitjançant l'estudi de conductivitats a diferents concentracions entre  $10^{-3}$  i  $5 \cdot 10^{-5}$ . El valor trobat per la pendent A (apartat III.3.3.1) a l'equació d'Onsager:  $\Lambda_e = 154.40 - 791.7 \sqrt{C_e}$  estaria d'acord amb la dinuclearitat del complex.

Malgrat els resultats obtinguts en espectroscopia infraroja i en mesures de conductivitat, l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 2.30) mostra la presència de COD a la molècula. S'ha intentat desplaçar l'olefina completament augmentant el temps de bombolleig de monòxid de carboni i fins i tot realitzant la síntesi sota 5 atmòferes de pressió de CO dins d'un autoclau, però no s'ha observat la completa desaparició del COD a l'espectre de RMN  $^1\text{H}$ .

Això fa pensar que, o bé hi ha una mescla de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$  i  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)(\text{CO})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ , o bé es forma un complex carbonilat que també conté lligands ciclooctadiè, com seria el cas dels proposats (Figura 2.31).

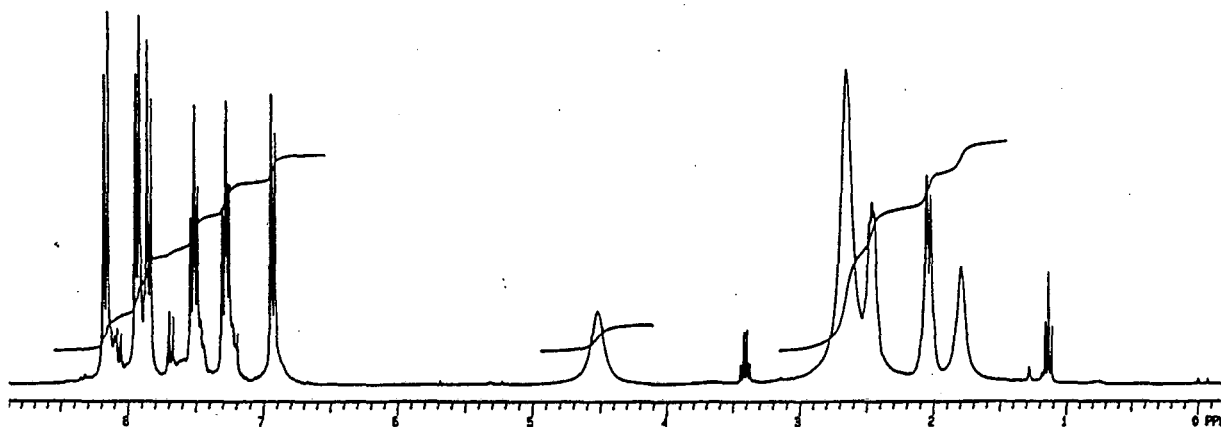
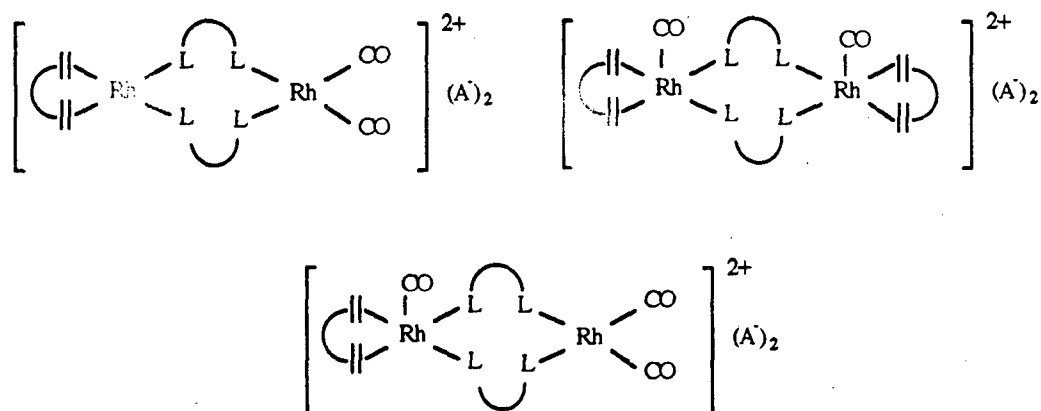


Figura 2.30 Espectre RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producte de reacció de  
 $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4 + \text{CO}$

*II. Disc. de Resultats*



**Figura 2.31.** Possibilitats de productes de reacció.

Probablement, degut a que els pesos moleculars de totes les espècies proposades són molt semblants, les mesures de conductivitat s'han ajustat a una recta amb un bon paràmetre de desviació ( $r = 0.992$ ). Si haguessin estat pesos moleculars molt diferents, les concentracions de les dissolucions preparades, suposant un dels pesos moleculars, no haguessin estat representatives de les concentracions reals i la relació amb les mesures de conductivitat s'hauria allunyat d'un ajust lineal.

## II.2.4. HIDROFORMILACIO D'OLEFINES

L'objectiu de la preparació i caracterització dels nous complexos neutres i catiònics amb pont ditiolat i ditioèter (apartats II.2.2 i II.2.3) és la seva utilització com a precursors d'hidroformilació.

En un treball previ portat a terme en el nostre laboratori [49] es va estudiar la síntesi i activitat catalítica de complexos dinuclears de rodi amb lligand ditiolat pont. Es van preparar compostos del tipus  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$   $n=2,3,4$  com a model per l'estudi de complexos relacionats on el lligand ditiolat fos quiral i van resultar actius precursors de catalitzador en la hidroformilació de 1-hexè i estirè. En el mateix treball es va estudiar l'activitat catalítica, la regio i l'enantioselectivitat en la hidroformilació asimètrica d'estirè utilitzant el complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-DIOS})(\text{COD})_2]$  (Figura 2.12), obtenint només un 4% (S) d'excés enantiomèric.

Per altra banda, no hi ha precedents de l'estudi d'hidroformilació enantioselectiva d'estirè utilitzant complexos mononuclears catiònics de rodi amb lligand ditioèter quiral.

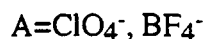
En aquest treball s'ha estudiat l'activitat catalítica dels complexos sintetitzats en l'apartat anterior  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-ditiolat})(\text{COD})_2]$  i  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{ditioèter})]^+$ , i s'ha trobat que dissolucions d'aquests complexos en toluè i en tetrahidrofurà són actives en la reacció d'hidroformilació. Altres sistemes precursors basats en aquests compostos de rodi s'han preparat mitjançant l'addició de lligand fosforat  $\text{PR}_3$  a les dissolucions en condicions d'hidroformilació.

En un primer estudi s'han utilitzat els precursors de catalitzador amb lligands  $(\pm)\text{BINAS}$  i  $(\pm)\text{BINASMe}_2$  racèmics, amb l'objectiu de trobar les condicions òptimes per aplicar els corresponents catalitzadors amb lligands quirals  $(+)\text{BINAS}$  i  $(+)\text{BINASMe}_2$  a hidroformilació asimètrica.



## II. Disc. de Resultats

Així, els complexos utilitzats han estat:



S'ha estudiat el seu comportament com a catalitzadors en la hidroformilació de les següents olefines:

- a. 1-hexè
- b. estirè
- c. 2,3-dihidrofurà
- d. acetat d'isopropenil

S'ha realitzat un estudi de la influència de les condicions de reacció, efectuant les variacions necessàries per a optimitzar els resultats de regio i enantioselectivitat.

### **II.2.4.1. HIDROFORMILACIO D'OLEFINES UTILITZANT PRECURSORS AMB LLIGANDS RACEMICS**

#### **a.- Hidroformilació de 1-hexè**

Inicialment s'ha hidroformilat 1-hexè, amb l'objectiu de realitzar un estudi previ d'activitat catalítica del complex dinuclear  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-(}\pm\text{)BINAS})(\text{COD})_2]$  i poder contrastar la seva activitat amb la d'altres complexos.

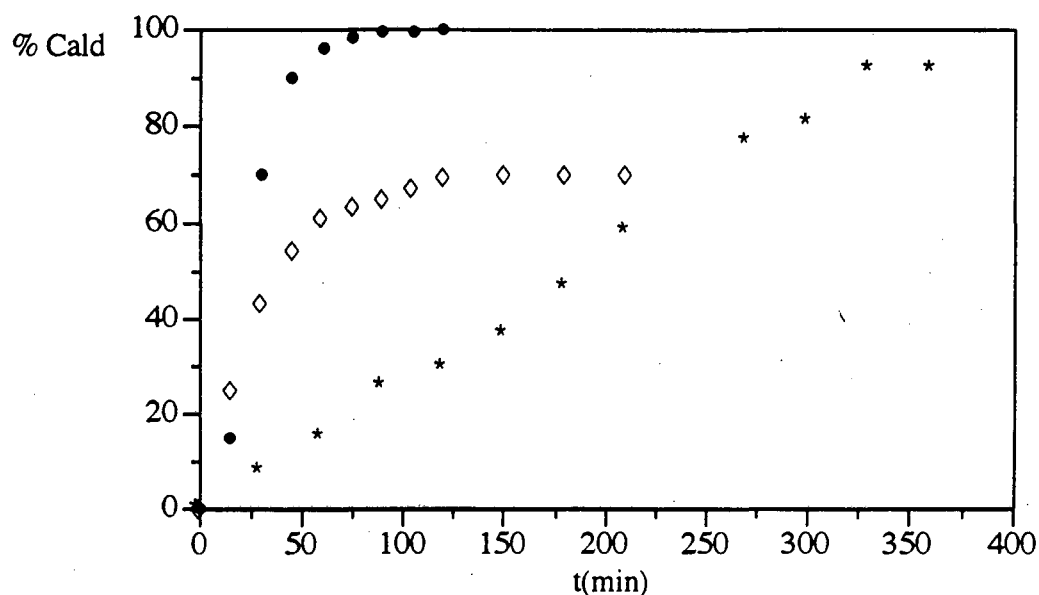
El sistema precursor s'ha format per addició d'excès de trifenilfosfina al complex. Aquest lligand fosforat ha estat escollit per haver donat altes conversions i selectivitats quan s'ha utilitzat amb precursors neutres  $[\text{Rh}(\mu\text{-OAc})(\text{COD})_2]$  i  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$ , tal com s'ha vist en nombroses contribucions a la bibliografia [106].

L'assaig s'ha realitzat en condicions suaus, 5 atm i 80 °C, essent la proporció de gasos monòxid de carboni/hidrogen= 1 i la relació molar substrat/Rh= 400. S'ha

trobat que el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$  és actiu en hidroformilació de 1-hexè donant una conversió en aldehyd del 92% i una selectivitat en n-heptanal del 77% en 6 hores de reacció.

Al comparar l'activitat obtinguda amb el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$  respecte a la dels sistemes similars amb pont tiolat,  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , estudiats per Kalck i col. [41,42], s'observa que pels complexos amb pont tiolat els valors de conversió (100%) i selectivitat (70%) en l'aldehyd lineal que s'obtenen en les mateixes condicions, són similars, si bé el temps de reacció és menor. Així, el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  arriba al 100% en 1.5 hores i  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$  necessita 6 hores (Figura 2.32)

El precursor  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$  ha resultat ser més actiu en hidroformilació d'1-hexè que el catalitzador de Wilkinson,  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . Amb aquest, realitzant la reacció en les mateixes condicions, s'obté una conversió en aldehyd del 70% [45d] (Figura 2.32).



**Figura 2.32.** Comparació de l'activitat dels sistemes (\*)  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$ , (●)  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  i (◇)  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  en la hidroformilació de 1-hexè

## II. Disc. de Resultats

Per altra banda, si es compara amb els sistemes precursors  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 / 5\text{PPh}_3$  ( $\%C_{\text{ald}} = 87, 61\%$  en 1-heptanal) i  $[\text{Rh}(\mu\text{-OAc})(\text{COD})] / 5\text{PPh}_3$  ( $\%C_{\text{ald}} = 75, 47\%$  en 1-heptanal), s'observa que el sistema  $\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2 / 4\text{PPh}_3$  ha resultat ser més actiu i ha donat lloc a una major regioselectivitat en l'aldehid lineal.

Aquestes comparacions són interessants perquè evidencien la presència de nous sistemes. El trencament del pont tiolat en presència de  $\text{PR}_3$  i en condicions d'hidroformilació podria donar lloc a les mateixes espècies que les procedents del catalitzador de Wilkinson [107], obtenint-se els mateixos resultats, cosa que no succeeix en realitat.

Un cop es va comprovar amb una olefina senzilla, que el precursor  $[\text{Rh}(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  era eficaç en condicions d'hidroformilació, es va decidir estendre l'estudi a substrats proquirals amb la finalitat d'indagar el comportament de la reacció amb antelació a l'ús dels catalitzadors quirals.

Amb aquest objectiu es van seleccionar tres substrats, l'estirè, el 2,3-dihidrofurà i l'acetat d'isopropenil, que ja havien estat estudiats en el nostre laboratori i que per la forta polarització del doble enllaç i diferent substitució, feien preveure l'obtenció d'una bona regioselectivitat.

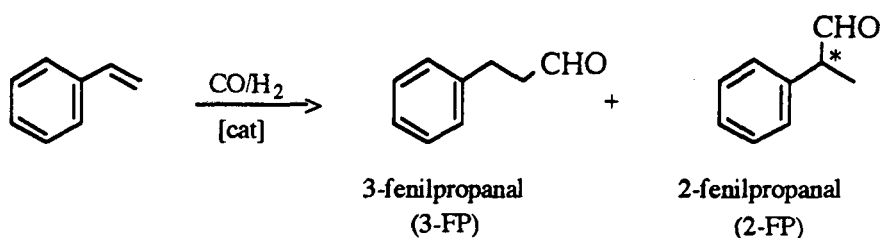
### **b. Hidroformilació d'estirè**

L'estirè és un substrat adequat per començar l'estudi ja que la major part de treballs d'hidroformilació asimètrica descrits a la bibliografia tracten sobre la hidroformilació d'estirè. Això pot ser una bona referència per conèixer l'activitat com a catalitzador quiral dels complexos  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(+)\text{BINAS})(\text{COD})_2]$  i  $[\text{Rh}(\text{COD})(+)\text{BINASMe}_2]$ A.

Per altra banda, com ja s'ha explicat a la Introducció, el 2-fenilpropanal és un producte quiral de gran interès com a model per a la síntesi de fàrmacs. El

derivat per oxidació del producte d'hydroformilació del *p*-isobutilestirè, l'enantiòmer S en concret, dóna lloc a l'àcid S-(+)-ibuprofè, de propietats analgèsiques i antiinflamatòries [108].

De forma general, l'estirè s'hydroformila catalíticament per donar 3-fenilpropanal i 2-fenilpropanal segons la següent reacció:



Esquema 2.20

En la hydroformilació d'estirè amb catalitzadors de rodi es forma majoritàriament l'aldehid ramificat, 2-fenilpropanal. S'han proposat diferents explicacions tals com la formació d'un intermedi  $\pi$ -benzòlic que estabilitzaria l'espècie que, per inserció de monòxid de carboni, condueix a la formació del 2-fenilpropanal, o la diferent labilitat cinètica dels intermedis acil-rodi sota condicions d'hydroformilació [109].

#### Hydroformilació d'estirè amb el precursor $[\text{Rh}_2((\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2]$

A la Taula 2.19 es recullen els resultats de conversió en aldehids i selectivitat quan el precursor utilitzat ha estat  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / n\text{PR}_3$ .

El complex  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2]$  és actiu en la hydroformilació d'estirè (assaig 1) a 30 atm i 80 °C donant lloc a un 58% de conversió en aldehids i a una selectivitat del 52% en 2-fenilpropanal (2-FP).

Pel que es coneix, no es troben a la bibliografia sistemes d'aquest tipus amb lligand S-dador que siguin actius sense addicionar lligand fosforat.

**TAULA 2.19**

Resultats d'hidroformilació d'estirè amb el sistema precursor  $[Rh_2(\mu-(\pm)BINAS)(COD)_2] / PR_3$

ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	t(h)	%C <sub>ald</sub>	%3-FP	%2-FP
1	-	30	80	24	58	48	52
2 <sup>a</sup>	4 PPh <sub>3</sub>	5	80	22	80	15	85
3	4 PPh <sub>3</sub>	30	80	3	100	8	92
4	10 PPh <sub>3</sub>	30	40	20	98	6	94
5	10 PPh <sub>3</sub>	80	40	5	77	6	94
6 <sup>a</sup>	4 P*	5	80	6	90	60	40

Condicions: Relació substrat / Rh = 400, CO / H<sub>2</sub> = 1/1, Dissolvent: THF (Toluè), Concentració del precursor:  $6.7 \times 10^{-3}$  M  
 3-FP= 3-fenilpropanal, 2-FP= 2-fenilpropanal, P\*= tri(*orto*-terc-butilfenil)fosfit

Quan s'utilitza el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / n\text{PPh}_3$  s'obtenen excel·lents conversions i selectivitats en 2-FP. Els sistemes catalítics s'han format per addició del lligand fosforat al complex en proporcions P/Rh= 2, 5 (n= 4, 10).

Les reaccions s'han realitzat a diferents pressions (5, 30 i 80 atm) i a temperatures (40 i 80 °C).

S'observa que a l'augmentar la pressió de 5 a 30 atm (assajos 2 i 3), es produeix un increment de la velocitat de reacció i de la selectivitat en 2-FP (del 85 al 92%).

Per altra banda, es coneixia que un augment de l'excés de trifenilfosfina i una disminució de la temperatura produeixen un lleuger augment de la selectivitat en 2-FP [49b]. Així, a una mateixa pressió (30 atm), s'observa una selectivitat del 92% en 2-FP quan P/Rh= 2 i T=80 °C (assaig 3) mentre que quan P/Rh= 5 i T= 40°C (assaig 4) la selectivitat és del 94%, encara que la velocitat de reacció és menor. L'augment de la pressió a 80 atm amb temperatura de 40 °C no millora la selectivitat.

L'estudi de la reactivitat del complex  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2]$  amb CO i  $\text{PR}_3$  demostra que es produeixen espècies carbonilades i mixtes CO- $\text{PR}_3$  on es manté el pont ditiolat. Ara bé, com les condicions utilitzades en hidroformilació són més dràstiques, es podria donar el trencament del pont per conduir a espècies mononuclears derivades de les del catalitzador de Wilkinson.

Si es donés aquest cas, els resultats d'activitat i regioselectivitat del sistema  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / n\text{PR}_3$  serien similars als dels precursors  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  o  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2] / n\text{PPh}_3$  ja que es podrien produir les mateixes espècies actives .

Per tant, es va realitzar l'estudi de la hidroformilació d'estirè amb els sistemes  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2] / n\text{PPh}_3$  i  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (Taula 2.20) en algunes de les condicions utilitzades pel precursor  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$  amb l'objectiu de comparar els resultats finals.

### TAULA 2.21

Resultats d'hidroformilació d'estirè amb el sistema precursor [Rh(COD)(±)BINASMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>A

ASSAIG	L	P(atm)	T(°C)	t(h)	%C-aldehids	%3-FP	%2-FP
13	-	5	80	48	2	44	56
14	-	30	80	24	89	33	67
15	3 (±)BINASMe <sub>2</sub>	30	80	24	99	44	56
16	3 (±)BINASMe <sub>2</sub>	80	40	3	100	6	94
17	3 (±)BINASMe <sub>2</sub>	80	25	24	98	4	96
18 <sup>a</sup>	4 PPh <sub>3</sub>	5	80	24	16	49	51
19	4 PPh <sub>3</sub>	30	80	24	99	13	87

Condicions: Relació substrat / Rh = 400, CO / H<sub>2</sub> = 1/1, Dissolvent: THF, Concentració del precursor: 6.7x10<sup>-3</sup> M

<sup>a</sup>S'observa 22% producte hidrogenat (etilbenzè)

3-FP= 3-fenilpropanal, 2-FP= 2-fenilpropanal

En general, s'observa que el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / n\text{PPh}_3$  dóna lloc a regioselectivitats majors en 2-fenilpropanal que els sistemes de referència, la qual cosa fa pensar en la presència d'espècies catalítiques diferents. L'assaig 9 realitzat en absència de  $\text{PPh}_3$  i a elevades pressions seria representatiu del comportament de l'espècie carbonilada i els resultats obtinguts coincideixen amb els trobats a la bibliografia quan es parteix de  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$  [109b].

Quan s'utilitza el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu-(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / n\text{P}^*$  ( $\text{P}^* = \text{tri}(\text{orto-terc-butilfenil})\text{fosfit}$ ), s'obté una selectivitat major en l'aldehid lineal 3-fenilpropanal (3-FP). Això és degut al fet de que  $\text{P}^*$  és un lligand molt voluminós, ( $\theta = 175^\circ$ ), i predominen en aquest cas els efectes estèrics sobre els electrònics. Així, a 5 atm i  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{P/Rh} = 2$ , s'obté un 90% de conversió en aldehids i un 60% de selectivitat en 3-FP durant 6 hores de reacció (assaig 6).

#### Hidroformilació d'estirè amb el precursor $[\text{Rh}(\text{COD})((\pm)\text{BINASMe}_2)]\text{A}$

No s'han trobat a la bibliografia precedents de precursors d'hidroformilació de rodi(I) mononuclears catiònics amb lligand ditioèter quirals

A la Taula 2.21 es recullen els resultats de conversió en aldehids i selectivitats quan el precursor de catalitzador utilitzat ha estat el complex  $[\text{Rh}(\text{COD})((\pm)\text{BINASMe}_2)]\text{A}$ .

S'observa que el precursor ha resultat ser actiu en absència de lligand fosforat a partir de 30 atm de pressió. A 30 atm i  $80^\circ\text{C}$ , (assaig 14), s'obté un 89% de conversió i una selectivitat del 67% en 2-fenilpropanal.

Degut a que a altes pressions de CO es poden formar espècies en les que el CO desplaça al lligand ditioèter, s'ha adicionat un excés de lligand  $\text{BINASMe}_2$   $[\text{Rh}(\text{COD})((\pm)\text{BINASMe}_2)\text{A} / 3(\pm)\text{BINASMe}_2]$ . A 30 atm i  $80^\circ\text{C}$  (assaig 15) s'ha obtingut un 99% de conversió en aldehid i un 56% de l'aldehid ramificat. A l'augmentar la pressió a 80 atm i baixar la T a  $40^\circ\text{C}$  (assaig 16) s'ha arribat a un 100% de conversió i la selectivitat és del 94% en 2-FP, encara que la selectivitat obtinguda fa pensar en la presència de l'espècie carbonilada [109b].



**TAULA 2.20**

Resultats d'hidroformilació d'estirè amb els sistemes precursors  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 / \text{PR}_3$  i  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

ASSAIG	PRECURSOR	L	P(atm)	T(°C)	t(h)	%Cald	%3-FP	%2-FP
7	$[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$	4 PPh <sub>3</sub>	5	80	20	65	53	47
8	$[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$	4 PPh <sub>3</sub>	30	80	5	100	20	80
9	$[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$	-	80	40	6	98	7	93
10	$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-	5	80	20	100	39	61
11	$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-	30	80	6	100	20	80
12	$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-	30	60	6	97	8	92

Condicions: Relació substrat / Rh = 400, CO / H<sub>2</sub> = 1/1, Disolvent: Toluè, Concentració del precursor:  $6.7 \times 10^{-3}$  M  
 3-FP= 3-fenilpropanal, 2-FP= 2-fenilpropanal

Amb l'objectiu de realitzar l'estudi de l'enantioselectivitat en funció de la temperatura, s'ha intentat treballar a temperatures baixes per veure si el sistema encara resultava actiu i si canviava la regioselectivitat. S'ha trobat que a 80 atm i 25°C (assaig 17), el sistema  $[\text{Rh}(\text{COD})(\pm)\text{BINASMe}_2]\text{A} / 3(\pm)\text{BINASMe}_2$  és capaç d'hydroformilar estirè amb un 98% de conversió tot i que la regioselectivitat és la mateixa.

Per altra banda, quan s'utilitza el sistema amb trifenilfosfina  $[\text{Rh}(\text{COD})(\pm)\text{BINASMe}_2]\text{A} / 4\text{PPh}_3$  s'observa reacció d'hydrogenació (22%) en condicions de 5 atm i 80 °C, aconseguint només un 16% de conversió en aldehids (assaig 18).

Es necessari augmentar la pressió a 30 atm (assaig 19) per obtenir un 99% de conversió i un 87% de regioselectivitat en l'aldehid ramificat. Aquesta selectivitat es major que l'obtinguda a les mateixes condicions de pressió i temperatura però sense  $\text{PPh}_3$  (assaig 14). Ara bé, l'addició de  $\text{PPh}_3$  podria desplaçar al lligand ditioèter donant lloc a la formació d'espècies sense lligand S-dador (veure Taula 2.20, assaig 8).

Es de destacar que el sistema  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{A}$  sense  $\text{PPh}_3$ , és capaç d'hydroformilar estirè. Ja que no existeixen precedents d'hydroformilació emprant sistemes catalítics només amb lligands tioèter, es va plantejar l'estudi de la inducció quiral d'aquests complexos en la hydroformilació asimètrica d'estirè.

Per altra banda, si es compara el sistema catalític  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{A}$  amb els precursors  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 / n\text{PR}_3$  i  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (Taula 2.20) s'observa que tant l'activitat com la regioselectivitat són molt semblants en les mateixes condicions.

Això va portar a fer un estudi d'espectroscopia IR de les dissolucions finals de reacció i es va trobar que quan es partia de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  (assaig 7) apareixien tres bandes actives a 2077 (f), 2043 (m) i 2007 (m)  $\text{cm}^{-1}$  i pel precursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$  (assaig 18) només apareixia una banda a 2077  $\text{cm}^{-1}$ .

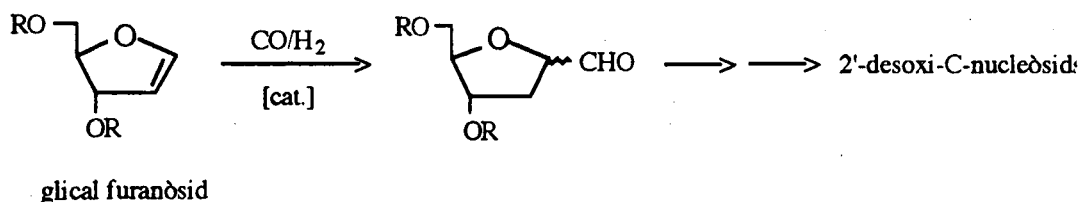
Degut a que l'estudi de síntesi i reactivitat realitzat paral·lelament de la reacció  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$  amb CO ha donat lloc a mescles de diferents

## II. Disc. de Resultats

espècies carbonilades (veure part experimental) no es pot predir quina ha estat l'espècie catalítica activa però sembla ser que no coincideix amb la present en el sistema precursor  $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 / n\text{PR}_3$ .

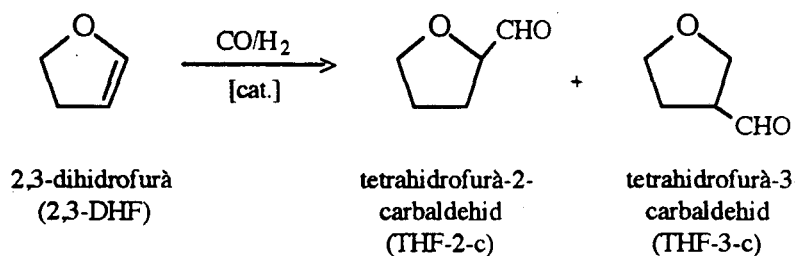
### c. Hidroformilació de 2,3-dihidrofurà

L'interès de la hidroformilació del 2,3-dihidrofurà radica en que es pot prendre com a model de comportament dels glicals furanòsids. La introducció d'un grup formil en el carboni 1 dels glicals d'aquest tipus suposaria una via fàcil d'accés als 2-desoxi-C-glicòsids i eventualment a 2-desoxi-C-nucleòsids (Esquema 2.21) [110].



**Esquema 2.21.** Síntesi dels 2'-desoxi-C-nucleòsids

La hidroformilació del 2,3-dihidrofurà dóna lloc als aldehids tetrahidrofurà-2-carbaldehid i tetrahidrofurà-3-carbaldehid segons es mostra a l'Esquema 2.22.



**Esquema 2.22**

A la bibliografia es recullen dos treballs referents a la hidroformilació de 2,3-dihidrofurà. A la patent de l'any 1973 [111] s'utilitza el precursor  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , obtenint-se una conversió en aldehids del 95 % amb baixa selectivitat en tetrahidrofurà-2-carbaldehid, 35 %, a 95 °C i 60 atm de pressió. L'altre treball, realitzat en els nostres laboratoris, recull l'estudi de la hidroformilació de 2,3- i 2,5-dihidrofurà en diferents condicions de pressió i temperatura, utilitzant el precursor  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})_2] / n\text{PR}_3$  (R = Ph, O-*o*-<sup>1</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [45d].

S'ha assajat el precursor de catalitzador  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}(\pm)\text{BINAS})(\text{COD})_2] / 4\text{PPh}_3$  sobre la hidroformilació de 2,3-dihidrofurà, en condicions suaus (5 atm i 80 °C) i s'ha arribat a un 86 % de conversió en aldehids amb un 50% de tetrahidrofurà-2-carbaldehid.

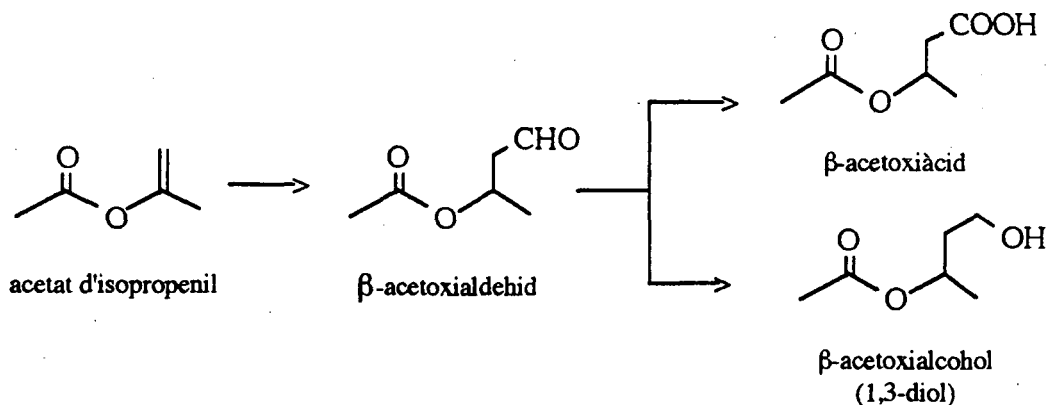
L'augment de la pressió a 30 atm, no va millorar de forma significativa la selectivitat per la qual cosa es va valorar que els resultats no eren suficientment positius com per assajar la reacció amb catalitzador quiral.

#### **d. Hidroformilació d'acetat d'isopropenil**

La hidroformilació d'èsters d'àcids saturats i alcohols insaturats condueix a la formació d'acetoxialdehids. Aquests compostos tenen gran importància com a productes de partida per a la síntesi de diols i també, si la reacció és enantioselectiva, per a la síntesi de productes naturals [112].

La hidroformilació d'acetat d'isopropenil permetria l'obtenció de β-hidroxi aldehids i, per tant, de β-hidroxiàcids i 1,3-diols (Esquema 2.23) ja que, en aquest substrat, predominaria l'efecte estèric sobre l'electrònic donant lloc a la introducció preferent del grup formil sobre el carboni terminal. Per efectes electrònics, tant els grups èter com acetoxi dirigeixen la hidroformilació a l'obtenció de l'aldehid α [8] possiblement perquè un grup electroattractor estabilitza l'espècie alquilica que condueix a la formació de l'aldehid en el carboni contigu perquè la velocitat d'inserció de CO en l'enllaç metall-alquil veí a l'oxigen és major.

## II. Disc. de Resultats



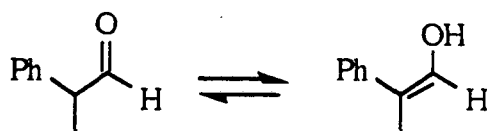
Esquema 2.23. Obtenció de  $\beta$ -hidroxiàcids i 1,3-diols

En estudis previs realitzats amb altres precursors de catalitzador s'ha comprovat que l'ús de la trifenilfosfina com a lligand auxiliar no permetia hidroformilar l'acetat d'isopropenil, en canvi, el  $P^*$  donava lloc a bons rendiments.

Malgrat tot, quan l'acetat d'isopropenil es va tractar en condicions suaus d'hydroformilació, 30 atm i 80 °C, amb el sistema  $[Rh_2(\mu-(\pm)BINAS)(COD)_2] / 10 P^*$  només es va obtenir una conversió en aldehids del 10% amb un 66% en 2-acetoxibutanal. Aquest resultat no donava esperances quant a la conversió a la que es podria arribar i per altra banda la selectivitat era baixa, per la qual cosa es va abandonar l'estudi.

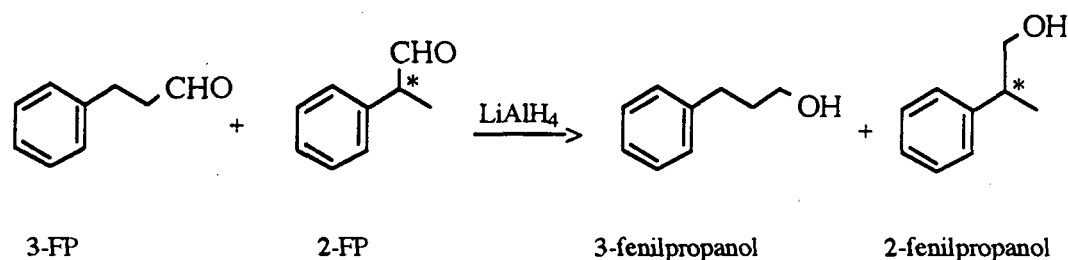
### II.2.4.2. HIDROFORMILACIO ASIMETRICA D'ESTIRE

El primer problema a solucionar al començar l'estudi de la hidroformilació asimètrica va ser el de posar a punt tècniques per la mesura d'excessos enantiomèrics. La mesura de l'excés enantiomèric (e.e.) en 2-fenilpropanal presenta dificultats degut a la tendència dels aldehids a racemitzar, per desplaçament de l'equilibri a la forma endèrica (Esquema 2.24), en presència de medis bàsics o lleugerament àcids.



Esquema 2.24

Per tant, la mesura de l'e.e. s'ha de fer ràpidament un cop finalitzada la reacció d'hydroformilació. Una alternativa és reduir els aldehids obtinguts de la reacció d'hydroformilació als alcohols corresponents i mesurar l'e.e. a partir dels alcohols (Esquema 2.25). Tanmateix, Consiglio i col [113] van realitzar un estudi de diverses reaccions de reducció i van comprovar que es donava racemització durant el procés quan s'utilitza  $\text{LiAlH}_4$  com a reductor. Si bé aquesta és petita, existeix el risc de mesurar e.e. menors dels reals.



Esquema 2.25

Malgrat que en toluè la hydroformilació d'estirè té lloc satisfactòriament, la reducció dels aldehids a alcohols sobre la mateixa dissolució de reacció és massa lenta. Per tant, es va decidir utilitzar tetrahydrofurà en el qual la reducció a alcohols és immediata i tetrahidru de liti i alumini perquè malgrat tot, els riscos d'isomerització eren molt petits i presentava avantatges en quant a rapidesa i eficàcia. Els estudis previs amb els mateixos precursors però amb lligands racèmics confirmen que el canvi de disolvent no afecta la conversió ni la selectivitat.

Davant la dificultat que presenta la mesura dels excessos enantiomèrics s'ha plantejat la necessitat d'un estudi sistemàtic de diferents mètodes. Així, s'han emprat:

## II. Disc. de Resultats

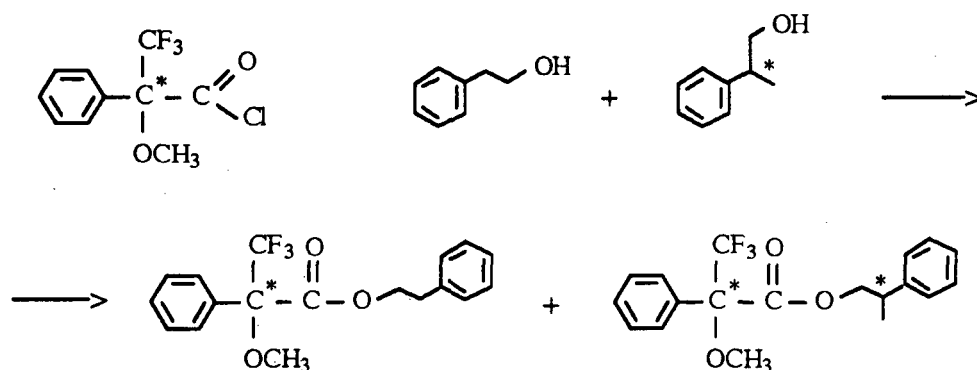
- \* Cromatografia de gasos amb columna quiral.
- \* RMN  $^{19}\text{F}$  dels corresponents ésters de Möscher.
- \* RMN  $^1\text{H}$  utilitzant el reactiu de desplaçament químic tris[3-heptafluoro propilhidroximetilè-(+)-camforat]europi (III) ( $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$ ).

### \* Cromatografia de gasos amb columna quiral

Per separar els alcohols, s'ha utilitzat una columna capilar quiral que conté rebliment tipus ciclodextrina. Aquest tipus de columna permet una millor resolució dels enantiòmers del 2-fenilpropanol que dels del 2-fenilpropanal. L'assignació dels enantiòmers s'ha fet en base a estudis previs realitzats als nostres laboratoris [49b].

### \* RMN $^{19}\text{F}$ dels corresponents ésters de Möscher

La reacció dels alcohols 2-fenilpropanal i 3-fenilpropanal amb el clorur de l'àcid ( $\alpha$ -metoxi- $\alpha$ -trifluorometil)fenilacètic dóna lloc als corresponents ésters (Esquema 2.26), segons el mètode descrit a la bibliografia [114]:

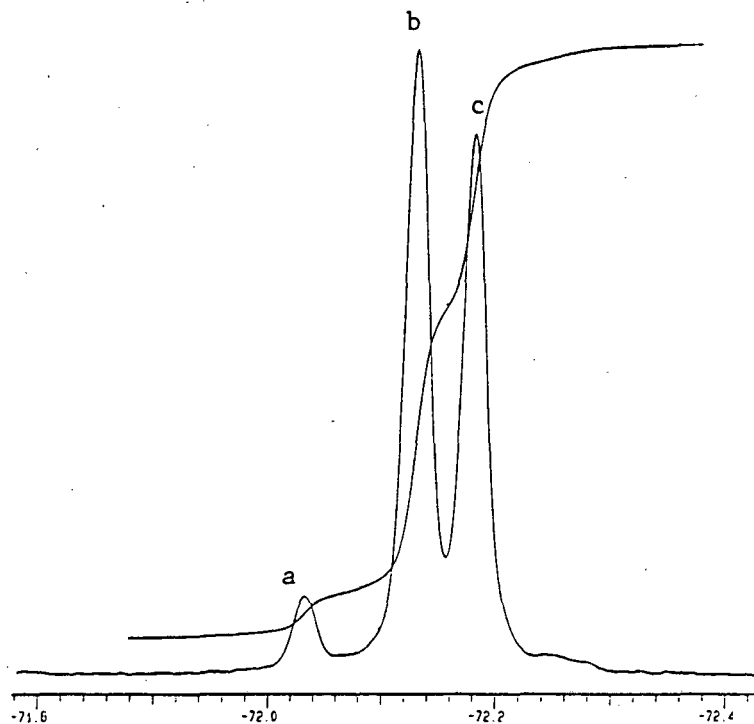


Esquema 2.26. Esters de Mosher del 2-FP i 3-FP

S'obtenen tres productes de reacció: l'èster derivat del 3-fenilpropanol i els dos èsters diastereoisòmers derivats del 2-fenilpropanol. En RMN de  $^1\text{H}$  va resultar impossible distingir els diastereoisòmers, tant els del grup  $\text{OCH}_3$  com els del  $\text{CH}_3$ , per la qual cosa es va optar per analitzar els senyals de  $\text{CF}_3$  en RMN de  $^{19}\text{F}$ . Cada un dels tres èsters dóna un singlet en espectroscopia RMN de  $^{19}\text{F}$  amb diferent valor de desplaçament químic (Figura 2.33). Mitjançant les integracions, es poden calcular els percentatges de cada producte i per tant, l'excés enantiomèric.

En tots els casos és precís realitzar un acurat rentat amb  $\text{NaCO}_3\text{H}$  (aq) de la dissolució resultant en l'obtenció dels èsters, ja que sino els senyals corresponents a l'àcid i al clorur d'àcid dificulten l'assignació.

L'assignació dels èsters s'ha fet en base a experiments previs de la reacció a partir dels aldehids comercials 2-fenilpropanal i 3-fenilpropanal i mescles d'ells en proporcions conegudes. L'assignació dels enantiòmers s'ha realitzat per comparació amb els resultats obtinguts per cromatografia de gasos.



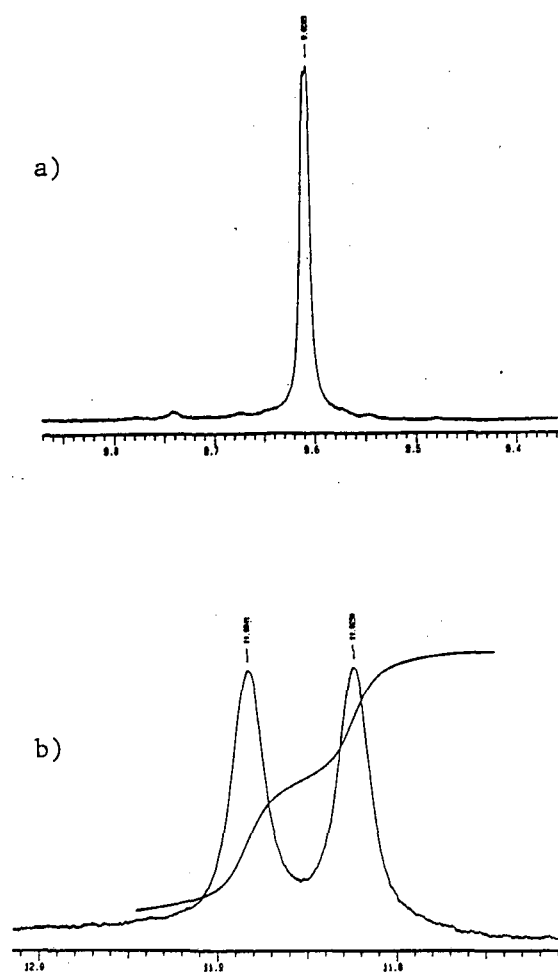
**Figura 2.33.** Espectre RMN  $^{19}\text{F}$  dels èsters de Mosher derivats del 3-fenilpropanol (a), del S-2-fenilpropanol (b) i del R-2-fenilpropanol (c) (assaig 27) mostrant un 6% d'e.e.



## II. Disc. de Resultats

### \* RMN $^1\text{H}$ utilitzant el reactiu de desplaçament químic $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$

La determinació de l'excés enantiomèric directament dels aldehids, s'ha fet per espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  utilitzant el reactiu de desplaçament químic tris[3-heptafluoropropilhidroximetilè-(+)-camforat]europi (III),  $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$ , (Figura 2.34). L'assignació dels enantiòmers del 2-fenilpropanal es troba descrita a la bibliografia [17c], sent l'enantiòmer S el que apareix a desplaçament superior.



**Figura 2.34.** Espectres de RMN  $^1\text{H}$  de la separació dels aldehids amb  $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$  mostrant un 2% d'e.e. (assaig 28) abans (a) i després (b) de l'addició de  $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$

### Hidroformilació asimètrica d'estirè amb el precursor $[Rh_2((+)BINAS)(COD)_2]$

Els resultats de conversió, regio i enantioselectivitat utilitzant com a sistema precursor  $[Rh_2((+)BINAS)(COD)_2]$  a l'hidroformilar asimètricament estirè es troben a la Taula 2.22.

Quan s'ha assajat el precursor  $[Rh_2((+)BINAS)(COD)_2]$ , sense presència de lligand fosforat a 30 atm de pressió i 80 °C de temperatura (assaig 20), s'obté 77% de conversió en aldehids, 56% de regioselectivitat en 2-FP i un e.e. del 11% (S).

A l'afegir trifenilfosfina al sistema en relació P/Rh= 1 (assaig 21) s'observa que a la mateixa pressió s'obté una velocitat major, junt amb una excel.lent regioselectivitat del 92% en 2-FP. Ara bé, s'observa una disminució de l'enantioselectivitat (4-7%). No es pot descartar que el descens de l'e.e. obtingut sigui degut a la substitució de part dels lligands ditiolat quirals (+)BINAS per  $PPh_3$ , amb la conseqüent pèrdua de quiralitat del catalitzador.

### Hidroformilació asimètrica d'estirè amb el precursor $[Rh(COD)((+)BINASMe_2)]A$

Els resultats de conversió, regio i enantioselectivitat a l'hidroformilar asimètricament estirè utilitzant el sistema precursor  $[Rh(COD)((+)BINASMe_2)]A$  es troben a la Taula 2.23.

Quan s'utilitza el complex  $[Rh(COD)((+)BINASMe_2)]A$  sense lligand fosforat addicional a 30 atm i 80 °C (assaig 22), s'ha obtingut un 98% de conversió en aldehids, un 51% de regioselectivitat en 2-FP i un 6%(S) d'e.e.

Un augment de la pressió a 80 atm (assaig 23) provoca un lleugeríssim augment de l'e.e. al 8% (S), mantenint-se la conversió en aldehids i augmentant al 71% la selectivitat en 2-FP.

Per altra banda, si es mantenen les condicions de 30 atm i 80 °C, però s'afegeix un excés de lligand ditiòèter quirals (assaig 24), s'aconsegueix un augment de l'e.e. a un 13%, mantenint la conversió i la regioselectivitat .

**TAULA 2.22**

Resultats d'hidroformilació asimètrica d'estirè amb el sistema precursor  $[\text{Rh}_2((+)\text{BINAS})(\text{COD})_2]$

ASSAIG	L	P(atm)	T(°C)	t(h)	%Caldehids	%3-FP	%2-FP	%e.e.
20	-	30	80	24	77	44	56	11(S) <sup>a</sup>
21	2 PPh <sub>3</sub>	30	60	4	100	8	92	4(S) <sup>a</sup> 7(S) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Determinat per cromatografia de gasos, <sup>c</sup> Determinat per RMN <sup>1</sup>H amb  $[\text{Eu}(\text{hfbc})_3]$

### TAULA 2.23

Resultats d'hydroformilació asimètrica d'estirè amb el sistema precursor [Rh(COD)((+)-BINASMe<sub>2</sub>)]A

ASSAIG	L	P(atm)	T(°C)	t(h)	%Aldehids	%3-FP	%2-FP	%e.e.
22	-	30	80	24	98	49	51	6(S) <sup>a</sup>
23	-	80	80	24	91	29	77	8(S) <sup>a</sup> 8(S) <sup>b</sup>
24	3 (+)BINASMe <sub>2</sub>	30	80	24	90	46	53	13(S) <sup>a</sup>
25	3 (+)BINASMe <sub>2</sub>	80	80	24	100	16	84	14(S) <sup>a</sup> 7(S) <sup>f</sup>
26	3 (+)BINASMe <sub>2</sub>	80	60	24	100	9	91	3(S) <sup>a</sup>
27	3 (+)BINASMe <sub>2</sub>	80	40	3 24	60 100	7 6	93 94	3(S) 6(S) <sup>a</sup> 6(S) <sup>b</sup>
28	3 (+)BINASMe <sub>2</sub>	80	25	16	81	4	96	2(S) <sup>a</sup> 2(S) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Determinat per cromatografia de gasos, <sup>b</sup> Determinat per RMN <sup>19</sup>F dels derivats de Mosher, <sup>c</sup> Determinat per RMN <sup>1</sup>H amb [Eu(hfbc)<sub>3</sub>]

## *II. Disc. de Resultats*

Un augment de la pressió (80 atm), i presència de lligand quirals en excés (assaig 25), dóna lloc a un e.e. del 14%. En aquest cas la regioselectivitat obtinguda fa pensar que malgrat que es treballa a 80 atm, no és l'espècie carbonilada la que actua (veure assaig 9, Taula 2.20).

A la bibliografia es recull que, entre altres factors, l'enantioselectivitat es pot veure afectada per la temperatura ja que aquesta incideix en l'estabilitat de les diferents conformacions [23]. Per això, s'ha realitzat un estudi de l'efecte de la temperatura sobre l'enantioselectivitat mantenint les condicions de pressió (80 atm), i presència d'excés de lligand quirals (assajos 25-28).

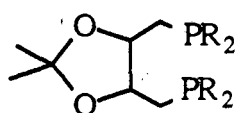
En general, s'observa que una disminució de la temperatura provoca una caiguda de l'e.e. Així al passar de 80°C a 60°C s'observa una disminució del 14% al 3% d'e.e. Quan s'arriba a 25 °C (assaig 28), el sistema segueix resultant actiu, però el baix e.e. obtingut (2%) i l'excel·lent regioselectivitat en 2-FP (96%) resultant, fa pensar que el lligand tioèter no està unit a l'espècie catalítica activa.

Pel que fa a l'enantioselectivitat, la utilització dels lligands ditiolats (+)BINAS i (+)BINASMe<sub>2</sub> no millora els excessos enantiomèrics obtinguts amb catalitzadors de rodi, si bé es troba en el rang de valors publicats (Taula 2.24).

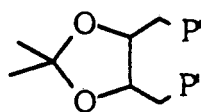
**TAULA 2.24**

Selecció de resultats bibliogràfics en la hidroformilació d'estirè

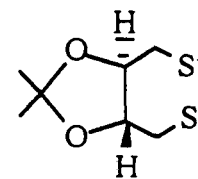
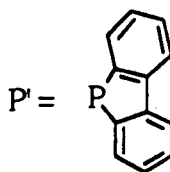
PRECURSOR	LLIGAND QUIRAL	%e.e	REF.
[Rh( $\mu$ -Cl)(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	(+)BzMePhP	28.3(S)	[112]
[Rh( $\mu$ -Cl)(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	(-)-DIOP	18.3(R)	[115]
[Rh( $\mu$ -Cl)(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	(-)-DIOP-BDP BDP = dibenzofosfol-5-il	27.6(S)	[115]
[Rh(CO) <sub>12</sub> ]	(-)-Et-DIOP	0.2(S)	[18]
[Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	(-)-Cy-DIOP Cy = ciclohexil	0.4(R)	[18]
[RhCl(CO)((+)(DIOP)]	(+)-DIOP	14.4(S)	[116]
[Rh <sub>2</sub> ( $\mu$ -(-)DIOS)(COD) <sub>2</sub> ]	(-)-DIOS	4(S)	[49b]



R-DIOP  
R = Et, Cy



BDP-DIOP

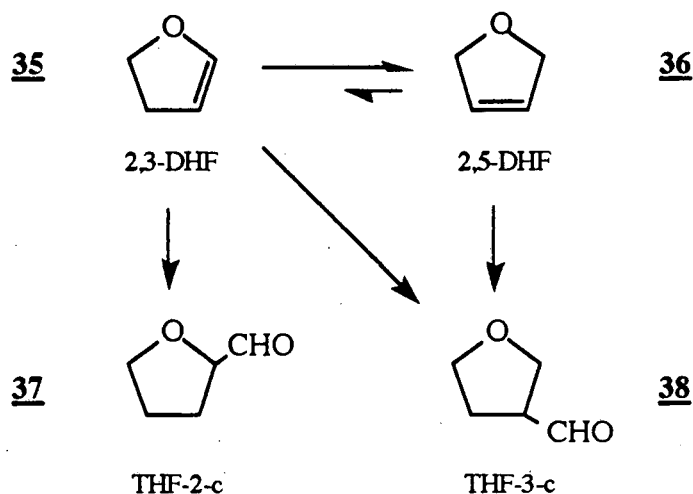


(-)-DIOS

**II.3. HIDROFORMILACIO D'ETERS, ESTERS I  
CARBAMATS ALILICS**

Dins del projecte de treball que es porta a terme en el nostre laboratori, sobre l'aplicació dels complexos organometàl·lics de rodi amb pont tiolat com a catalitzadors en reaccions d'hidroformilació, s'havia demostrat que la hidroformilació d'èters vinílics i al·fics cíclics amb el precursor de catalitzador  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2]$  (**34**) transcorre amb elevats rendiments, depenent la regioselectivitat de la reacció, del tipus de lligand fosforat utilitzat i de les condicions de reacció [45c,e].

Així, a partir del 2,3-dihidrofurà (**35**) i utilitzant com a catalitzador el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2] + \text{P}^*$ , tri-(*orto*-terc-butilfenilfosfit), es podia obtenir el compost **37** amb un 77% de rendiment (Esquema 2.27). Per altra banda, a partir del 2,5-dihidrofurà (**36**) i utilitzant el precursor de catalitzador  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2]$  (**34**) es podia obtenir l'aldehid **38** (99%) o el **37** (70%) segons que el reactiu auxiliar fos trifenilfosfina o tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit i treballant en diferents condicions de pressió i temperatura.



Esquema 2.27. Hidroformilació de 2,3-dihidrofurà i 2,5-dihidrofurà

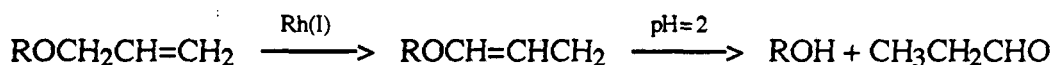


## II. Disc. de Resultats

El fet de què a partir dels èters **35** i **36** es pogués obtenir el compost **37** amb pràcticament els mateixos rendiments era degut a la ràpida isomerització de **36** a **35** que tenia lloc en les condicions de treball, com es va demostrar per un estudi realitzat prenent mostres a diferents temps de reacció, comprovant que la isomerització de **36** a **35** era pràcticament total quan la reacció d'hidroformilació era encara incipient.

La isomerització és una reacció secundària que acompanya habitualment a moltes de les reaccions d'alquens catalitzades per metalls de transició, sent habitual en aquest camp la investigació orientada a minimitzar aquesta reacció que tan negatius efectes té en el rendiment i en la selectivitat. Malgrat tot, la isomerització ha estat aprofitada en alguns casos amb finalitats sintètiques.

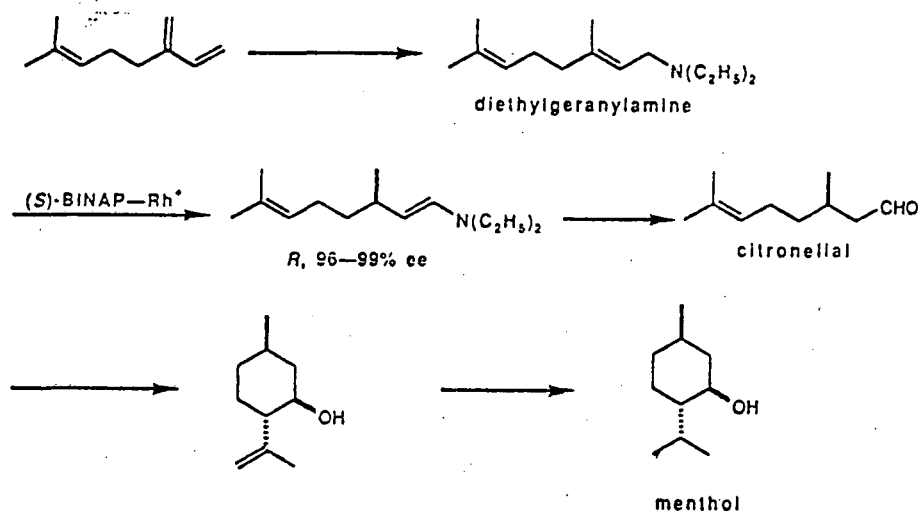
Així, E.J.Corey [117] descriu un mètode de desprotecció d'èters alílics que implicava la isomerització inicial de l'èter alílic a èter vinílic i la hidròlisi àcida d'aquest últim, més reactiu en aquestes condicions que l'alil èter. Indubtablement, la isomerització sempre té lloc generant l'èter vinílic, on el doble enllaç és termodinàmicament més estable degut a la conjugació amb els parells d'electrons lliures de l'oxigen (Esquema 2.28).



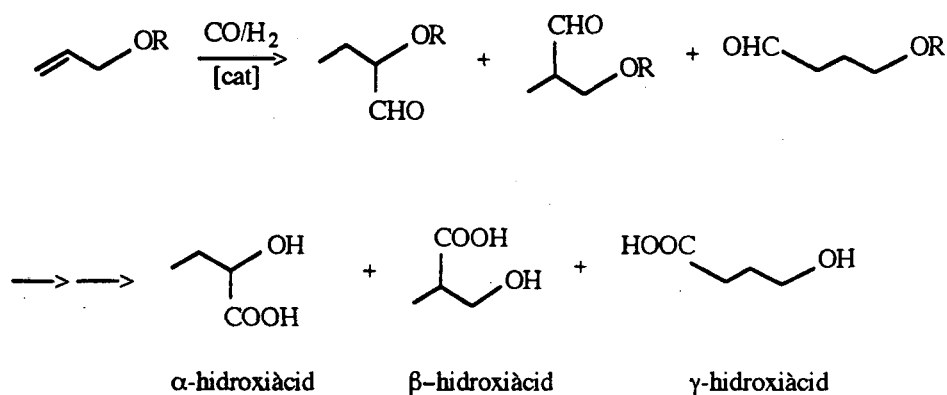
Esquema 2.28

Per altra banda, R.Noyori [96] descriu com en la síntesi del (-) mentol, l'etapa clau és la isomerització enantioselectiva de la dietilgeranilamina a la citronellal dietilenamina, catalitzada per complexos de Rh(I) amb lligand (-) BINAP, donant lloc a excessos enantiomèrics del 96-99% (Esquema 2.29).

En aquest context, i donat que es disposava d'un sistema catalític que era actiu en hidroformilació però que també tenia capacitat d'isomeritzar a una velocitat encara major que la d'hidroformilació, es va decidir estudiar les possibilitats d'aquest sistema catalític en la hidroformilació d'èters alílics amb la finalitat d'obtenir  $\alpha$ -hidroxialdehids davant els  $\beta$  o  $\gamma$  més habituals (Esquema 2.30), la qual cosa suposaria un via fàcil de síntesi de  $\alpha$ -hidroxiàcids.



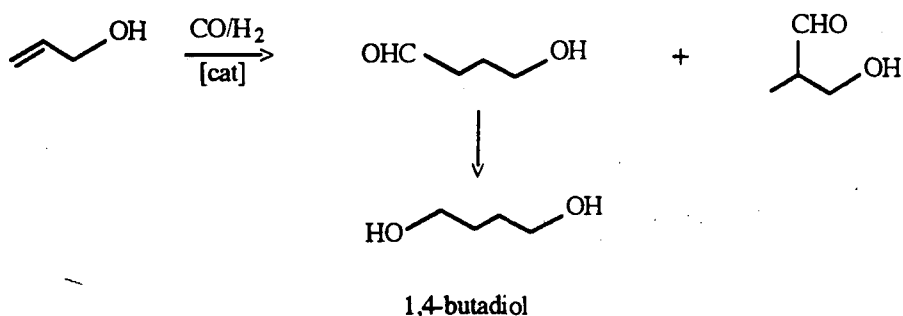
**Esquema 2.29.** Síntesi del (-)-mentol



**Esquema 2.30.** Hidroformilació d'èters al·lílics. Obtenció de  $\alpha$ -hidroxiàcids.

A la bibliografia es troben nombrosos treballs d'hidroformilació d'alcohol al·lílic [8,118], els quals estan principalment orientats a la síntesi de 1,4-butadiol (Esquema 2.31), que és un producte de partida per a la síntesi de diferents plàstics.

## II. Disc. de Resultats



**Esquema 2.31.** Hidroformilació d'alcohol al·lic. Obtenció de 1,4-butadiol

Es va trobar que el catalitzador [RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)] era actiu en la hidroformilació d'alcohol al·lic donant totals conversions en aldehids i obtenint selectivitats en l'al·ldehid lineal del 70% [118c]

Per altra banda, la hidroformilació d'alcohols al·lics substituïts, com és el cas de l'alcohol 2-metil al·lic i 1,1-dimetil al·lic, va ser catalitzada amb el sistema [Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>]/AsPh<sub>3</sub> per donar lloc a alts rendiments (80-94%) però baixes selectivitats en l'al·ldehid lineal [8].

Una limitació habitual d'aquesta reacció és la selectivitat de la mateixa, ja que són pocs els catalitzadors que aconseguixen un elevat rendiment en aldehid lineal, condició indispensable per a la seva utilització a escala industrial. Amb l'objectiu de millorar la relació n/iso s'ha estudiat la hidroformilació de diferents derivats com són els èters i èsters al·lics.

Un dels casos estudiats ha estat la hidroformilació de l'acetat d'alil amb el sistema precursor [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]/L (L= Ph<sub>3</sub>GeH, Ph<sub>2</sub>S, 2,2'-dipiridil, succininitril) i s'ha trobat que es dona sota condicions suaus (90 °C, 50 atm), encara que la selectivitat no ha estat superior del 66% en l'al·ldehid lineal [118a]

Com es pot observar en cap dels casos estudiats es detecten quantitats apreciables de producte de hidroformilació en la posició veïna a l'oxigen probablement perquè era una de les reaccions que en tot moment es volia evitar.

### II.3.1. PREPARACIO DE SUBSTRATS

Com a productes de partida per a portar a terme l'estudi d'isomerització-hidroformilació es van escollir els següents compostos: alil benzil èter (**39**), benzil metalil èter (**40**), benzil-2-butenil èter (**41**), benzil-(3-metil-2-butenil) èter (**42**), butirat d'alil (**43**), acetat de 2-butenil (**44**), N,N,-dimetil carbat de 2-butenil (**45**), acetat de 3-metil-2-butenil (**46**) (Figura 2.35).

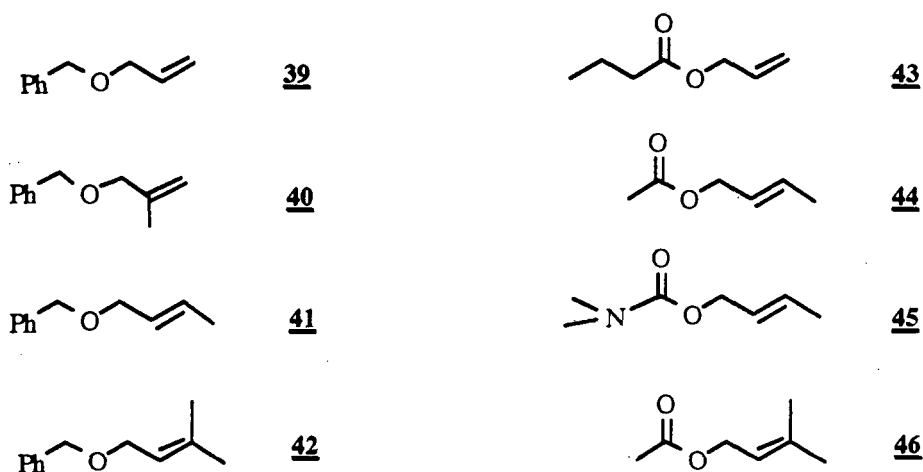


Figura 2. 35. Substrats de partida

Els criteris utilitzats per la seva selecció van ser els següents:

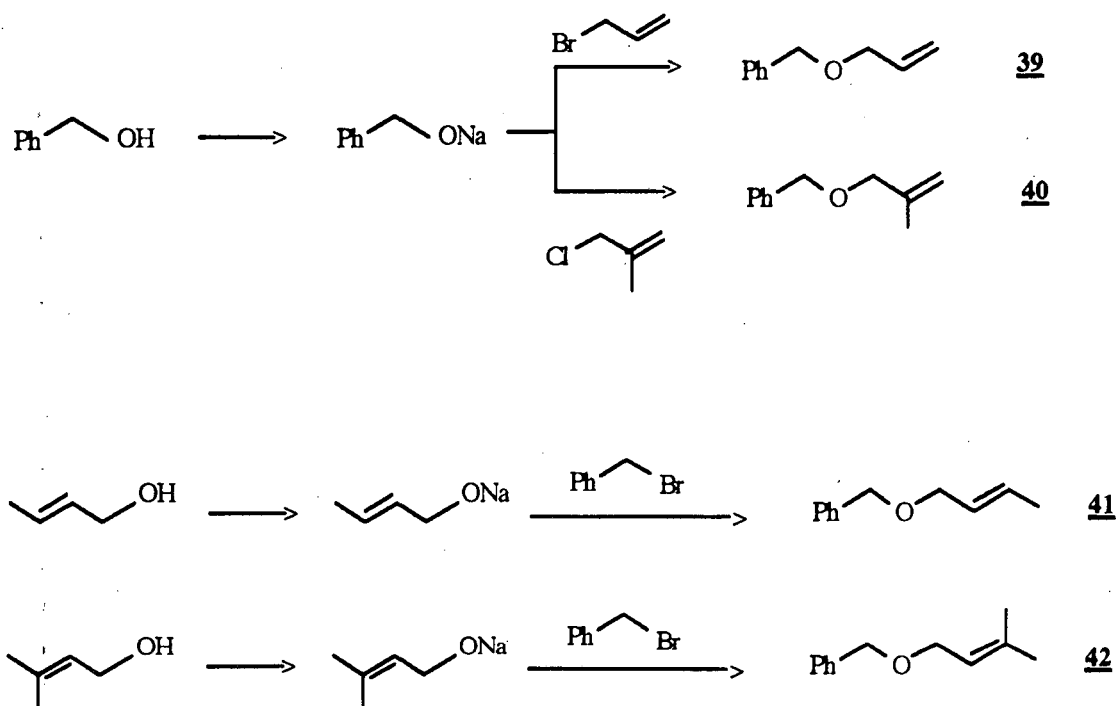
a) Es van escollir diferents benzil alil èters en raó a que el grup benzil és un grup protector habitual d'alcohols, és estable en les condicions de reacció i augmenta el punt d'ebullició del compost de partida de forma suficient com per evitar riscos de pèrdua per evaporació.

b) Es coneguda la preferència d'hidroformilació de les posicions menys substituïdes de la olefina, per això es van escollir diferents èters al·fics on es minimitzés aquest efecte (compostos **41** i **42**).

## II. Disc. de Resultats

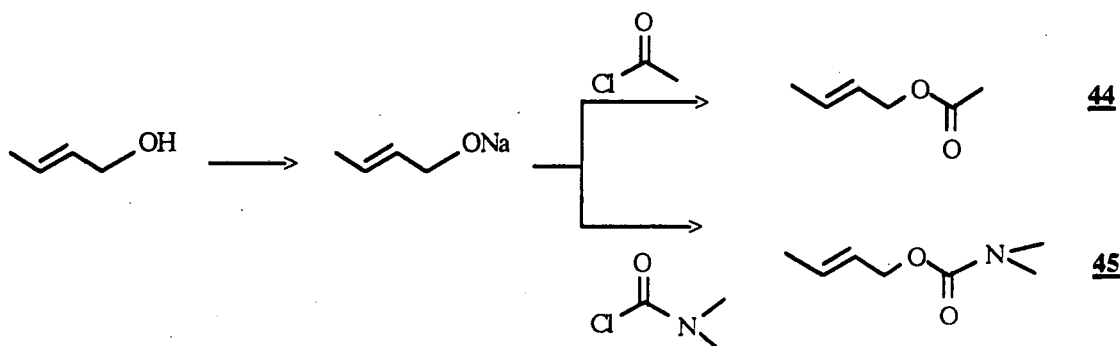
c) S'ha comentat anteriorment que la tendència a la isomerització venia determinada per la conjugació amb l'oxigen. Per això, i per estudiar la influència del grup carbonil en la regioselectivitat de la reacció (efecte quelat) es van preparar diferents èsters (43, 44 i 46) i carbamats (45) d'alil.

A excepció del compost 43 que és comercial, la resta dels compostos de la Figura 2.44 s'ha sintetitzat mitjançant reaccions convencionals de formació d'èters, ja sigui per reacció de la sal sòdica de l'alcohol benzílic amb el corresponent halur d'alil (compostos 39 i 40, Esquema 2.32), o a la inversa, per reacció de la sal sòdica de l'alcohol alílic (alcohol crotilílic i 3-metil-2-buten-1-ol) amb el bromur de benzil (compostos 41 i 42, Esquema 2.32).



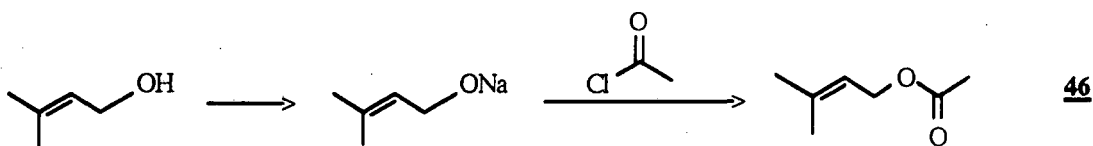
Esquema 2.32. Preparació dels substrats 39, 40, 41 i 42

L'acetat de 2-butenil (**44**) i el N,N-dimetil carbamat de 2-butenil (**45**) van ser sintetitzats per reacció de la sal sòdica del 2-buten-1-ol amb clorur d'acetil i clorur de N,N-dimetilcarbamoil respectivament (Esquema 2.33)



Esquema 2.33. Preparació dels substrats **44** i **45**

L'acetat de 3-metil-2-butenil va ser sintetitzat per reacció de la sal sòdica del 3-metil-2-buten-1-ol amb clorur d'acetil (Esquema 2.34)



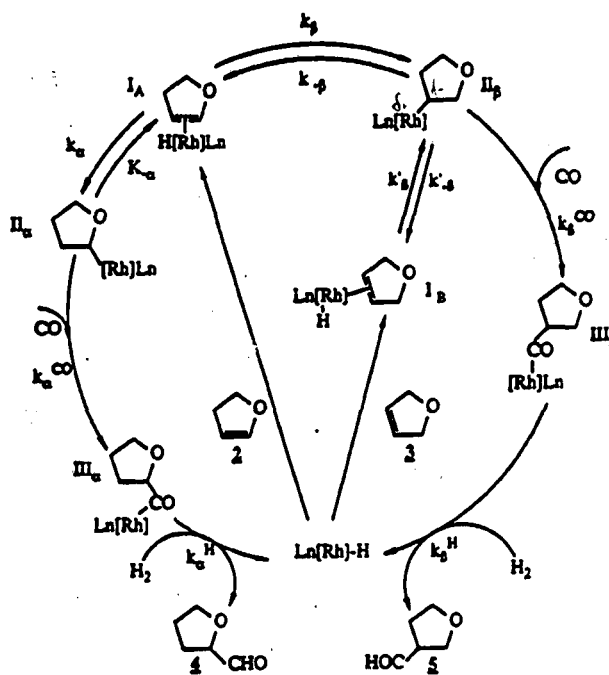
Esquema 2.34. Preparació del substrat **46**

Tots els productes es van purificar per destil.lació a pressió atmosfèrica, i es van obtenir rendiments entorn al 85%. En tots els casos els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  estaven en concordància amb l'estructura dels compostos indicats.

## II.3.2. HIDROFORMILACIO D'ETERS, ESTERS I CARBAMATS ALILICS

Abans de començar a realitzar una discussió detallada dels resultats obtinguts, és convenient presentar prèviament un esquema de les variables que incideixen en el procés i com cada una d'elles influeix en la selectivitat de la reacció i en la competència entre isomerització ( $\beta$ -eliminació) i hidroformilació.

Els resultats obtinguts en la hidroformilació del 2,3-dihidrofurà (**35**) i 2,5-dihidrofurà (**36**) havia portat a proposar un cicle catalític en un afany d'explicar quins són els intermedis i les variables que determinen la selectivitat de la reacció (Esquema 2.35).



**Esquema 2.35.** Cicle catalític per la hidroformilació de 2,3-dihidrofurà i 2,5-dihidrofurà

## II. Disc. de Resultats

Donat que el nostre interès en la hidroformilació d'èters al·fics és isomeritzar a enol èters abans d'hydroformilar, una de les preocupacions és la de conèixer quins factors determinen la regioselectivitat de la hidroformilació d'enol èters.

Existeixen diferents propostes [8,119] que pretenen explicar la regioselectivitat de la reacció d'hydroformilació d'olefines fortament polaritzades (èters vinílics, enamines, fluoroalquens), encara que la més elaborada i en la que està basat el cicle catalític anteriorment citat, és la realitzada per Ojima [120]. En la seva opinió, la regioselectivitat ve determinada per l'estabilitat dels alquil complexos ( $II_{\alpha}$  i  $II_{\beta}$ , Figura 2.48), la seva tendència a isomeritzar i la relació entre les velocitats de formació dels dos acil-metall complexos ( $III_{\alpha}$  i  $III_{\beta}$ , Esquema 2.35).

En el cas del dihidrofurà **35** quan reacciona amb el complex metall-hidrur es forma el complex  $\eta^2$ -alquè  $I_A$ , el qual pot evolucionar cap als intermedis  $II_{\alpha}$  i  $II_{\beta}$ . El  $II_{\beta}$  es forma preferentment perquè el nou enllaç carboni-metall es forma sobre el carboni amb més densitat electrònica [120], independentment del lligand auxiliar utilitzat. Malgrat tot, a causa de que l'enllaç  $C_2$ -metall en  $II_{\alpha}$  està més polaritzat que en el  $C_3$ -metall en  $II_{\beta}$  la formació de l'acil complex  $III_{\alpha}$  a partir de  $II_{\alpha}$  és més ràpida que el mateix procés per les espècies  $\beta$  ( $K_{\alpha}^{CO} > K_{\beta}^{CO}$ ).

Per altra banda, l'alquil complex  $II_{\beta}$  és l'únic que es forma a partir de l'intermedi metall-alquè  $I_B$  format en la primera etapa de la hidroformilació de **36**. Com a conseqüència, la hidroformilació de **35** i **36** pot considerar-se com a part d'un mateix cicle catalític.

Les conclusions més destacables sobre la influència del lligand auxiliar i de les condicions de reacció en la selectivitat són les següents:

-Quan s'utilitzen lligands voluminosos com el  $P^*$  tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit, la velocitat de  $\beta$ -eliminació és més ràpida que la d'hydroformilació, la qual cosa condueix a un equilibri entre  $II_{\alpha}$  i  $II_{\beta}$ , es parteixi de **35** o de **36**, de forma que com  $K_{\alpha}^{CO} > K_{\beta}^{CO}$  s'obté preferentment el compost **37**.



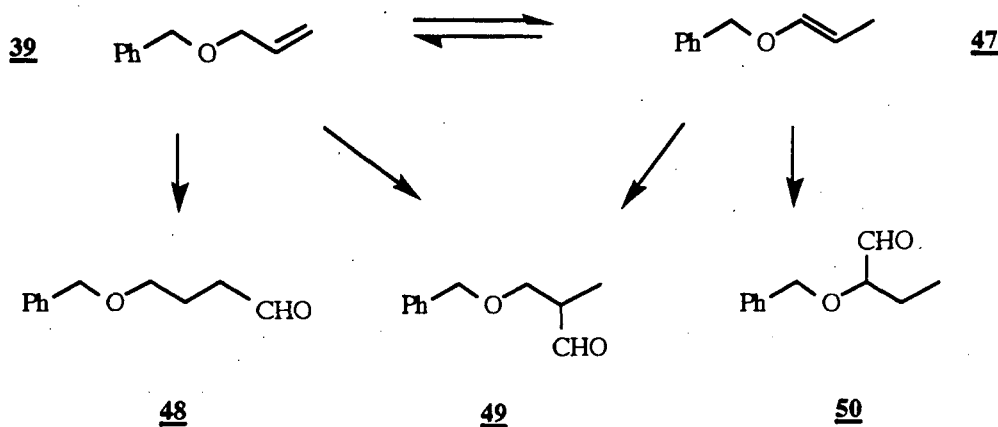
-Quan el lligand auxiliar és menys voluminós, com és el cas de  $P(OMe)_3$  o  $PPh_3$ , l'ús de grans excessos de lligand resulta en l'obtenció preferent del compost **38**. Això és degut a que un cop format l'intermedi de  $II_\beta$ , la reacció progressa cap a  $III_\beta$  degut a la supressió de la reacció de  $\beta$ -eliminació.

-A l'augmentar la pressió augmenta principalment la velocitat d'inserció de CO, de forma que la selectivitat obtinguda reflexa, aproximadament, la tendència a formar-se  $II_\alpha$  i  $II_\beta$  a partir de  $I_A$ .

-La temperatura té principalment influència en la velocitat de  $\beta$ -eliminació, per la qual cosa el seu increment condueix principalment cap al compost **37**, es parteixi de **35** o de **36**.

### II.3.2.1. HIDROFORMILACIO D'ALIL BENZIL ETER

Es va començar l'estudi pel substrat més senzill, l'alil benzil èter (Esquema 2.36). Les condicions inicials es van escollir en funció de les que havien donat millors resultats en la hidroformilació dels dihidrofurans. Els resultats de conversió i selectivitat es troben a la Taula 2.25.



Esquema 2.36. Hidroformilació d'alil benzil èter.

## II. Disc. de Resultats

Els resultats obtinguts mostren la presència de 2-benziloxi butiraldehid **50** en les dissolucions finals de reacció. Aquest compost s'obté de la hidroformilació del benzil-(1-propenil) èter **47**, producte provinent de la isomerització de l'alil benzil èter.

**TAULA 2.25**

Hidroformilació d'alil benzil èter amb el sistema  $[Rh_2(\mu-S(CH_2)_3NMe_2)(COD)_2] + nPR_3$

ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	%C <sub>ald</sub>	% <b>48</b>	% <b>49</b>	% <b>50</b>
32	20P*	5	80	99	43	37	20
33 <sup>a,b</sup>	20P*	5	80	99	45	35	20
34	4P*	2	80	92	46	34	20
35	20P*	5	120	87	50	32	18
36	20PPh <sub>3</sub>	5	80	89	59	40	1
37	20PPh <sub>3</sub>	35	80	99	48	52	-
38	4PPh <sub>3</sub>	5	80	94	56	40	4

Condicions de reacció: Dissolvent: Toluè, CO/H<sub>2</sub>= 1 (<sup>a</sup>1/2), [cat]= 6.6x10<sup>-7</sup>M, temps de reacció: 24 h (<sup>b</sup>48 h), P\*: tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit

A 5 atm de pressió i 80 °C de temperatura i utilitzant com a lligand auxiliar tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit, P\*, s'obté un 99% de conversió en aldehids i una selectivitat del 43:37:20 en els productes **48** : **49**: **50** respectivament.

Amb l'objectiu de disminuir la velocitat d'inserció de CO, respecte a la de la β-eliminació, es va canviar la relació CO/H<sub>2</sub>. Així, en l'assaig 33, a les mateixes condicions de l'assaig 32, es va utilitzar una relació CO/H<sub>2</sub>=1/2 però no es va aconseguir millorar el percentatge de **50** (20%).

El fet d'haver disminuït la relació de pressió de CO respecte a la d'hidrogen ha implicat augmentar la pressió relativa d'hidrogen per mantenir la pressió total (5

atm). Això faria augmentar la velocitat d'addició d'hidrogen respecte a la de  $\beta$ -eliminació, contrarestant l'efecte desitjat.

A l'assaig 34, s'ha disminuït la pressió total (2 atm), mantenint la relació  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ , amb l'objectiu de disminuir la velocitat d'hydroformilació respecte a la de  $\beta$ -eliminació, però no s'ha aconseguit millorar la selectivitat (20%) en **50**. Per altra banda, a pressions tant baixes no és necessari addicionar grans excessos de lligand fosforat. Així, en aquest assaig s'ha emprat una relació  $\text{P}/\text{Rh} = 2$  ( $n = 4$ ).

Al variar la temperatura de 80 °C (assaig 32) a 120 °C (assaig 35), es produeix una lleugera disminució del percentatge del producte resultant d'isomerització (18%). Aquest efecte és invers a l'esperat, ja que era de suposar que un augment de la temperatura provocaria un augment de la velocitat de  $\beta$ -eliminació. Ara bé, en alguns casos s'ha observat que a la temperatura de 120 °C i superiors el catalitzador descomposa parcialment, i això podria fer variar els resultats finals de conversió, com així s'observa, i de selectivitat.

En els assaigs 36-38, on el lligand auxiliar utilitzat ha estat la trifenilfosfina, no s'observa formació de 2-benciloxi-butiraldehid (**50**). Quan la reacció té lloc a 5 atm i 80 °C, s'obté com a producte majoritari **48**, l'aldehid menys impedit estèricament.

A l'augmentar la pressió fins a 35 atm (assaig 37), i per tant augmentar la velocitat d'inserció de CO, el percentatge de **48** i **49** és idèntic.

Com la trifenilfosfina és menys voluminosa que  $\text{P}^*$ , hi haurà una dependència de la selectivitat amb la relació  $\text{P}/\text{Rh}$ , ja que les espècies catalítiques formades poden ser diferents. Un excés de  $\text{PPh}_3$ , estabilitzarà les espècies alquiliques davant del procés de  $\beta$ -eliminació i per tant, hi haurà menys isomerització. Així, a l'assaig 38 es comprova que si l'excés de trifenilfosfina no és suficient, apareix producte d'isomerització.

En general, d'aquests resultats es pot concloure, que la velocitat de  $\beta$ -eliminació és més baixa comparada amb l'obtinguda en els sistemes cíclics del tipus dihidrofurà. Encara que tingui lloc la isomerització, la formació de l'aldehid lineal

## II. Disc. de Resultats

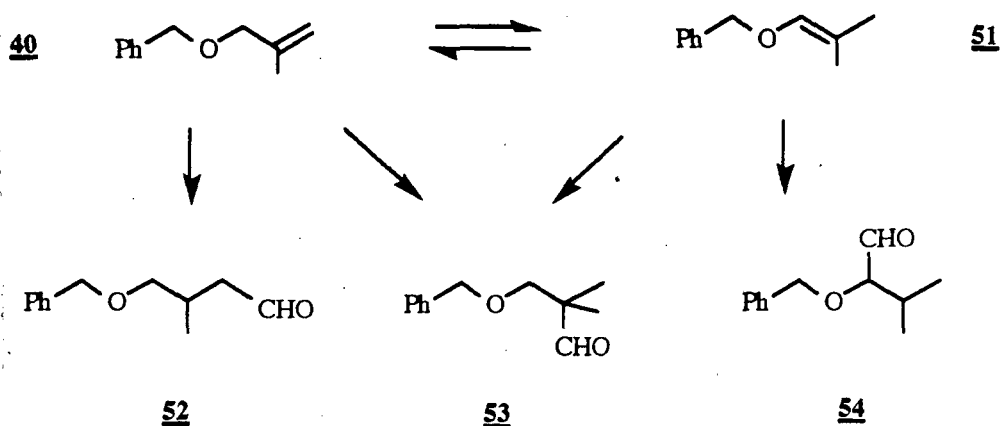
està afavorida per efectes estèrics, comportament general en olefines amb diferent substitució en els carbonis de doble enllaç.

Per altra banda, és de senyalar que també en aquest cas el lligand P\* tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit afavoreix el procés de  $\beta$ -eliminació i per tant, la isomerització, mentre que la trifenilfosfina l'evita.

Quan el lligand fosforat emprat ha estat P\*, s'observa que la selectivitat en els productes de reacció no varia amb l'excés, la qual cosa vol dir que l'espècie catalítica és la mateixa en tots els casos.

### II.3.2.2. HIDROFORMILACIO DE BENZIL METALIL ETER

En el cas anterior es veia que en condicions suaus la hidroformilació tenia lloc preferentment sobre el carboni menys substituït. En el cas del substrat benzil metalil èter (**36**) (Figura 2.50), aquest efecte s'hauria d'incrementar com es pot comprovar en els resultats recollits en la Taula 2.26.



Esquema 2.37. Hidroformilació del benzil metalil èter.

Així, la hidroformilació del benzil metalil èter (Esquema 2.37) dóna lloc com a producte majoritari, el 4-benziloxi-3-metil butiraldehid **52** el menys impedit

estèricament. No obstant, s'observa fins a un 10% del producte **54**, provinent de la isomerització.

**TAULA 2.26**

Hidroformilació de benzil metalil èter amb el sistema  $[Rh_2(\mu-S(CH_2)_3NMe_2)(COD)_2] + nPR_3$

ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	%Cald	% <b>52</b>	% <b>53</b>	% <b>54</b>
39	20P*	5	80	56	93	-	7
40	20P*	5	120	21	90	-	10
41	20PPh <sub>3</sub>	5	80	37	100	-	-
42	20PPh <sub>3</sub>	30	80	91	100	-	-

Condicions de reacció: Disolvent: Toluè, CO/H<sub>2</sub>= 1, [cat]= 6.6x10<sup>-7</sup>M, temps de reacció: 20 h, P\*: tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit

A l'igual que en el substrat anterior, la utilització del lligand voluminos P\* afavoreix la β-eliminació i per tant la isomerització del substrat de partida, donant lloc a l'aldehid **54**, encara que en baixa proporció.

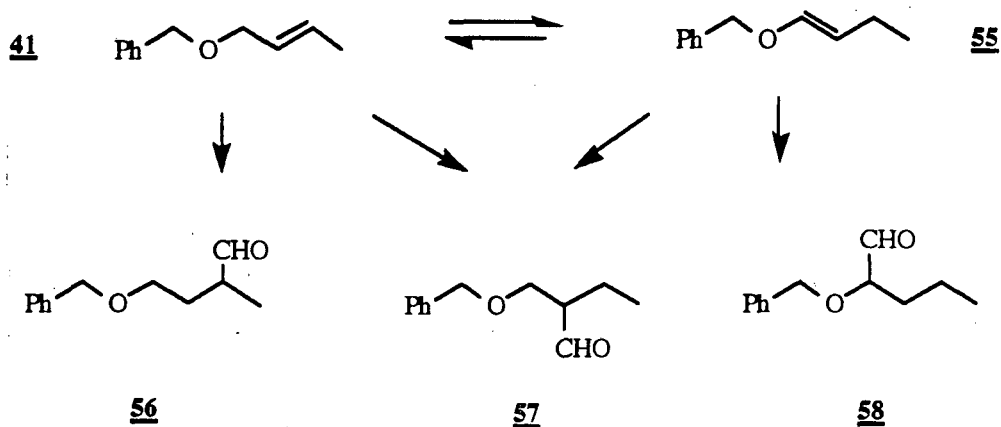
Comparant els assajos 39 i 40, s'observa, com era d'esperar, que un augment de la temperatura afavoreix el procés d'isomerització i per tant, dona lloc a un lleuger augment de la proporció de l'aldehid **54**, encara que també es produeix una caiguda del rendiment, probablement perquè, com s'ha dit abans, a aquesta temperatura el catalitzador no és massa estable.

Quan el lligand fosforat addicional és la trifenilfosfina, només s'obté **52**, 4-benziloxi-3-metil butiraldehid i a 30 atm (assaig 42) s'aconsegueix un 91% de conversió en 24 hores de reacció.

II. Disc. de Resultats

**II.3.2.3. HIDROFORMILACIO DE BENZIL-2-BUTENIL ETER**

En el cas del benzil-2-butenil èter (Esquema 2.38), a l'estar l'olefina igualment substituïda, no hi ha diferència estèrica, per tant podria esperar-se una major isomerització. Els resultats de conversió i selectivitat es troben a la Taula 2.27.



Esquema 2.38. Hidroformilació de benzil-2-butenil èter.

A l'estar l'olefina més substituïda la coordinació de l'olefina exigeix una major energia, i la inserció de CO és més lenta. Malgrat tot, s'ha trobat que això té molt poca influència en la  $\beta$ -eliminació.

El primer fet destacable és que la velocitat d'hidroformilació és molt baixa per sota de 30 atm.

En els assaigs 44 i 45, amb relació  $P^*/Rh = 2$  ( $n = 4$ ), les conversions són baixes, i la dissolució final de reacció està composta per una mescla de nombrosos productes. Quan s'utilitzen pressions elevades és necessari que l'excés de lligand fosforat sigui superior per evitar la formació de diferents espècies catalítiques en el medi. Així, en els assaigs següents, es va utilitzar una relació  $P^*/Rh = 10$  ( $n = 20$ ).

TAULA 2.27

Hidroformilació de 2-butenil benzil èter amb el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2] + n\text{PR}_3$

ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	%C <sub>ald</sub>	% <u>56</u>	% <u>57</u>	% <u>58</u>
43	4P*	5	80	0	-	-	-
44 <sup>a</sup>	4P*	30	80	11	38	4	-
45 <sup>a</sup>	4P*	80	120	27	47	26	-
46	20P*	80	60	100	35	62	3
47	20P*	80	80	100	37	52	8
48	20P*	80	120	100	60	14	25
49	4PPh <sub>3</sub>	5	80	0	-	-	-
50 <sup>a</sup>	4PPh <sub>3</sub>	80	120	7	9	8	-
51	20PPh <sub>3</sub>	80	80	35	37	63	-

Condicions de reacció: Disolvent: Toluè, CO/H<sub>2</sub>= 1, [cat]= 6.6x10<sup>-7</sup>M, temps de reacció: 20 h, P\*: tri-(*orto*-*terc*-butilfenil)fosfit, <sup>a</sup> la resta del percentatge de selectivitat està composta per productes secundaris de reacció

Als assaigs 46-48, s'observa com a mida que augmenta la temperatura, s'afavoreix el procés de β-eliminació i per tant apareix més producte d'isomerització 58.

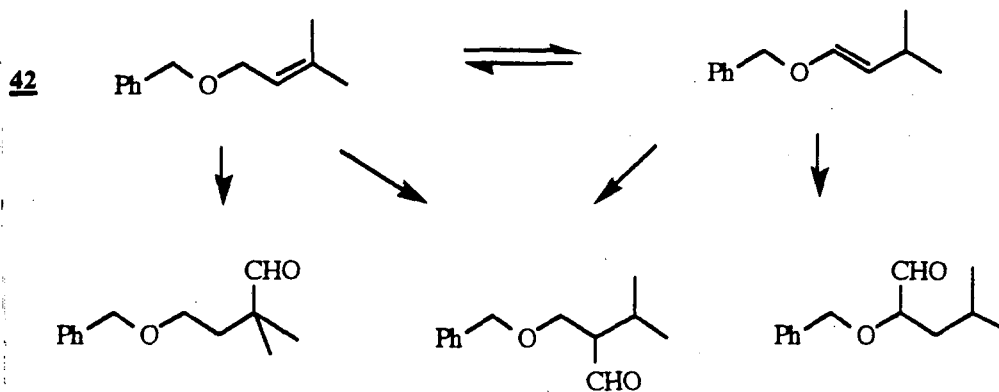
Per altra banda, quan el lligand fosforat va ser trifenilfosfina, les conversions en aldehids van ser menors i pràcticament no s'ha observat isomerització en cap dels casos. És de destacar l'assaig 51, on s'ha obtingut un 63% de selectivitat en l'aldehid 57.

#### II.3.2.4. HIDROFORMILACIO DE 3-METIL-2-BUTENIL BENZIL ETER

El substrat 3-metil-2-butenil-èter (Esquema 2.39) té una de les posicions olefíniques molt impedita estèricament. Amb això s'intenta disminuir la selectivitat

II. Disc. de Resultats

en la posició terminal, afavorint la isomerització. Els resultats de conversió es troben a la Taula 2. 28.



Esquema 2.39. Hidroformilació de 3-metil-2-butenil benzil èter.

S'ha observat que les conversions en aldehids han estat baixes i ha aparegut una mescla de molts productes de reacció que no ha estat possible d'identificar.

TAULA 2. 28

Hidroformilació de 3-metil-2-butenil èter amb el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2] + n\text{PR}_3$

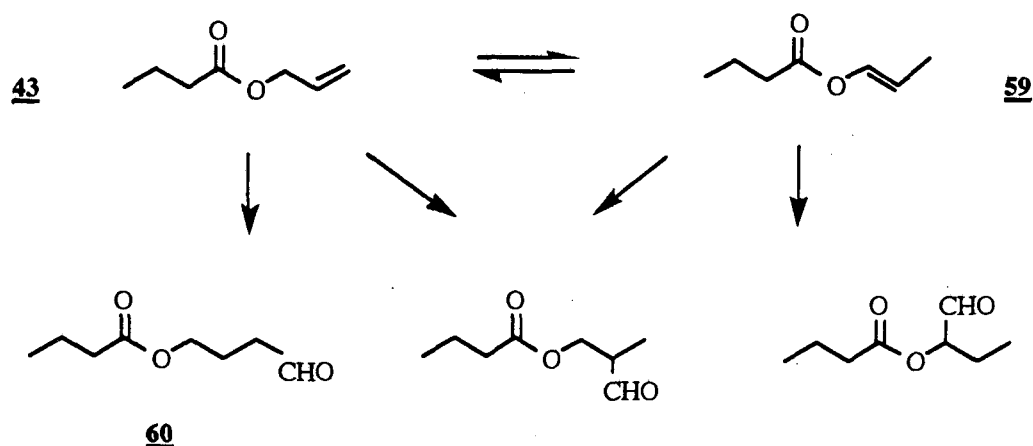
ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	%C <sub>ald</sub>	%P1	%P2	%P3
52 <sup>a</sup>	4P*	5	80	12	-	-	-
53 <sup>a</sup>	4P*	30	80	22	38	4	-
54 <sup>a</sup>	4PPh <sub>3</sub>	5	80	2	47	26	-

Condicions de reacció: Dissolvent: Toluè, CO/H<sub>2</sub>= 1, [cat]= 6.6x10<sup>-7</sup>M, temps de reacció: 20 h, P\*: tri-*orto*-terc-butilfenilfosfit, <sup>a</sup> la resta del percentatge de selectivitat està composta per productes secundaris de reacció



### II.3.2.5. HIDROFORMILACIÓ DE BUTIRAT D'ALIL

Amb l'objectiu d'augmentar la isomerització del doble enllaç, s'ha hidroformilat el butirat d'alil (Esquema 2.40). L'olefina resultant de la isomerització quedaria estabilitzada per la conjugació amb el grup oxigen veí, el qual a la vegada està conjugat amb el grup carbonil. Els resultats obtinguts es troben a la Taula 2.29.



Esquema 2.40. Hidroformilació de butirat d'alil.

TAULA 2..29

Hidroformilació de butirat d'alil amb el sistema  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{COD})_2] + n\text{PR}_3$

ASSAIG	PR <sub>3</sub>	P(atm)	T(°C)	% <u>59</u>	%C <sub>ald</sub>	% <u>60</u>
55	20P*	5	80	34	59	100
56	20P*	30	80	40	58	100
57	20PPh <sub>3</sub>	5	80	-	12	100
58	20PPh <sub>3</sub>	30	80	30	69	100

Condicions de reacció: Disolvent: Toluè, CO/H<sub>2</sub>= 1, [cat]= 6.6x10<sup>-7</sup>M, temps de reacció: 20 h, P\*: tri-(*orto*-terc-butilfenil)fosfit, (100-%59-%60) correspon a % de productes secundaris de reacció.

## II. Disc. de Resultats

En la hidroformilació del butirat d'alil només s'obté l'aldehid lineal butirat de 4-oxobutil **60**, com es pot comprovar per l'aparició d'un sol senyal triplet en RMN  $^1\text{H}$  a 9.77 ppm.

Es pot observar per cromatografia de gasos l'aparició d'un producte que posteriorment es va consumir i que probablement és el butirat de 1-propenil **59**. Això significaria que l'olefina **59** no està prou estabilitzada per conjugació amb l'oxigen veí i es troba en equilibri amb la seva isòmera **43**, que reacciona més ràpidament per tenir menys impediments estèrics.

Es va estudiar la reacció d'hidroformilació dels substrats acetat de 2-butenil (**44**), N,N-dimetil carbamat de 2-butenil (**45**) i acetat de 3-metil-2-butenil (**46**), amb l'objectiu que el grup èster i especialment el carbamat estabilitzessin la isomerització per efecte de conjugació. Malhauradament, les conversions en aldehids van ser molt baixes, per la qual cosa no va ser possible identificar els productes de reacció.

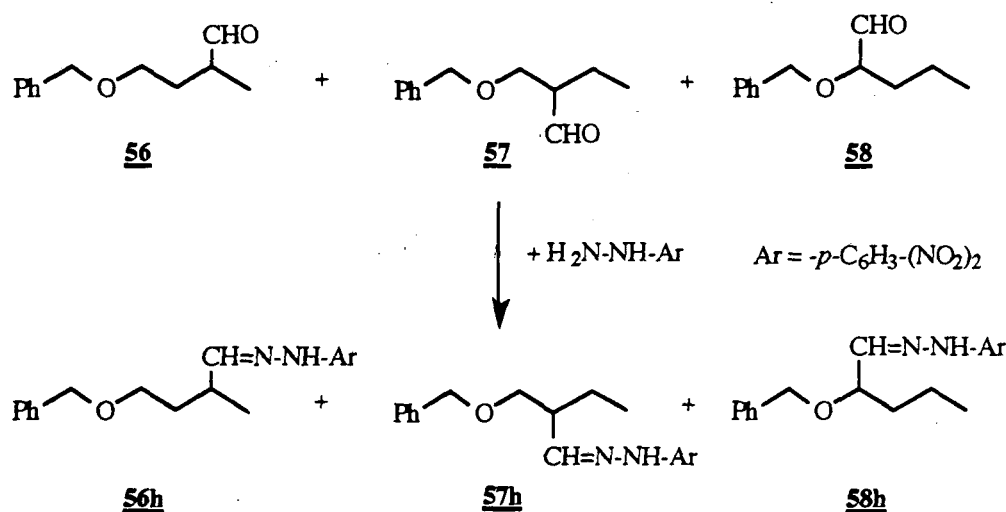
En general, s'observa que el lligand P\* afavoreix més la isomerització del substrat, però aquesta no és tant eficaç en els èters alílics lineals com s'ha observat en els cíclics, degut a la dificultat de la formació de l'intermedi de 4 membres que es dona en la  $\beta$ -eliminació.

### IDENTIFICACIO DE PRODUCTES DE REACCIO

En el cas dels substrats **39**, **40** i **43**, l'anàlisi de les dissolucions finals de reacció s'ha portat a terme per RMN de  $^1\text{H}$ , ja que es poden identificar els protons dels aldehids mitjançant experiments de doble ressonància. Les conversions i selectivitats han estat determinades per cromatografia de gasos, per comparació de la relació d'àrees de les senyals i la relació d'integrals dels protons aldehídics del RMN  $^1\text{H}$ , entre els quals existeix una molt bona correlació.

En el cas del substrat **41**, s'han preparat i caracteritzat els corresponents derivats 2,4-dinitrofenilhidrazona. (Esquema 2.41). L'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  de la mescla de derivats dóna una relació de productes, que comparada amb la relació d'aldehids de partida trobada a cromatografia de gasos, permet conèixer que la relació d'hidrazones es correspon amb la d'aldehids inicialment obtinguda.

Les hidrazones obtingudes van resultar ser **57h**, **56h** i **58h**, sent la **57h** la majoritària i la **58h** la minoritària.



Esquema 2.41. Síntesi de les hidrazones corresponents del substrat benzil-2-butenil èter

Les principals dades espectroscòpiques que van permetre la identificació de la seva estructura són les següents:

-En el cas de la hidrazona **56h**, el metil apareix en l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$ , en forma de doblet, cosa que suposa que el carboni veí està substituït pel grup formil.

-En el cas de la hidrazona **57h** s'observa l'absència del grup benzil, que junt amb la presència de dues senyals a 5.47 i 5.60, assignables a protons de doble

## *II. Disc. de Resultats*

enllaç, indica que ha tingut lloc un procés d'eliminació. La presència de sistemes de senyals a 1.20 i 2.49 ppm típiques d'un grup etil confirmen l'estructura proposada.

Per altra banda, l'obtenció d'un producte d'eliminació del O-Bn és explicable per trobar-se en posició  $\beta$  respecte al doble enllaç CN i per les fortes condicions àcides en les que té lloc la reacció.

-La hidrazona **58h** no es va poder aïllar en quantitats apreciables com per realitzar la seva identificació, però la presència en l'espectre de la mescla d'hidrazones d'un triplet en la zona de 1.4-1.8 ppm indica que ha de tenir l'estructura proposada, descartant la presència del grup hidrazona sobre el carboni terminal.

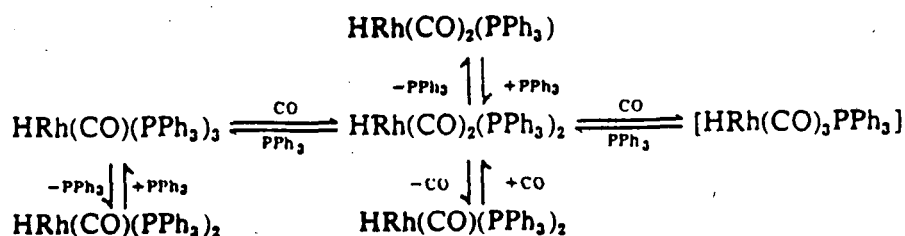
**II.4. ESTUDI RMN  $^1\text{H}$  I  $^{13}\text{C}$  SOTA PRESSIO  
D'ESPECIES ACTIVES**

Una de les qüestions més importants de la catàlisi homogènia és la determinació de les espècies actives. En el cas dels catalitzadors dinuclears, l'estudi presenta un particular interès perquè comporta conèixer si les espècies dinuclears es mantenen al llarg de la reacció.

La caracterització de les espècies presents al cicle catalític permet obtenir evidències experimentals aproximades ja que s'hauria de complementar amb estudis cinètics que permetrien proposar els diferents passos de la reacció.

El sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2/\text{PPh}_3$ , utilitzat en aquest treball com a catalitzador d'hidroformilació de compostos al·fics, ha estat escollit per estudiar les espècies formades sota pressió de  $\text{CO}/\text{H}_2$ . El plantejament del treball consistia en realitzar els espectres a 1.5 atm de  $\text{CO}$  i posteriorment a 1.5 atm de  $\text{CO} + 1.5$  atm de  $\text{H}_2$ , situacions molt similars a les que s'utilitzen en hidroformilació quan es treballa en condicions suaus de pressió.

A mode comparatiu, es va realitzar l'estudi paral·lel del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  per veure l'evolució durant la reacció. Es conegut que aquest complex, en condicions d'hidroformilació porta a les espècies mononuclears derivades del catalitzador de Wilkinson,  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (Esquema 2.42). Això ha estat determinat per l'anàlisi de les dissolucions finals de reacció quan s'ha utilitzat el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2/n\text{PPh}_3$  en hidroformilació de diferents olefines [106].



Esquema 2.42

## *II. Disc. de Resultats*

Es va realitzar l'estudi de les reaccions de  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  i  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  amb monòxid de carboni enriquit isotòpicament ( $^{13}\text{CO}$ ) i trifenilfosfina, per mitjançant un estudi comparatiu, tenir informació de si les espècies procedents dels dos sistemes són les mateixes o de si el pont aminotiolat condueix a espècies diferents.

## II.4.1. ESTUDI DEL SISTEMA PRECURSOR $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2/\text{PPh}_3$

### II.4.1.1. $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$

La preparació del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  (Introducció, Figura 1.23) s'ha portat a terme per reacció estequiomètrica del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  amb  $\text{KS}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , preparat "in situ" a partir de *terc*-butòxid potàssic i *N,N*-dimetil-3-mercaptopropilamina [45e].

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del complex de partida  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  es troben a la Figura 2.36. Els valors dels desplaçaments químics i de les constants d'acoblament es recullen a la Taula 2.30.

L'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  mostra senyals assignades als lligands ciclooctadiè (1.97 ( $\text{CH}_2$  COD), 2.38 ( $\text{CH}_2$ , COD) i 4.15 (CH, COD) ppm. El singlet intens a 2.13 ppm, es va assignar als protons metilènics del grup amino.

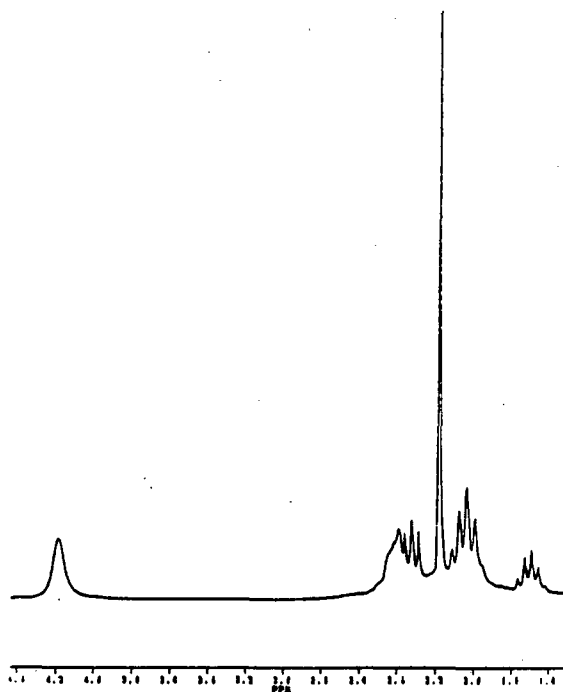
El quintuplet 1:4:6:4:1 a 1.64 ppm amb una constant d'acoblament  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, és degut als protons dels metilens centrals acoblats amb els quatre protons dels carbonis veïns. Encara que no siguin exactament equivalents (dos són adjacents al grup amino i els altres dos estan propers al pont tiolat), no hi ha prou diferència per produir un triplet de triplets dels protons metilènics centrals. Els altres dos triplets a 2.26 i 2.04 es van assignar als protons metilènics adjacents als àtoms de nitrogen i sofre

L'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 2.36) mostra sis senyals. El senyal ample de 79.1 ppm i el singlet a 31.5 ppm es van assignar al lligand ciclooctadiè.

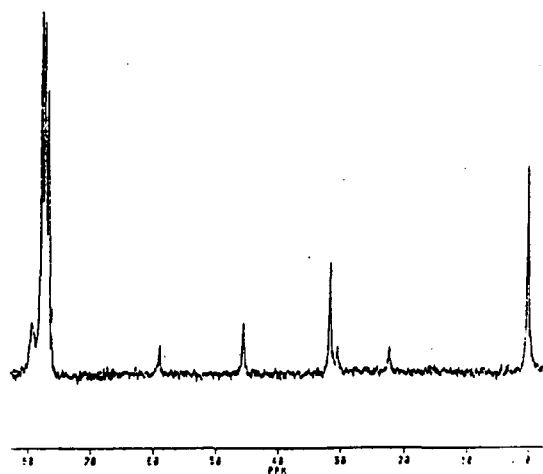
El senyal a 45.4 ppm es va assignar al carboni metílic ja que l'espectre de  $^{13}\text{C}$  amb acoblament de  $^1\text{H}$  presenta un quadruplet 1:3:3:1. Els tres carbonis metilènics restants van ser assignats considerant l'electronegativitat dels àtoms veïns.



*II. Disc. de Resultats*



**Figura 2.36.a.** Espectre de RMN de  $^1\text{H}$  del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$



**Figura 2.36.b.** Espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$

**TAULA 2.30**

Dades RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	1.64 (q)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	1.97 (d)	$^2J_{\text{H-H}} = 8$	$\text{CH}_2 \text{COD}$
	2.04 (t)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2.13 (s)		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2.26 (t)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2.38 (amp, m)		$\text{CH}_2 \text{COD}$
	4.15 (amp, s)		$\text{CH COD}$

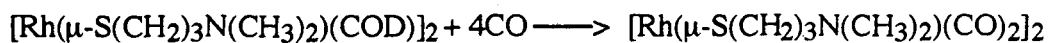
$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)	Assignació
	22.3	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	30.4	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	31.5	$\text{CH}_2 \text{COD}$
	45.4	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	58.9	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	79.1	$\text{CH COD}$

s= singlet, d= doblet, q= quintuplet, m= multiplet, amp= ample

### II.4.1.2. REACTIVITAT DE $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$ DAVANT CO

#### a) Estudi sintètic previ

El complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$ , en dissolució de 1,2-dicloretà, reacciona instantàniament amb monòxid de carboni per produir el complex tetracarbonilat  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{CO})_2]_2$  (Esquema 2.43).



Esquema 2.43

## II. Disc. de Resultats

Els espectres infrarojos de les dissolucions mostren tres absorcions  $\nu_{CO}$  a 2074, 2054 i 2006  $\text{cm}^{-1}$ , característiques de complexos dinuclears tetracarbonilats [42-45] (Figura 2.37).

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  després de reaccionar amb  $^{13}\text{CO}$  indiquen la substitució dels lligands ciclooctadiè per carbonils.

L'espectre de  $^{13}\text{C}$  presenta el doblet esperat en la regió de carbonil a 184.7 ppm, amb una constant d'acoblament  $^1J_{\text{Rh-C}} = 73 \text{ Hz}$ . Les dades de RMN es recullen a la Taula 2.31.

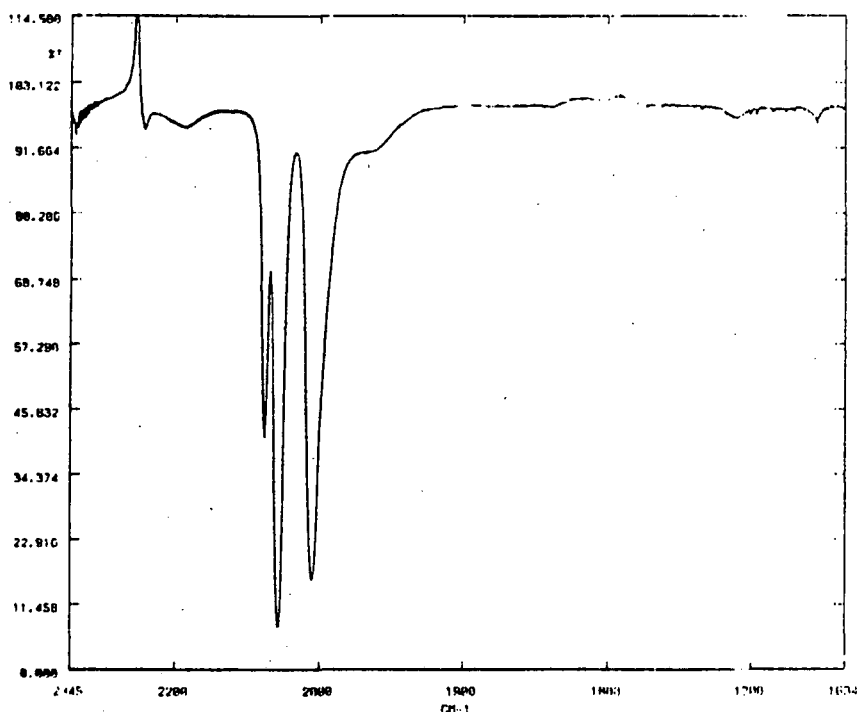


Figura 2.37. Espectre IR de  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{CO})_2]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

### b) 1.5 atm $^{13}\text{CO}$

Al sotmetre la dissolució de  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 1.5 atm de  $^{13}\text{CO}$ , en tub de RMN, s'observa un canvi immediat de color groc a taronja fort.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (Taula 2.31, Figura 2.38) de  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$  després de reaccionar amb  $^{13}\text{CO}$  no mostren canvis respecte als espectres enregistrats quan l'addició de CO es va realitzar en l'estudi sintètic previ.

**TAULA 2.31**

Dades RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(^{13}\text{CO})_2]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

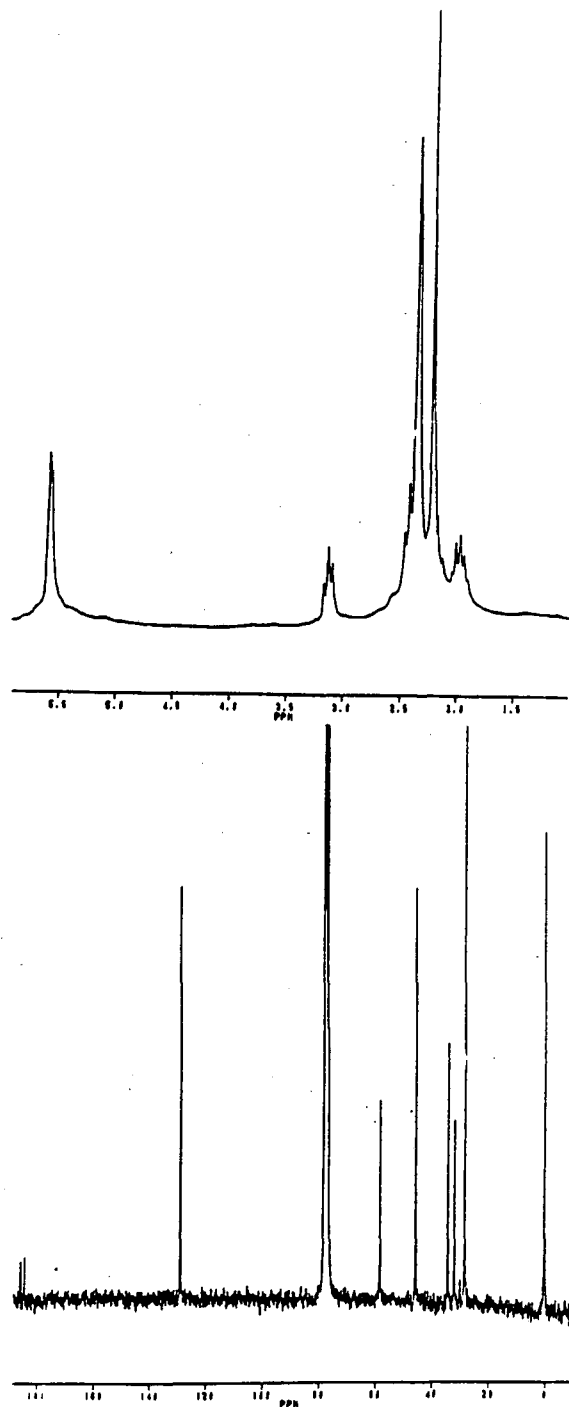
$^1\text{H}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	2.00 (q)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2.23 (s)		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2.37 (amp, m)		$\text{CH}_2$ COD lliure
	2.43 (t)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	3.13 (amp, m)	$^3J_{\text{H-H}} = 7$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	5.58 (amp, s)		CH COD lliure
$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	26.0		$\text{CH}_2$ COD lliure
	31.6		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	33.9		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	45.4		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	56.1		$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	126.7		CH COD lliure
	184.7	$^1J_{\text{Rh-C}} = 73$	Rh-CO

s= singlet, d= doblet, q= quintuplet, m= multiplet, amp= ample

L'espectre infraroig de la dissolució després de despressuritzar mostra tres absorbàncies en la regió de carbonil terminal a 2076 (m), 2056 (f) i 2010 (f)  $\text{cm}^{-1}$ ,

*II. Disc. de Resultats*

característiques d'un compost tetracarbonilat, on s'han substituït les molècules de ciclooctadiè per CO [122].



**Figura 2.38.** Espectres RMN<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C realitzats sota pressió de <sup>13</sup>CO del complex  
 $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(^{13}\text{CO})_2]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

### **II.4.1.3. REACTIVITAT DE $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$ DAVANT $\text{CO}$ I $2\text{PPh}_3$**

#### **a) Estudi sintètic previ**

El compost tetracarbonilat reacciona lentament amb trifenilfosfina per produir en dissolució un complex que mostra en l'espectre infraroig una sola absorció  $\nu_{\text{CO}}$  a  $1965 \text{ cm}^{-1}$  que sugereix la formació d'uncomplex amb geometria *trans* si es tracta d'un dinuclear. Aquest compost no ha estat possible d'aillar i caracteritzar.

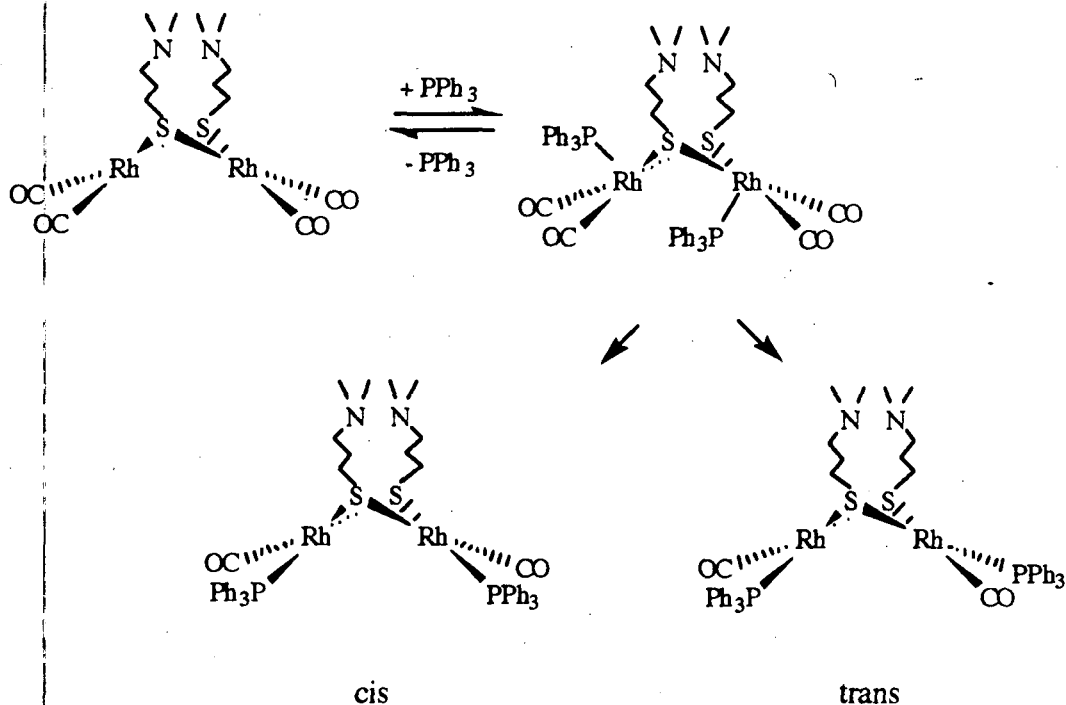
L'únic compost d'aquest tipus que ha estat possible d'aillar és l'obtingut quan la fosfina era  $\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_3$ , caracteritzat en un treball previ realitzat en el nostre laboratori [45e] i que presenta dades espectroscòpiques i d'anàlisi que indiquen la presència d'una espècie dinuclear que mostra dos doblets en RMN de  $^{31}\text{P}$  a 32.0 ( $J_{\text{Rh-P}} = 150 \text{ Hz}$ ) i 30.5 ( $J_{\text{Rh-P}} = 163 \text{ Hz}$ ). Recolzant-nos en aquestes dades i per la similitud que presenten suposem que la reacció amb  $\text{PPh}_3$  condueix a espècies dinuclears.

L'espectre RMN  $^{31}\text{P}$  mostra 3 doblets a 39.1, 38.7 i 36.9 ppm, que podrien correspondre als complexos *cis*, *trans* i a l'espècie pentacoordinada intermitja (Esquema 2.44). Apareix també un doblet a 29 ppm ( $J_{\text{Rh-P}} = 127 \text{ Hz}$ ), que correspon a l'espècie mononuclear  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , procedent d'intercanvis amb el disolvent clorat.

Donat que l'espectre infraroig mostra una única banda, que indicaria la formació del complex mixte *trans*, s'atribueix el doblet de més intensitat, 39.1 a aquesta espècie.

Per altra banda, la presència del pont aminotiolat es confirma en l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  per l'aparició dels senyals a 1.71 ( $\text{S-CH}_2$ ), 1.94 ( $\text{N-CH}_2$ ) i 2.03 ( $\text{N-CH}_3$ ).

II. Disc. de Resultats



b) 1.5 atm <sup>13</sup>CO

Quan s'addiciona trifenilfosfina en relació P/Rh = 1 a la dissolució de [Rh(μ-S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> s'observa efervescència degut al desplaçament dels CO per la fosfina i no s'observa canvi de color.

Els espectres de RMN de <sup>13</sup>C i <sup>31</sup>P realitzats sota pressió de <sup>13</sup>CO de la dissolució de reacció amb trifenilfosfina es troben a la Figura 2.39. Els valors de desplaçaments químics i de les constants d'acoblament es recullen a la Taula 2.32.

L'espectre de RMN de <sup>13</sup>C mostra la presència de diferents espècies en la regió de carbonil. Apareix un doblet de doblets a 189.9 ppm, amb una constant d'acoblament de <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 75 Hz, i <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 16 Hz que correspondria a l'espècie majoritària. En base a l'evidència de l'espectre infraroig que mostra una banda forta, s'assignaria al complex *trans*-[Rh(μ-S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>.

A camps més alts, s'observa un altre doblet de doblets, menys intens. Aquesta espècie té una <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 76 Hz i una <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 16 Hz. Els valors obtinguts són

molt similars als que presentava l'anterior espècie tractant-se, en aquest cas, de l'isòmer *cis*. La banda ampla que apareix a 187 ppm correspon a monòxid de carboni en dissolució.

L'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  mostra dos doblets de doblets. A camps baixos s'observa ressonància a 40.2 ppm amb  $^1J_{\text{Rh-P}} = 160 \text{ Hz}$  i  $^2J_{\text{P-C}} = 15 \text{ Hz}$ . Això, junt amb la intensitat dels senyals, seria el que s'espera per l'espècie *trans*- $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(^{13}\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ .

A camps més alts s'observa senyal a 37 ppm també amb  $^1J_{\text{Rh-P}} = 160 \text{ Hz}$  i  $^2J_{\text{P-C}} = 15 \text{ Hz}$ . Aquest s'assignaria a l'isòmer *cis*. Aquests senyals estarien d'acord amb el parell de ressonàncies observades en la regió de carbonil de l'espectre de  $^{13}\text{C}$ .

TAULA 2.32

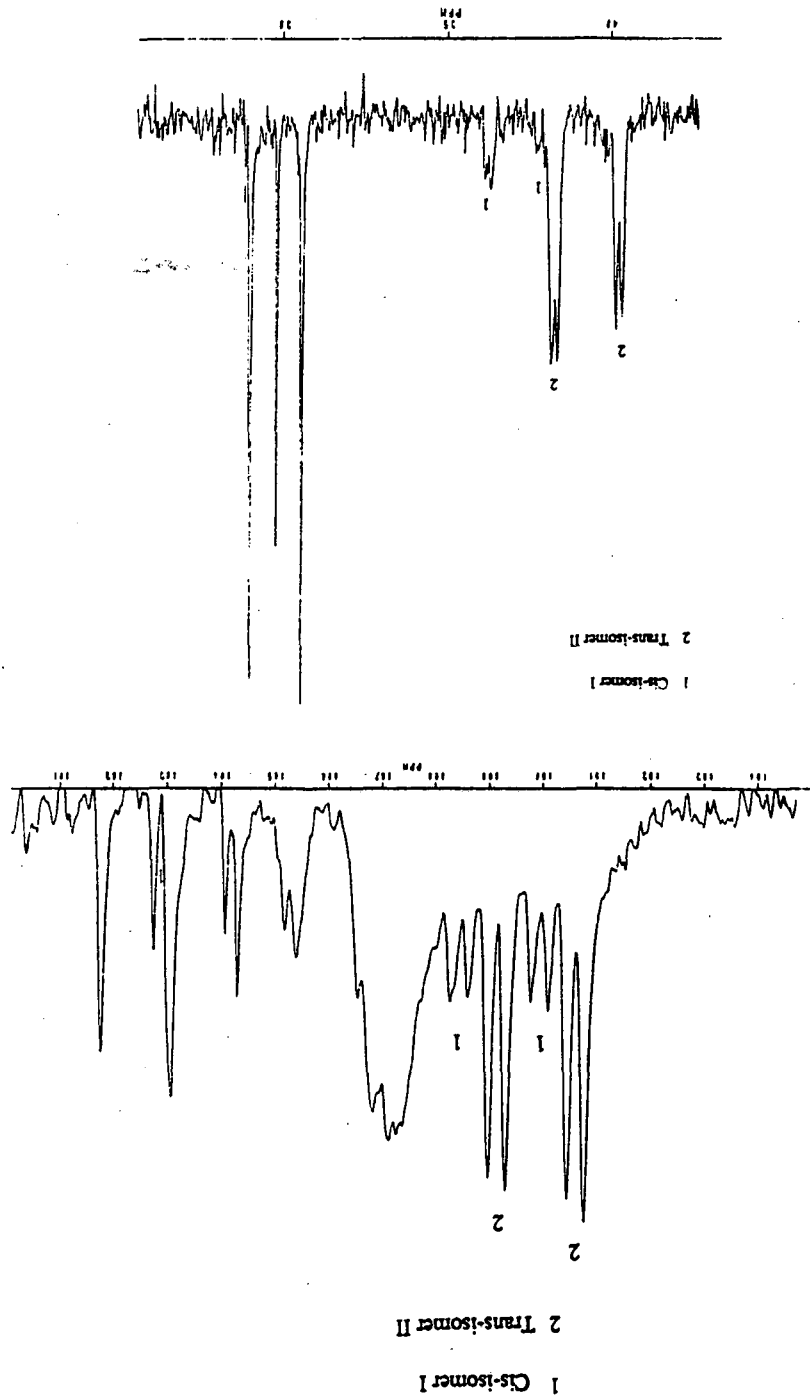
Dades RMN de  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(^{13}\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	189.2 (dd)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 76$ $^3J_{\text{P-C}} = 16$	isòmer <i>cis</i>
	189.9 (dd)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 75$ $^3J_{\text{P-C}} = 16$	isòmer <i>trans</i>
$^{31}\text{P}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	37 (dd)	$^1J_{\text{Rh-P}} = 160$ $^3J_{\text{P-C}} = 15$	isòmer <i>cis</i>
	40.2 (dd)	$^1J_{\text{Rh-P}} = 160$ $^3J_{\text{P-C}} = 15$	isòmer <i>trans</i>
	29.7 (d)	$^1J_{\text{P-Rh}} = 127 \text{ Hz}$	$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$

dd= doblet de doblets



Figura 2.39. Espectres RMN de  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$  del complex  $[\text{Rh}(\eta\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(^1\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$



A l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  junt amb el senyal d'òxid de trifenilfosfina (29.6 ppm) apareix un doblet a 29.7 ppm que s'assigna al complex mononuclear  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ , ja identificat en un treball previ realitzat en el nostre laboratori [45d] i que apareix quan la reacció es dona en presència de disolvents clorats.

L'espectre IR després de despressuritzar el CO (Figura 2.40) mostra una sola banda molt intensa a  $1922\text{ cm}^{-1}$  i una espatlla dèbil a  $2008\text{ cm}^{-1}$ . Això suggereix que l'espècie majoritària present és el *trans*-substituit.

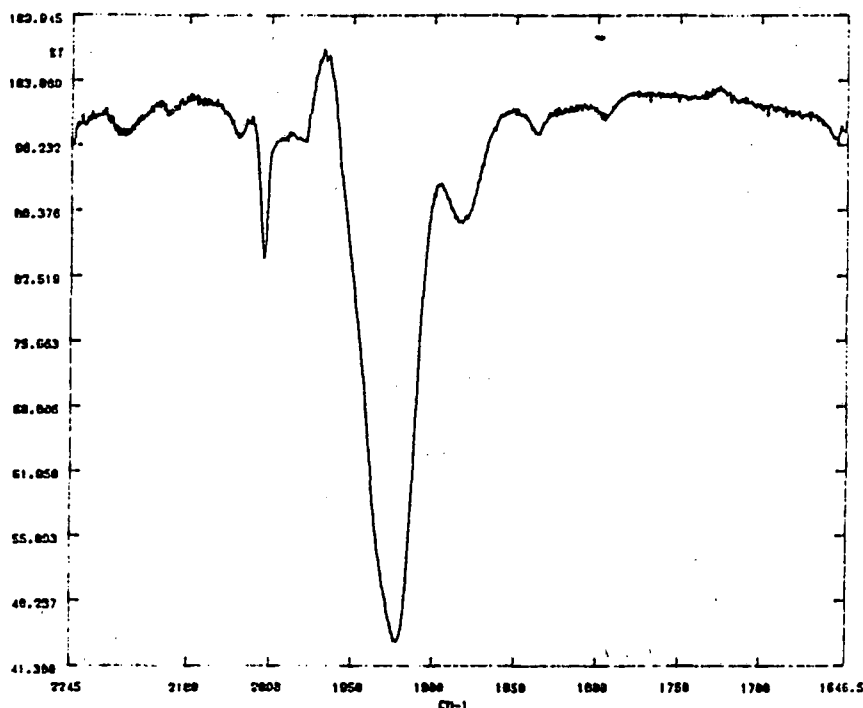


Figura 2.40. Espectre IR del complex *trans*- $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CDCl}_3$

## II. Disc. de Resultats

### **II.4.1.4. REACTIVITAT DE $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$ DAVANT $^{13}\text{CO}$ I $4\text{PPh}_3$**

#### **a) Estudi sintètic previ**

Donat que sota pressió de CO pot tenir lloc el desplaçament de la  $\text{PPh}_3$ , en la reacció d'hidroformilació es treballa normalment amb excés de lligand fosforat.

L'addició d'un excés major de lligand fosforat augmenta la velocitat de reacció per formar el mixte  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ . L'estructura dinuclear sembla que es manté en presència d'un excés de lligand ja que apareix una única banda a  $1965\text{ cm}^{-1}$ , que indicaria una geometria *trans* del complex mixte obtingut, suposat dinuclear.

#### **b) 1.5 atm $^{13}\text{CO}$**

L'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  (Taula 2.33, Figura 2.41) mostra un doblet a 39 ppm amb una  $^1J_{\text{Rh-P}} = 160\text{ Hz}$  i un doblet poc intens a 37 ppm amb  $^1J_{\text{Rh-P}} = 156\text{ Hz}$ , comparables a les que apareixien en el cas anterior, on l'excés de  $\text{PPh}_3$  afegit era menor, encara que no permet distingir els dobles dobles.

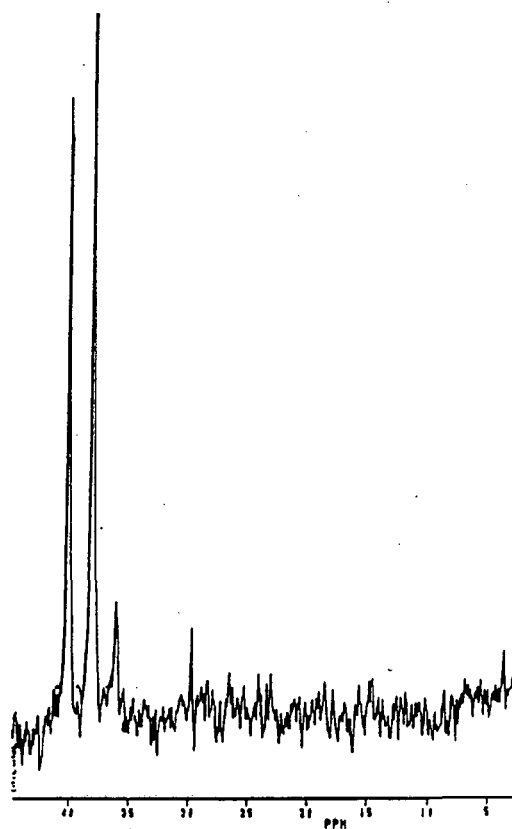
El doblet que apareix a 39 ppm és clarament majoritari i s'assignaria al isòmer *trans* ja que a l'espectre infraroig només es veu una banda intensa  $\nu_{\text{CO}}$ .

El desplaçament químic d'aquestes senyals indiquen que es forma la mateixa espècie que quan s'afegia la trifenilfosfina en relació  $\text{P/Rh} = 1$ . Es de destacar que en aquest cas no s'observa espècie mononuclear.

**TAULA 2.33**

Dades RMN de  $^{31}\text{P}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)(^{13}\text{CO})]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

$^{31}\text{P}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	37 (d)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 156$	isòmer <i>cis</i>
	39 (d)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 160$	isòmer <i>trans</i>



**Figura 2.41.** Espectre RMN de  $^{31}\text{P}$  del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)(^{13}\text{CO})]_2$

## II.4.2. ESTUDI DEL SISTEMA PRECURSOR [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>

En aquest estudi es pretén observar les espècies formades sota pressió de CO a partir del complex [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub> amb l'objectiu de comparar-les amb les que s'han format quan s'ha estudiat el complex [Rh( $\mu$ -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(COD)]<sub>2</sub>.

### II.4.2.1. [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub>

En l'espectre de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 2.42) del complex [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub> es confirma la presència del lligand pont metoxi pel singlet que apareix a 2.66 ppm. El lligand ciclooctadiè mostra tres senyals: 3.54 ppm (CH COD), 2.45 (CH<sub>2</sub> COD) i 1.61 (CH<sub>2</sub> COD).

En l'espectre de RMN de <sup>13</sup>C (Figura 2.43) s'observen dos singlets a 30.6 i 52.5 ppm corresponents als CH<sub>2</sub> del ciclooctadiè i al metil del grup metoxi. El senyal a 74.1 ppm és un doblet amb una J= 15Hz i correspon als CH del ciclooctadiè.

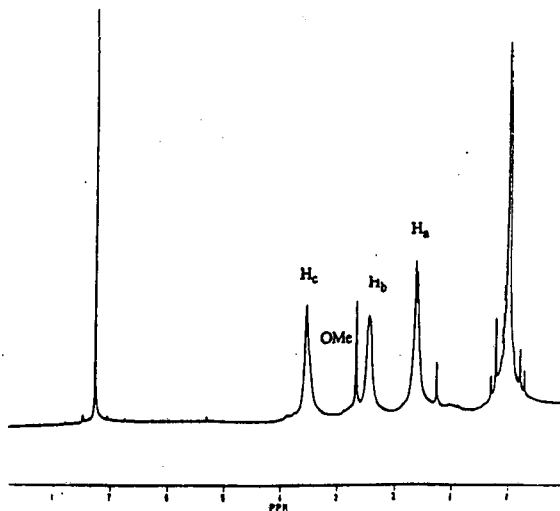


Figura 2.42 Espectre de RMN de <sup>1</sup>H del complex [Rh( $\mu$ -OMe)<sub>2</sub>(COD)]<sub>2</sub>

II. Disc. de Resultats

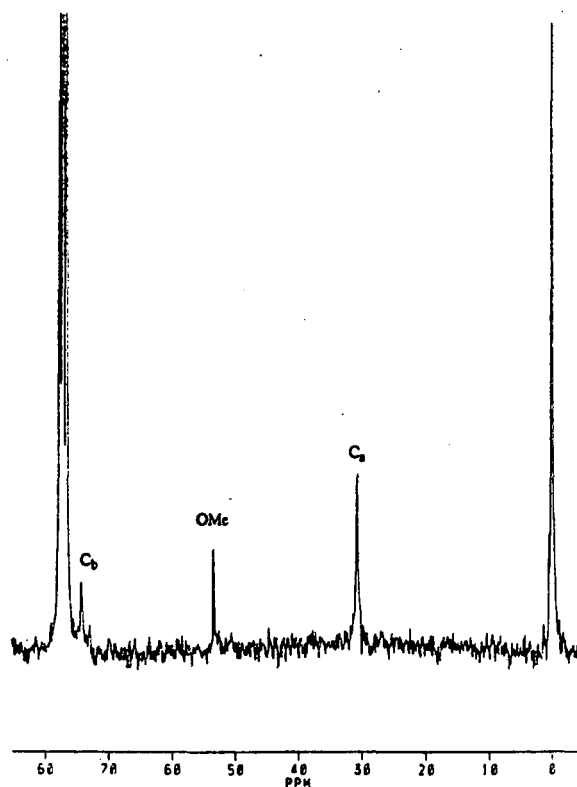


Figura 2.43. Espectre de  $^{13}\text{C}$  del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})]_2$

TAULA 2.34

Dades RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  en  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	1.61 (d)	$^2J_{\text{H-H}} = 9$	$\text{CH}_2$ COD
	2.44 (s)		$\text{CH}_2$ COD
	2.66 (s)		OMe
	3.54 (s)		CH COD
$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)		Assignació
	30.6 (s)		$\text{CH}_2$ COD
	52.5 (s)		OMe
	74.1 (d)	$^1J_{\text{C-Rh}} = 15$	CH COD

s= singlet, d= doblet

### **II.4.2.2 REACTIVITAT DE [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub> DAVANT-CO**

#### **a) Estudi sintètic previ**

El complex [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub> reacciona amb monòxid de carboni per donar un complex que presenta, en dissolució de diclorometà, tres absorcions en espectroscopia infraroig 2075 (f), 2042 (d) i 2008 (f) cm<sup>-1</sup>, característiques de complexos dinuclears tetracarbonilats [122] junt amb senyals a 1876 que podrien correspondre a altres espècies amb CO pont.

No ha estat possible aïllar un compost, i per altra banda, diferents intents de la mateixa reacció no condueixen a espectres reproduïbles.

L'espectre de RMN <sup>1</sup>H confirma la presència del lligand metoxi pel senyal que s'observa a 3.48 ppm, i el desplaçament dels lligands ciclooctadiè per les senyals característiques de ciclooctadiè lliure a 5.58 (CH COD) i 2.36 (CH<sub>2</sub> COD) ppm.

A l'espectre de <sup>13</sup>C es confirma la presència de ciclooctadiè lliure a 128.7 i 28.1 ppm, però no s'arriben a distingir els senyals dels grups carbonils per la qual cosa no permet una assignació definitiva del complex.

#### **b) 1.5 atm <sup>13</sup>CO**

Al sotmetre la dissolució de [Rh( $\mu$ -OMe)(COD)]<sub>2</sub>, a 1.5 atm de <sup>13</sup>CO, s'observa un canvi immediat de color groc a vermell.

L'espectre infraroig presenta la mateixa complexitat que en l'estudi sintètic previ, indicant la presència de mescles d'espècies, i dificultant l'assignació dels complexos.

L'espectre de RMN <sup>1</sup>H no mostra diferències respecte a l'enregistrat en l'estudi sintètic anterior. En RMN <sup>13</sup>C (Taula 2.35, Figura 2.44) es pot observar la presència del grup OMe a 53 ppm, i el grup carbonil a 185 ppm mostrant una constant d'acoblament <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 73 Hz, però aquests senyals no són concludents de la formació d'una espècie determinada.

II. Disc. de Resultats

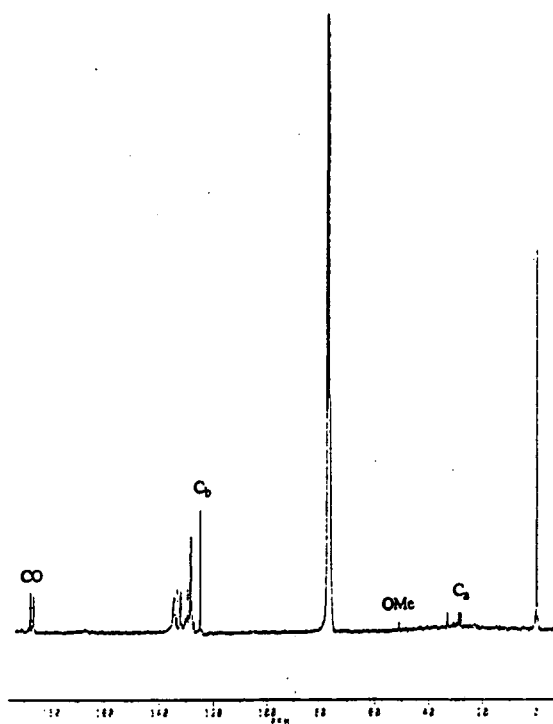


Figura 2.44. Espectre RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO}$  en  $\text{CDCl}_3$

TAULA 2.35

Dades RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO}$  en  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	2.37 (s)		$\text{CH}_2$ COD
	3.49 (s)		OMe
	5.59 (s)		CH COD
$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)		Assignació
	28.0 (s)		$\text{CH}_2$ COD
	128.6 (s)		CH COD
	184.3 (d)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 73$	CO

s= singlet, d= doblet



### II.4.2.3. REACTIVITAT DE $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ AMB $^{13}\text{CO}$ I $n\text{PPh}_3$

Com era d'esperar, un cop vista la reactivitat amb  $^{13}\text{CO}$ , a l'afegir  $\text{PPh}_3$  l'espectre infraroig mostra una banda àmplia i altres bandes de menor intensitat (Figura 2.45).

L'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 2.46) mostra senyals de  $^{13}\text{CO}$  coordinat presentant un doblet a 181.6 ppm ( $J_{\text{Rh-C}} = 72\text{Hz}$ ) i un senyal ample a 187.3 que correspondria a  $^{13}\text{CO}$  lliure en dissolució.

En aquest cas, és definitiva la ressonància de RMN de  $^{31}\text{P}$  (Figura 2.47) quan la quantitat de  $\text{PPh}_3$  addicionada correspon a  $n = 4$  ( $\text{P/Rh} = 2$ ) només mostra la presència d'un doblet a 29.6 ppm que correspon a l'espècie mononuclear  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , ja observada en l'estudi anterior procedent d'un intercanvi amb el disolvent clorat.

Això estaria d'acord amb la presència d'espècies mononuclears similars a les derivades del catalitzador de Wilkinson,  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ . De fet, en reaccions d'hidroformilació realitzades en el nostre laboratori amb sistemes precursors  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2/n\text{PR}_3$ , s'ha aïllat al final de la reacció el complex  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  que deu procedir de l'intercanvi d'un hidrur amb el clorur del disolvent.

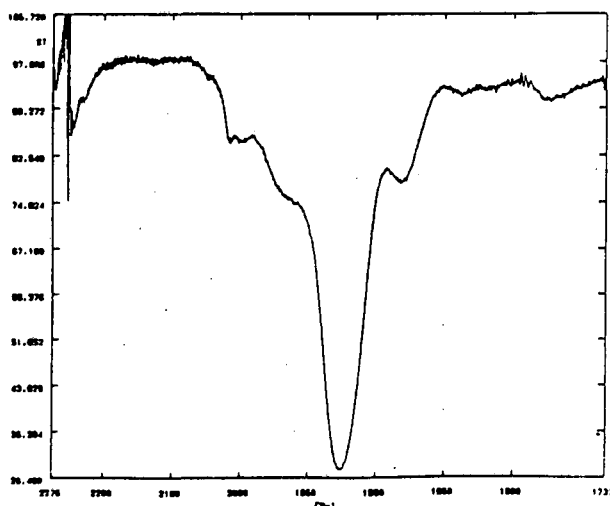
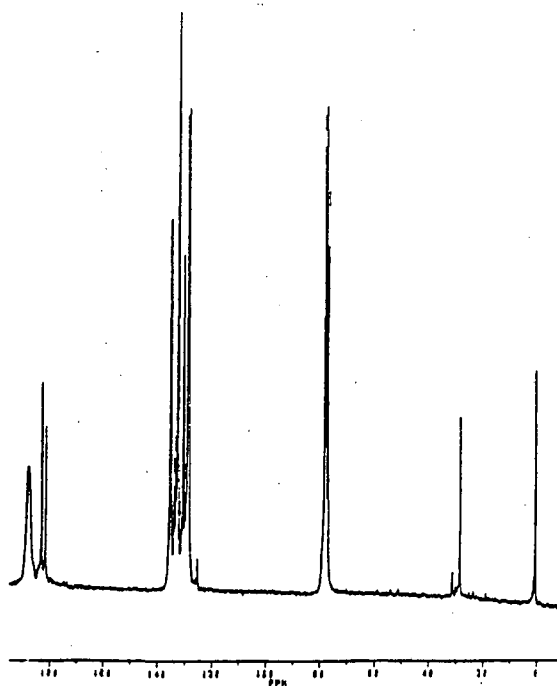
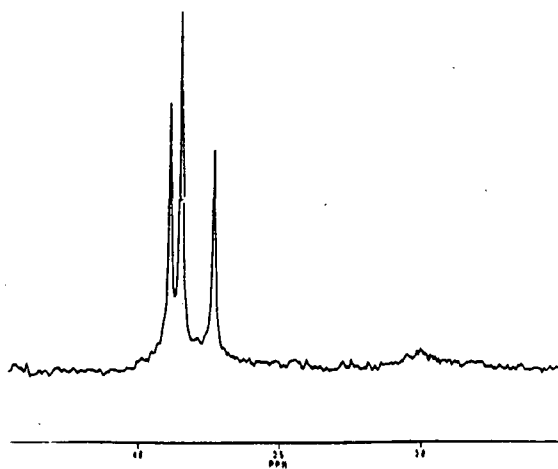


Figura 2.45. Espectre IR de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO} + 2\text{PPh}_3$

*II. Disc. de Resultats*



**Figura 2.46.** Espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO} + 4\text{PPh}_3$



**Figura 2.47.** Espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO} + 4\text{PPh}_3$

**TAULA 2.36**

Dades RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  pel complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2 + ^{13}\text{CO} + 4\text{PPh}_3$  en  $\text{CDCl}_3$

$^{31}\text{P}$	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Assignació
	29.8 (s)		$\text{OPPh}_3$
	29.4 (d)	$^1J_{\text{Rh-P}} = 130$	$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$
$^{13}\text{C}$	$\delta$ (ppm)		Assignació
	28.2 (s)		$\text{CH}_2$ COD lliure
	128.6 (s)		CH COD lliure
	181.6 (d)	$^1J_{\text{Rh-C}} = 72$	CO coordinat
	187.3 (s amp)		CO lliure

s= singlet, d= doblet, amp= ample

Com a conclusió d'aquest capítol es pot dir que en el cas del precursor d'hydroformilació  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})]_2$ , l'estudi de RMN sota pressió de 1.5 atm de  $^{13}\text{CO}$  i en presència de  $\text{PPh}_3$  condueix a les espècies dinuclears caracteritzades en un estudi sintètic previ, mantenint-se el pont aminotiolat, malgrat que de vegades s'observen quantitats variables del complex mononuclear i que en la nostra experiència la seva formació està afavorida en presència de disolvents clorats. La idea és estendre aquest estudi a pressió  $\text{CO}/\text{H}_2$ , per aproximar les condicions a les d'hydroformilació.

Per altra banda, l'estudi de la reactivitat del precursor  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  no permet identificar clarament les espècies dinuclears corresponents. Malgrat tot, els espectres obtinguts de RMN de  $^{31}\text{P}$  permeten identificar al final de la reacció espècies mononuclears com  $\text{CO}$  i  $\text{PPh}_3$  similars a les derivades del catalitzador de Wilkinson.

### **III. PART EXPERIMENTAL**

### **III.1. TECNIQUES EXPERIMENTALS**

### **III.1.1. TECNIQUES DE LABORATORI**

#### **Síntesi complexos organometàl·lics**

Les reaccions de preparació dels productes s'han realitzat a temperatura ambient i sota atmósfera de nitrogen utilitzant tècniques schlenk en una línia buit/nitrogen.

Els dissolvents emprats han estat destil·lats i desoxigenats per bombolleig de nitrogen abans del seu ús.

#### **Microanàlisi**

Les anàlisis elementals de carboni, hidrogen i sofre han estat realitzades en un aparell Perkin-Elmer 240 B.

#### **Conductivitat**

Per la mesura de les conductivitats s'ha utilitzat un conductímetre Philips PW 9509. El dissolvent emprat ha estat acetona.

Les mesures conductimètriques s'han portat a terme en dissolucions de concentracions aproximades de  $10^{-4}$  M. Per preparar aquestes dissolucions s'ha utilitzat una autobalança AD-2 Perkin Elmer.

#### **Espectroscòpia infraroja**

Els espectres infrarojos dels compostos aïllats sòlids han estat registrats en pastilla de bromur potàssic en els següents aparells:

### *III. Part Experimental*

-Beckman IR 4260.

-Nicolet 5ZDX FT-IR.

Els espectres infrarojos dels compostos en dissolució han estat registrats a l'aparell Nicolet 5ZDX FT-IR amb una cel.la per líquids de clorur sòdic que proporciona una pel·lícula d'1 mm de gruix.

### **Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear**

Els espectres de ressonància magnètica nuclear, RMN, han estat enregistrats als aparells:

-Gemini 300 MHz ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ )

Les dades de desplaçament químic de  $^1\text{H}$  es donen en parts per milió respecte a TMS com a referència interna, utilitzant cloroform deuterat com a disolvent excepte on s'indiqui altra cosa. Pels espectres de  $^{31}\text{P}$ , els desplaçaments es donen respecte a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### **Espectrometria de masses F.A.B.**

Els espectres de FAB s'han registrat al "School of Chemistry and Molecular Sciences" de la Universitat de Sussex (Brighton) i a la Universite Louis Pasteur (Strasbourg).

### **Osmometria**

La mesura dels pesos moleculars d'alguns dels compostos sintetitzats s'han realitzat a l'Institut de Ciència de Materials (CSIC, Barcelona) amb un equip d'osmometria de pressió de vapor KNAUER. Les experiències s'han portat a terme a 25-30 °C i emprant diclorometà com a disolvent.

### **Polarimetria**

La mesura de l'angle de desviació òptica dels compostos quirals s'ha realitzat en un polarímetre Perkin Elmer 241 en una cel.la de 1 dm de llargada. S'ha utilitzat làmpara de sodi, i les mostres s'han preparat en concentració= 10 mg solut/1ml dissolució, emprant com a referència tetrahidrofurà o cloroform, segons indiqui la bibliografia.

### **Cromatografia de gasos**

La cromatografia de gasos ha permès determinar el percentatge de conversió en aldehids i productes obtinguts de la hidroformilació d'1-hexè, estirè, 2,3-dihidrofurà, 2,5-dihidrofurà i acetat d'isopropenil en un aparell Hewlet-Packard 5890A amb un integrador-calculador de la mateixa marca.

La columna emprada per la separació dels productes ha estat una Ultra-2 amb 5% de difenilmetil silicona i 95% de dimetil silicona de 25 m amb un diàmetre intern de 0.2 mm i un gruix de pel·lícula de 0.33 µm.

Per les dissolucions obtingudes a la reacció d'hidroformilació de 1-hexè i acetat d'isopropenil, les condicions de treball han estat:

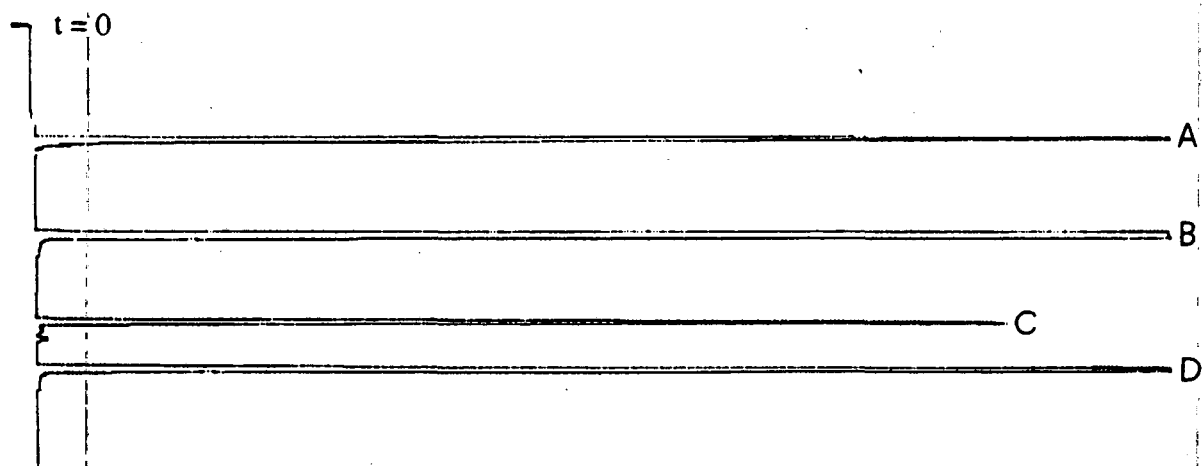
Mètode d'injecció: Split	T <sup>a</sup> inicial: 80 °C
Pressió cap de columna: 100 KPa	Gradient T <sup>a</sup> : 10°C/min
T <sup>a</sup> injector: 200 °C	T <sup>a</sup> final: 130 °C
T <sup>a</sup> detector: 250 °C	

En aquestes condicions, per la hidroformilació de 1-hexè, s'ha obtingut el cromatograma de la Figura 3.1. Els temps de retenció en minuts són els següents:

1-hexè: 2.9
iso-heptanal: 5.9
n-heptanal: 6.6



### III. Part Experimental

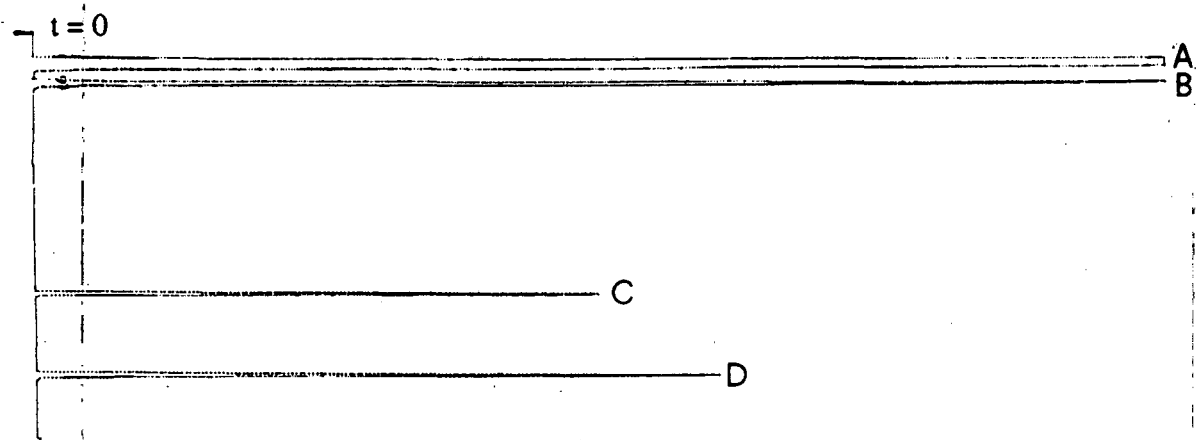


**Figura 3.1.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació de 1-hexè.

A: 1-hexè, B: Toluè, C: iso-heptanal, D: n-heptanal

En les mateixes condicions s'han obtingut, per la hidroformilació d'acetat d'isopropilidè, els següents temps de retenció en minuts (Figura 3.2):

- acetat d'isopropenil: 3.3
- 2-acetoxi-2-metilpropanal: 5.8
- 3-acetoxibutanal: 7.1



**Figura 3.2.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació d'acetat d'isopropenil. A: 1,2-dicloretà, B: acetat d'isopropenil, C: 2-acetoxi-2-metilpropanal, D: 3-acetoxibutanal

Per les dissolucions obtingudes a la reacció d'hidroformilació d'estirè, les condicions de treball han estat:

Mètode d'injecció: Split

T<sup>a</sup> inicial: 80 °C

Pressió cap de columna: 150 KPa

Gradient T<sup>a</sup>: 10 °C/min

T<sup>a</sup> injector: 200 °C

T<sup>a</sup> final: 130 °C

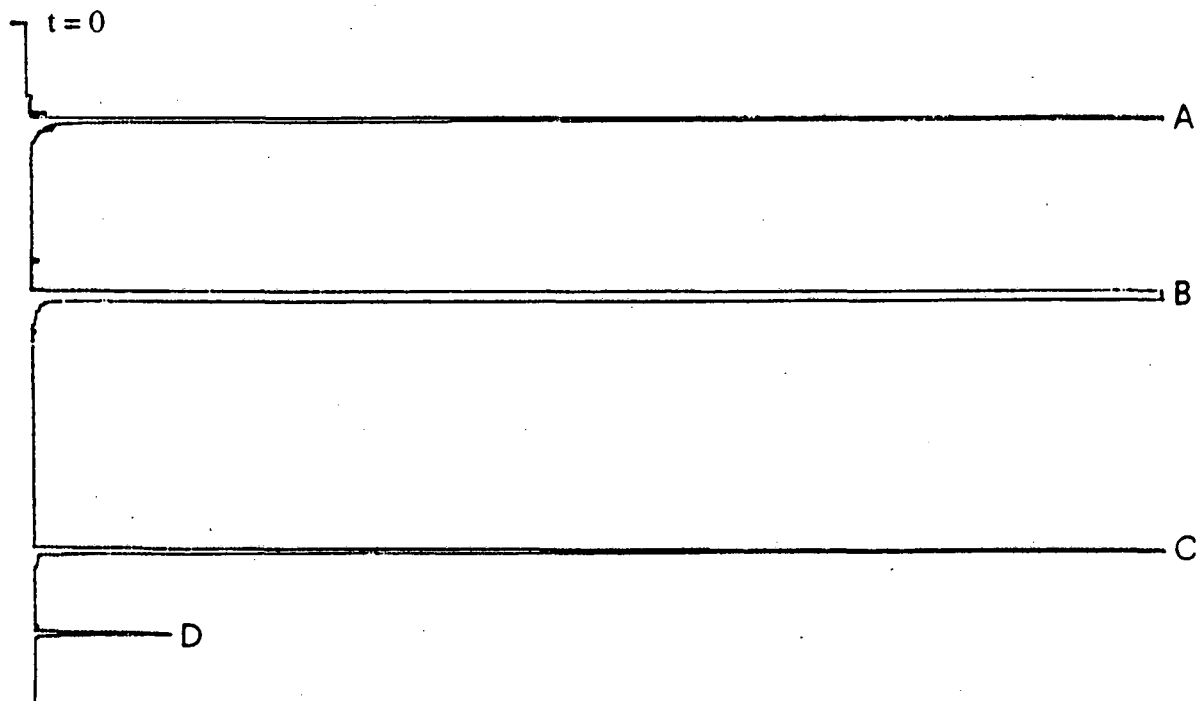
T<sup>a</sup> detector: 250 °C

En aquestes condicions s'han obtingut els següents temps de retenció en minuts (Figura 3.3):

estirè: 5.2

2-fenilpropanal: 9.3

3-fenilpropanal: 10.7



**Figura 3.3.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació d'estirè.

A: THF, B: estirè, C: 2-fenilpropanal, D: 3-fenilpropanal

### III. Part Experimental

Per les dissolucions obtingudes a la reacció d'hidroformilació de 2,3-dihidrofurà (2,3-DHF) i 2,5-dihidrofurà (2,5-DHF), les condicions de treball han estat:

Mètode d'injecció: Split

T<sup>a</sup> inicial: 80 °C

Pressió cap de columna: 150 KPa

Gradient T<sup>a</sup>: 10 °C/min

T<sup>a</sup> injector: 170 °C

T<sup>a</sup> final: 130 °C

T<sup>a</sup> detector: 250 °C

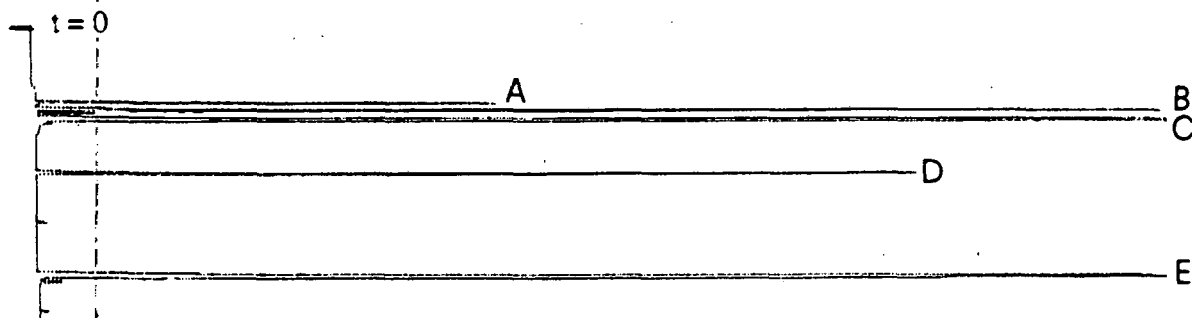
En aquestes condicions s'han obtingut els següents temps de retenció en minuts (Figura 3.4):

2,3-DHF: 1.9

2,5-DHF: 2.1

THF-2-carbaldehid: 3.9

THF-3-carbaldehid: 4.8



**Figura 3.4.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació de 2,3-DHF i de 2,5-DHF, A: 2,3-DHF, B: 2,5-DHF, C: 1,2-dicloretà, D: THF-2-carbaldehid, E: THF-3-carbaldehid

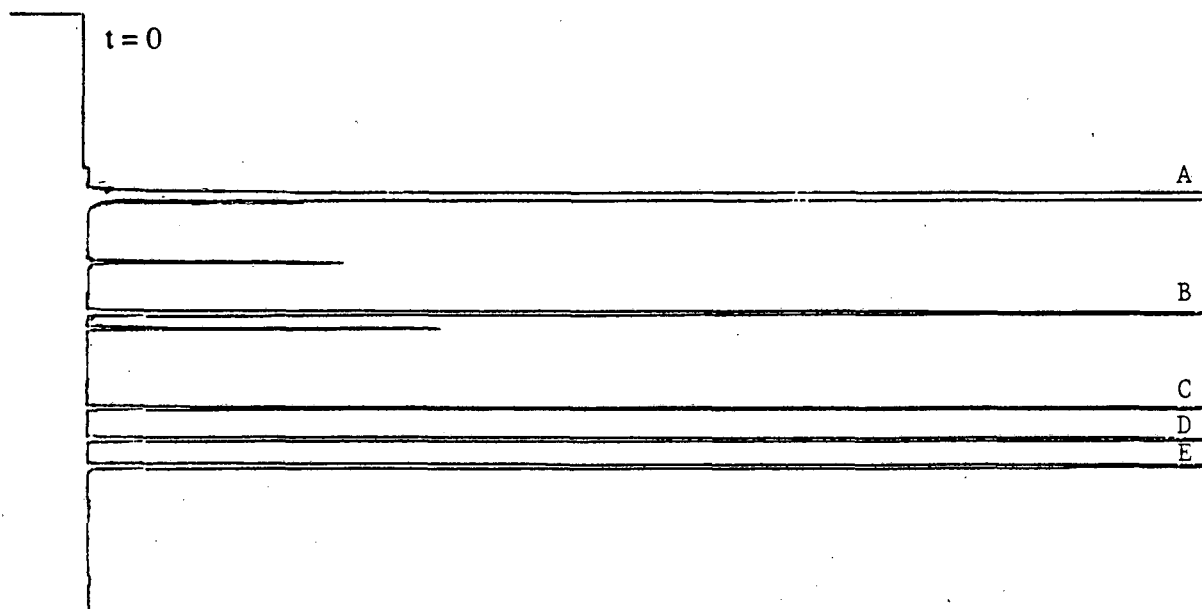
Per les dissolucions obtingudes a la reacció dels èters, èsters i carbamats al·lilics, les condicions de treball han estat:

Mètode d'injecció: Split	T <sup>a</sup> inicial: 120 °C
Pressió cap de columna: 150 KPa	Gradient T <sup>a</sup> : 20 °C/min
T <sup>a</sup> injector: 250 °C	T <sup>a</sup> final: 280 °C
T <sup>a</sup> detector: 300 °C	

En aquestes condicions s'han obtingut els següents temps de retenció en minuts :

a) Hidroformilació d'alil benzil èter (Figura 3.5)

alil benzil èter:: 3.9  
2-benziloxi butiraldehid: 5.1  
3-benziloxi-2-metil-propionaldehid: 5.5  
4-benziloxi butiraldehid: 5.9



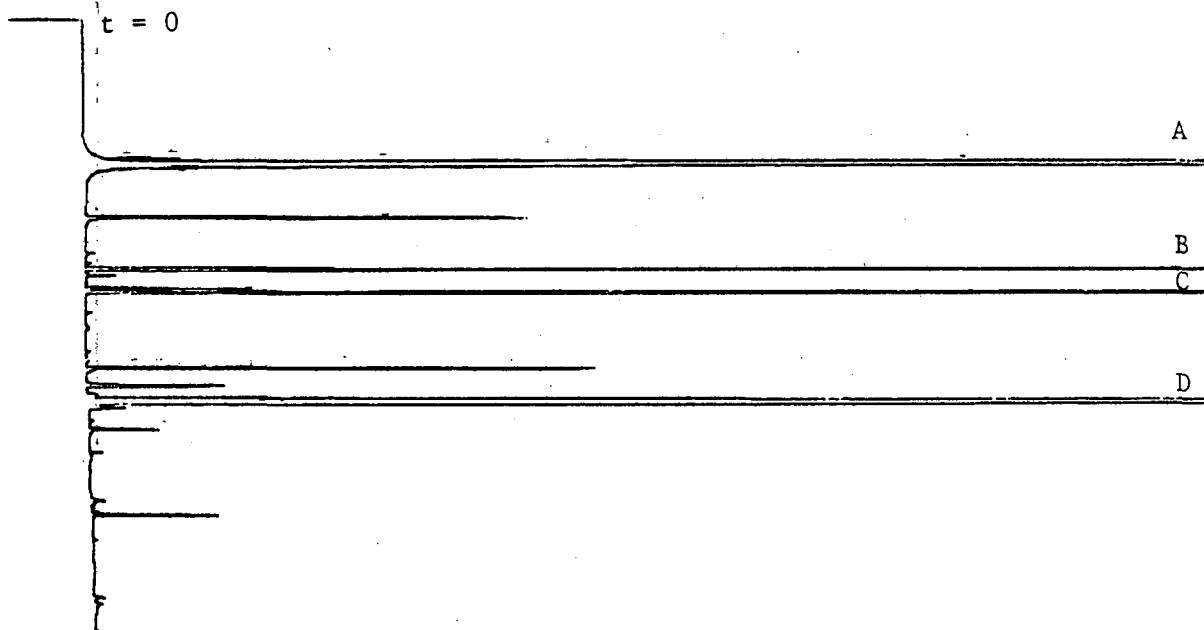
**Figura 3.5.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació d'alil benzil èter  
A: Toluè, B: alil benzil èter, C: 2-benziloxi butiraldehid, D: 3-benziloxi-2-metil propionaldehid, E:  
4-benziloxi butiraldehid.

*III. Part Experimental*

b) Hidroformilació de benzil metalil èter (Figura 3.6)

benzil metalil èter: 4.4

4-benziloxi-3-metil-butiraldehid: 6.2



**Figura 3.6.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació de benzil metalil èter, A: Toluè, B: producte de reacció no identificat, C: benzil metalil èter, D: 4-benziloxi-3-metil-2-propenil)èter.

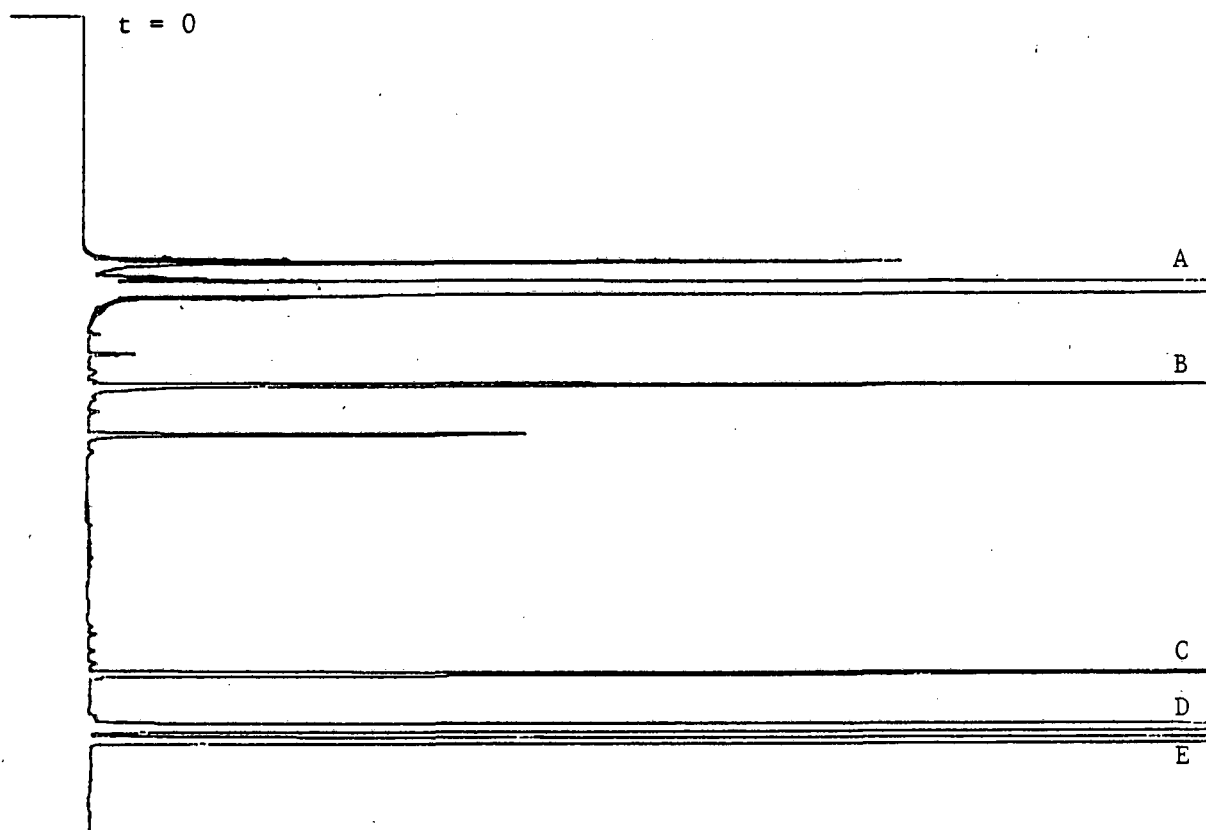
c) Hidroformilació benzil-2-butenil èter (Figura 3.7)

benzil-2-butenil èter: 4.7

4-benziloxi-2-metil-butiraldehid: 5.7

3-benziloxi-2-etil-propionaldehid: 6.2

2-benziloxi-pentaldehid: 6.3



**Figura 3.7.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació de benzil-2-butenil èter, A: Toluè, B: benzil-2-butenil èter, C: 4-benziloxi-2-metil-butiraldehid, D: 3-benziloxi-2-etil-propionaldehid, E: 2-benziloxi-pentaldehid.

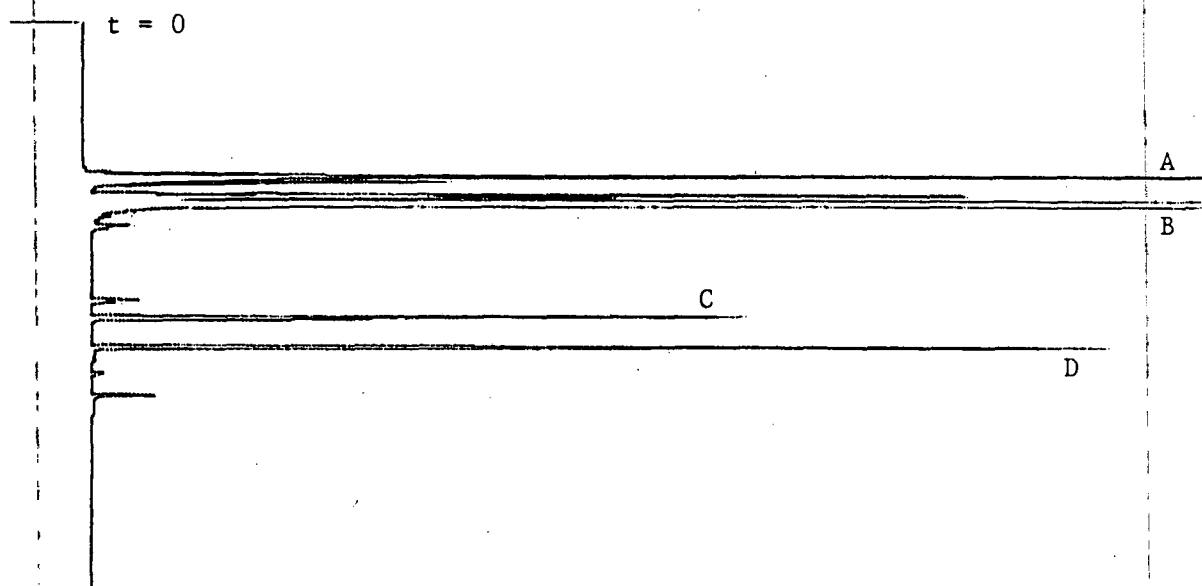
d) Hidroformilació de butirat d'alil (Figura 3.8)

butirat d'alil: 2.5

butirat de 1-propenil: 3.7

butirat de 4-oxobutil: 3.9

### III. Part Experimental



**Figura 3.8.** Cromatograma corresponent a una dissolució de la hidroformilació de butirat d'alil

A: Toluè, B: butirat d'alil C: butirat de 1-propenil, D: butirat de 4-oxobutil

Per la separació del R o S 2-fenilpropanol, resultat de reduir els aldehids de la hidroformilació d'estirè, s'ha utilitzat una columna FS-Cyclodex  $\beta$ -I/P de 50 m x 0.25 mm i les condicions de treball han estat:

Mètode d'injecció: Split

Pressió cap de columna: 100 KPa

T<sup>a</sup> injector: 200 °C

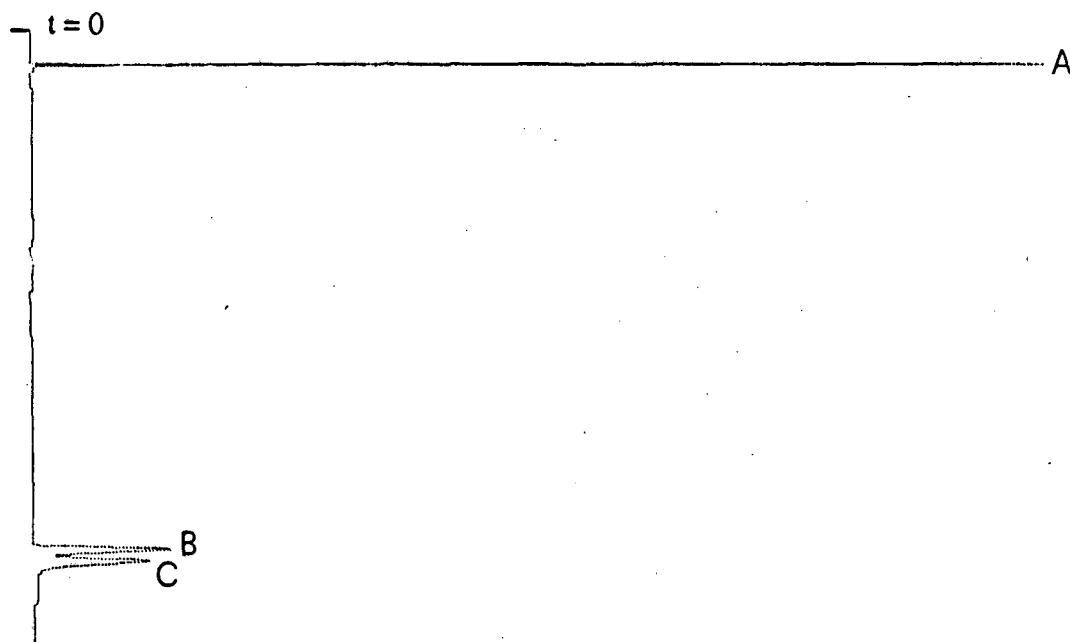
T<sup>a</sup> detector: 250 °C

Isoterma: 100 °C

En aquestes condicions, s'han obtingut els següents temps de retenció en minuts (Figura 3.9):

R-2-fenilpropanol: 37'6

S-2-fenilpropanol: 38'5



**Figura 3.9.** Cromatograma corresponent a :  
A: THF, B: R-2-fenilpropanol, C: S-2-fenilpropanol

La identificació de les senyals dels cromatogrames s'ha fet per comparació amb mostres comercials i per R.M.N. de  $^1\text{H}$ .



## III.1.2. TREBALL A PRESSIO

### III.1.2.1. HIDROFORMILACIO

#### a. Instal.lacions i procediment estàndard

Al nostres laboratoris es compta amb les instal.lacions adequades per realitzar reaccions sota pressió amb monòxid de carboni, hidrogen o mescles d'ambdós gasos.

Un esquema dels equips existents es troba a la Figura 3.10. Es poden distingir tres línies amb les quals es pot treballar independentment a diferents pressions i temperatures. Són les **L1**, **L2**, **L3**; les característiques de les quals són descrites a continuació.

A cadascuna d'aquestes línies es pot connectar un reactor adequat per treballar a la pressió i temperatura en cada cas. L'entrada dels gasos és general a través de les claus independents **A** (monòxid de carboni) i **B** (hidrogen).

#### Línies a pressió constant:

##### Línia 1

Permet treballar a un màxim de pressió de 5 atm. Consta dels següents elements:

- un dipòsit de gasos (**D**) on es realitza la mescla de monòxid de carboni/hidrogen i que alimenta la reacció,
- un transductor (**F**) amb indicador digital que llegeix la pressió al dipòsit i la imprimeix a intervals determinats de temps,
- un regulador de lloc de treball (**G**) que manté la pressió constant al reactor,
- una connexió a l'exterior (**I**) que permet la purga del sistema i la despressurització al final de la reacció,
- claus de pas en diferents seccions (**C**, **E** i **H**) i vàlvules de seguretat per evitar sobrepresions.

### *III. Part Experimental*

El reactor utilitzat (**R1**) ha estat un autoclau BELLATERRA (Figura 3.11) de 80 cm<sup>3</sup> de capacitat, fabricat en col.laboració amb el Taller de la Universitat Autònoma de Barcelona. Té entrada de gasos i de líquids per succió, un manòmetre i vàlvula de seguretat. A l'interior del reactor es col·loca un vas PYREX. La calefacció es realitza per circulació d'aigua a través d'una doble pared del reactor i l'agitació amb nucli magnètic.

#### Línia 2:

La línia 2 és d'estructura similar a la L1 però permet treballar a pressió constant fins a 30 atm i l'indicador de pressió P, al dipòsit de gasos N, és analògic i no està connectat a impressora.

El reactor 2 (**R2**) és anàleg a l'1 però està equipat per treballar fins a 30 atm.

#### Línia d'alta pressio, L3

A la línia 3 es troba una clau de connexió al reactor 3 (**L**) i una de sortida a l'exterior (**K**). La mescla de gasos es fa en el mateix reactor que permet una pressió màxima de 100 atm.

El reactor 3 (**R3**) és un autoclau BERGHOF (Figura 3.12) de 125 cm<sup>3</sup> de capacitat que conté un vas interior de teflon. Té entrades de gasos i de líquids per succió, manoreductor i vàlvula de seguretat. La calefacció és realitza per manta elèctrica i l'agitació per nucli magnètic.

Donat que en aquest reactor es treballa a pressions bastant superiors al que representa la caiguda de pressió pel consum de gas de la reacció, es pot considerar que la pressió es manté constant en tot el procés.

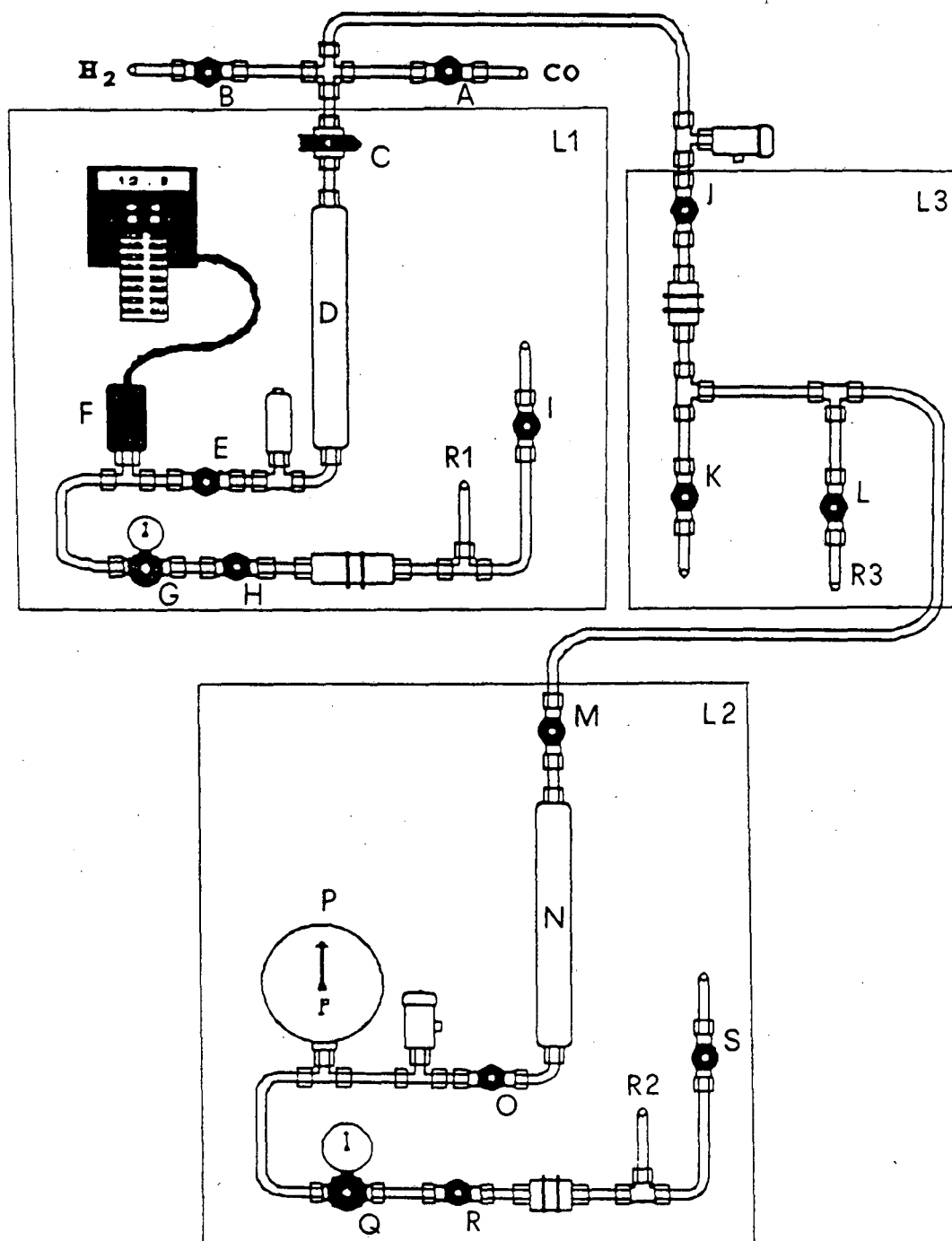
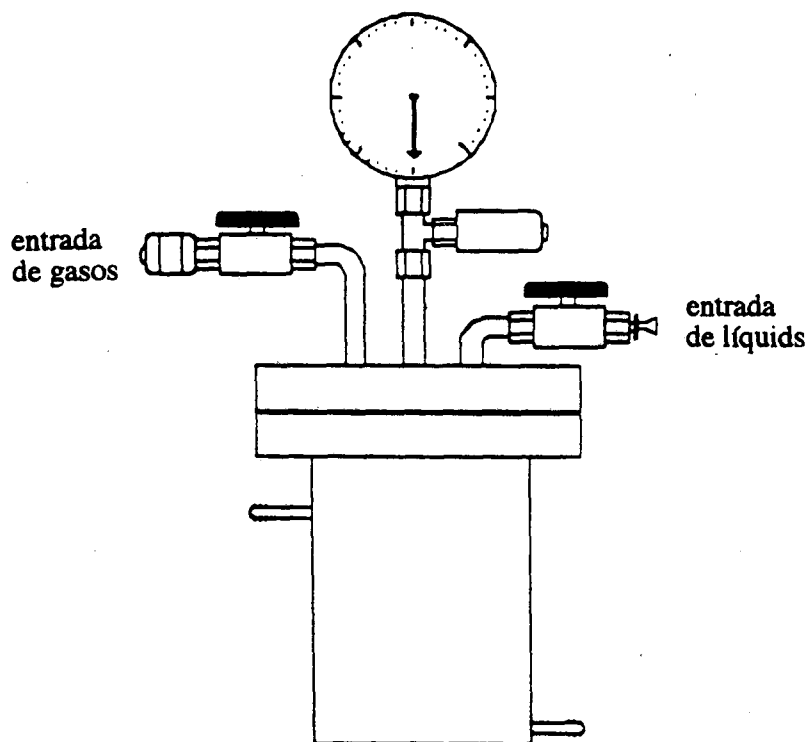


Figura 3.10. Equip per a la conducció i emmagatzament de gasos.

### III. Part Experimental



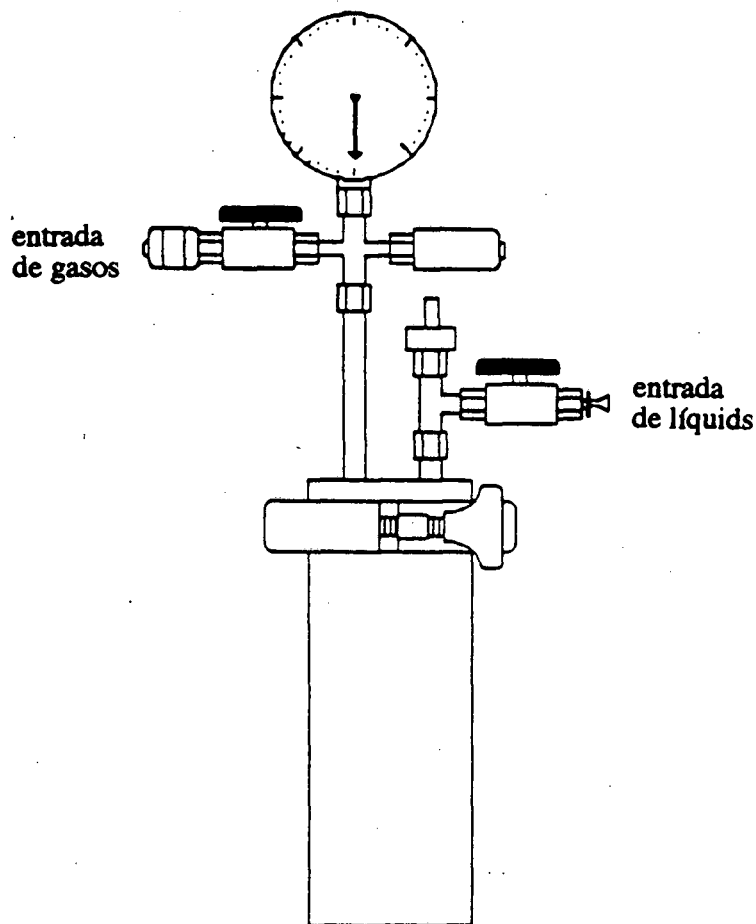
**Figura 3.11** Esquema dels reactors autoclau, R1 i R2, utilitzats en reaccions a pressió constant.

El procediment estàndard seguit per cadascun dels assajos d'hidroformilació realitzats ve descrit a continuació:

#### Línies L1 i L2.

Operacions previes:

- Connectar el transductor al corrent elèctric.
- Endollar el bany calefactor regulant-lo a la temperatura desitjada.
- Tancar el reactor corresponent, mitjançant els cargols, havent posat en el seu interior el vas de pyrex i el nucli magnètic.



**Figura 3.12.** Reactor autoclau, R3, utilitzat per reaccions a pressions fins a 100 atm.

Carga de gasos al dipòsit, D (L1) o N (L2):

- En primer lloc es carrega el monòxid de carboni. S'obre la vàlvula del subministrament de gas i es fixa la pressió desitjada en el manoreductor. Es regula l'entrada del gas mitjançant la clau A, mantenint les vàlvules d'entrada dels dipòsits obertes C i M, fins a la pressió desitjada mesurada en el marcador digital F (L1) o en el manòmetre P (L2).

### *III. Part Experimental*

- Seguidament es carrega l'hidrogen de manera anàloga. S'obre la vàlvula del subministrament i es fixa en el manoreductor una pressió lleugerament superior a la total. El pas de l'hidrogen es regula a través de la clau **B** fins que s'obtingui la pressió desitjada.
- S'aïllen els sistemes de la resta de la instal·lació tancant les vàlvules **C (L1)** i **M (L2)**.
- Per qüestions de seguretat, es despressuritza la instal·lació a través de la clau **K**.

Un cop carregats els dipòsits amb la mescla de gasos es procedeix a l'eliminació de l'aire que conté el reactor mitjançant successives purgues buit/mescla gaseosa segons el següent procediment:

- Obrir la vàlvula d'entrada de gasos dels reactors i realitzar-hi el buit a través de la claus **I (L1)** o **S (L2)** connectades previament a una línia de buit/nitrogen.
- Fixar una pressió d'aproximadament 2 atmòsferes a l'interior dels reactors i tornar a efectuar el buit.

Es repeteix la purga 3 cops i el darrer es deixa el sistema al buit. Mentres, es prepara la dissolució catalítica sota atmòsfera inert dissolent el precursor de catalitzador en el dissolvent corresponent previament desoxigenat. S'afegeix l'excés de lligand auxiliar i, en el darrer moment abans d'introduir la dissolució en el reactor, s'afegeix el substrat. El procediment per introduir la dissolució catalítica en el reactor és:

- Prendre la dissolució catalítica amb una xeringa previament purgada amb nitrogen i connectar-la a l'entrada de líquids del reactor.
- Tancar la clau d'entrada de gasos per on s'està realitzant el buit.
- Obrir lentament la clau d'entrada de líquids del reactor amb la qual cosa la mostra passarà a l'interior per succió.

En aquest moment s'ha de procedir a carregar el reactor amb la mescla gaseosa i escalfar-lo fins a la temperatura desitjada segons el següent ordre:

- Es desconnecta el sistema de buit de les claus **I (L1)** i **S (L2)**.

- Es carreguen els reactors fins a una pressió d'aproximadament el 80 % de la pressió total final desitjada preveient l'augment de la pressió que tindrà lloc a l'escalfar el sistema.
- Es connecta el sistema d'escalfament i es deixa establir fins que la pressió del reactor es mantingui constant.
- S'ajusta la pressió a la desitjada mitjançant el regulador de lloc de treball
- Es connecta l'agitació i es marca el temps d'inici de la reacció.

Un cop transcorregut el temps de reacció es procedeix a finalitzar l'experiment:

- Aturar l'agitació i l'escalfament.
- Refredar el reactor fent passar un corrent d'aigua a temperatura ambient per la camisa del reactor.
- Despressuritzar lentament el reactor evacuant el gas a través de les claus I (L1) i S (L2).
- Obrir el reactor i transvasar la solució a un schlenk sota atmosfera inert.
- Netejar i eixugar el reactor i els gots de pyrex.

### Línia L3

Inicialment es tanca el reactor **R3** amb un nucli magnètic a l'interior i es connecta a la línia **L3**. Per causa del disseny de la línia, l'operació de purga es realitza únicament amb monòxid de carboni directament del subministrament seguint el següent procediment:

- Es connecta la clau **K** al sistema de buit i s'obre **L** fins eliminar l'aire a l'interior del reactor.
- S'obre la vàlvula del subministrament de monòxid de carboni i a través de les claus de pas **A** i **J** es permet l'entrada de gas fins aproximadament 2 atm de pressió a l'interior del reactor.
- Es realitza el buit mitjançant la clau **L**.

Repetida la purga 3 cops es deixa el reactor sota buit i es prepara la dissolució catalítica segons el procediment descrit anteriorment. Un cop preparada, s'introdueix al reactor, per succió a través de l'entrada de líquids del reactor.

### *III. Part Experimental*

Tot seguit, es procedeix a carregar el reactor amb la mescla de gasos; primer el monòxid de carboni de la manera següent:

- Mantenint les claus **A**, **J** i **L** obertes, es regula l'entrada de gas fins a la pressió desitjada, a través del manoreductor del subministrament de monòxid de carboni.
- Es tanquen totes les vàlvules.
- Mitjançant la clau **K**, es buida el gas que conté la instal·lació.

A continuació es carrega l'hidrogen al reactor:

- Mantenint **B**, **J** i **L** obertes, es regula l'entrada de gas a través del manoreductor de la botella, fins a la pressió total desitjada tenint en compte l'augment de la pressió que tindrà lloc durant l'escalfament.
- Es tanca l'entrada de gasos del reactor aïllant-lo així de la instal·lació.
- Es buida l'hidrogen que ha quedat a la línia mitjançant la clau **K**.

Una vegada realitzada la càrrega dels gasos, es connecta l'escalfament i es deixa estabilitzar el sistema. Es connecta l'agitació i s'anota l'inici de la reacció.

Transcorregut el temps de reacció, es procedeix de la manera següent per finalitzar l'experiment:

- Aturar l'agitació i l'escalfament.
- Refredar el reactor per immersió en un bany d'aigua a temperatura ambient.
- Connectar el reactor a la línia 3 per despressuritzar el sistema a través de la clau de pas **L**.
- Obrir el reactor.
- Transvasar la dissolució a un schlenk sota atmòsfera inert.
- Netejar i secar el reactor.



### **III.1.2.2. RMN SOTA PRESSIO**

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$  sota pressió de  $^{13}\text{CO}$  s'han realitzat al Department of Chemistry de la University of Liverpool, dins del marc d'una col.laboració amb el grup de recerca del Dr.B.T.Heaton.

Per enregistrar els espectres de RMN s'ha utilitzat un aparell Bruker BR 30/60k de 200 MHz i s'han emprat tubs especials de 10 mm de diàmetre exterior i 6 mm de diàmetre intern, que soporten 4 atm de pressió.

El muntatge per omplir els tubs amb pressió de gas, consiteix en un adaptador de tres sortides connectat al tub. Una sortida permet l'entrada de  $\text{N}_2$  gas, una altra està connectada a la bomba de buit i l'última que comunica amb la bombona del gas amb el que es pretén omplir el tub (en el nostre cas  $^{13}\text{CO}$ ).

El **procediment estàndard** seguit per preparar les mostres sota pressió dins del tub ha estat el següent:

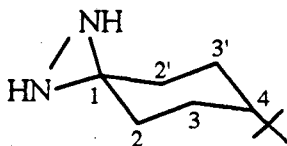
- Amb el tub segellat, es congela la mostra amb nitrogen líquid.
- Es purga l'interior del tub amb el sistema nitrogen/buit.
- S'aïlla el tub i es deixa descongelar la mostra. Es desconnecta el tub i es mesclen els components acuradament.
- Es torna a connectar el tub al sistema de purga i es repeteixen els passos anteriors un parell de vegades, deixant l'interior sota buit i la mostra congelada.
- Es gira la clau per connectar la bombona de  $^{13}\text{CO}$  i s'omple amb la pressió requerida (no ha de ser superior a 4 atmósferes).
- Es tanca la bombona de  $^{13}\text{CO}$  i s'aïlla el tub sent possible en aquest pas connectar una altra bombona de gas ( $\text{H}_2$ ) si es requereix una mescla gasosa en l'interior del tub.
- Augmentar la pressió de la segona bombona fins a la pressió desitjada, de manera que sigui superior a la pressió ja existent dins del tub.
- Girar la connexió per permetre l'entrada del gas. El contingut del tub hauria d'estar encara congelat en aquest pas.
- Es tanca la bombona, se segella el tub, es desconnecta i es deixa descongelar.
- Es mescla acuradament el contingut del tub i es realitza l'espectre.

**III.2. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS  
DIAZIRIDINA**

### III.2.1. SINTESI DELS L·LIGANDS DIAZIRIDINA

#### Síntesi del lligand spiro(4-t-butilciclohexil)diaziridina (Bu<sup>t</sup>CyDARD) (1)

En un matràs de tres boques de 500 ml, amb una connexió per gasos i un condensador de neu carbònica, es prepara una dissolució de 30.8 g (200 mmols) de 4-t-butilciclohexanona en 100 ml de metanol. Es refreda la solució a -15 °C i es condensa amoni gas dins del matràs. S'agita durant 2 hores. Es substitueix la connexió gasosa per un embut d'addició de pressió compensada, que conté una dissolució de 25 g d'àcid hidroxilamin-O-sulfònic en 150 ml de metanol que s'addiciona gota a gota durant 15 minuts. La mescla s'agita durant 2 hores a -15 °C, i 14 hores a temperatura ambient. Es renta la suspensió amb 400 ml d'aigua i s'extreu amb 5 porcions de 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La combinació de les fases orgàniques s'extreu amb 3 porcions de 100 ml d'àcid sulfúric i es precipita la diaziridina de la fase aquosa amb 100 ml d'una dissolució de NaOH 5M. Es torna a fer una extracció amb 3 porcions de 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i la combinació de les fases orgàniques se seca amb sulfat magnèsic anhidre, es filtra i s'evapora el disolvent. S'obtenen 3.1 g de spiro(4-t-butilciclohexil)diaziridina (11% rendiment). Es recristal·litza en CHCl<sub>3</sub>/heptà.



Anàlisi Elemental (%exp.(%teòric)): %C= 71.3 (71.4), %H= 11.9 (12.0), %N= 16.5 (16.6)

IR (KBr): 3197, 3184 (ν<sub>NH</sub>, f), 2955, 2943, 2911, 2851 (ν<sub>CH</sub>, m), 1212, 1182, 1169 (ν<sub>CN</sub>, m) cm<sup>-1</sup>.

### III. Part experimental

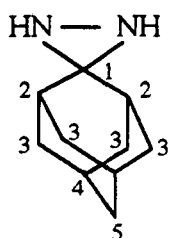
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 0.86 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.05 (tt, 1H,  $J_{4,3ax}=12\text{Hz}$ ,  $J_{4,3eq}=3\text{Hz}$ , H-4), 1.14 (m, 3H), 1.37 (m, 1H), 1.51 (d, 1H,  $J_{\text{NH},\text{NH}}=6.5\text{Hz}$ , NH), 1.67 (d, 1H,  $J_{\text{NH},\text{NH}}=7\text{Hz}$ , NH), 1.83 (m, 3H), 2.12 (td, 1H,  $J_{2ax,2eq}=J_{2ax,3ax}=14\text{Hz}$ ,  $J_{2ax,3eq}=3.7\text{Hz}$ , H-2ax)

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 57.5 (C-1), 47.0 (C-4), 36.6, 35.8 (C-2, C-2'), 32.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.5 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 25.8, 25.4 (C-3, C-3')

MS-FAB: 169 ( $\text{MH}^+$ ), 154 ( $\text{MH}^+-\text{NH}$ ), 57 ( $\text{Me}_3\text{C}^+$ )

### **Síntesi del lligand spiro(adamantil-2)diaziridina (AdDARD) (2)**

Es refreda a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  un matràs de tres boques de 250 ml, amb embut d'addició de pressió compensada, connexió per gasos, condensador amb neu carbònica i un tub dessecant. Es condensen dins del matràs 11 ml de  $\text{NH}_3$  líquid i s'addicionen 4.5 g (30 mmols) de 2-adamantanona i 85 ml de metanol. S'addiciona una dissolució de 4.2 g (30 mmols) d'àcid hidroxilamin-O-sulfònic en 36 ml de metanol. Es deixa en agitació a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durant 10-12 hores a temperatura ambient. S'obté un residu blanc que es dissol en una mescla de 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M i 400 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se separa la fase orgànica i s'extreu amb 4 porcions de 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. La combinació de les fases aquoses es precipita amb NaOH 5M. Es torna a extreure amb 5 porcions de 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i les fases orgàniques se sequen amb carbonat potàssic anhidre, es filtra sobre celita i s'evapora el dissolvent per donar lloc a 3.9 g de spiro(adamantil-2)diaziridina (80% rendiment).



*III. Part experimental*

IR (KBr): 3218 ( $\nu_{\text{NH}}$ , f), 2927, 2904, 2852 ( $\nu_{\text{CH}}$ , m), 1258, 1147 ( $\nu_{\text{CN}}$ , m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$ : 1.28 (amp, 2H), 1.9 (m, 12H), 2.55 (amp, 1H), 2.7 (amp, 1H), 3.3 (amp, 1H), 3.6 (amp, 1H).

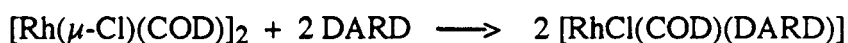
$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$ : 26.6 (C-4), 35.4 (C-4), 36.65 (C-5) 38.3 (C-3), 63.0 (C-1).

MS-FAB: 165 ( $\text{MH}^+$ ), 150 ( $\text{MH}^+-\text{NH}$ )

### III.2.2. SINTESI DE COMPLEXOS NEUTRES DE RODI(I) AMB L·LIGANDS DIAZIRIDINA

#### III.2.2.1. PREPARACIO DE [RhCl(COD)(DARD)]

Els complexos [RhCl(COD)(DARD)] s'han obtingut per addició del lligand diaziridina (DARD) a una solució en diclorometà del complex [Rh( $\mu$ -Cl)COD]<sub>2</sub> segons la reacció:



3 DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

4 DARD= AdDARD

#### Preparació de [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] (3)

A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 319.6 mg (0.65 mmols) de [Rh( $\mu$ -Cl)(COD)]<sub>2</sub> en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat s'afegeixen 261.4 mg (1.56 mmols) de Bu<sup>t</sup>CyDARD i es deixa 15 minuts en agitació. S'observa un canvi de color de taronja a groc pàl·lid. Per addició d'hexà fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta i se seca al buit. S'obtenen 233 mg del compost [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] (87% rendiment).

Anàlisi Elemental (%exp.(%teòric)): %C = 51.9 (52.1), %H = 7.7 (7.7), %N = 6.6 (6.7)

Conductivitat: 1.96  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

IR (KBr): 3204, 3171 ( $\nu_{\text{NH}}$ , f) 2965 ( $\nu_{\text{CH}}$ , m), 1266, 1123 ( $\nu_{\text{CN}}$ , m)  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ (ppm): 0.93 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.2 (m, 2H), 1.7-2.2 (m, 11H), 2.45 (m, 8H, CH<sub>2</sub> COD), 4.20 (amp, 4H, CH=C COD)

### III. Part experimental

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$ : 25.36, 25.45 (C-3, C-3'), 27.51 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 30.63 ( $\text{CH}_2$  COD), 32.39 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 33.77, 34.89 (C-2, C-2'), 46.56 (C-4), 63.55 (C-1), 79.55 (amp,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}$  COD)

MS-FAB: 415 (M+1), 379 (M-Cl), 364 (M-Cl-NH), 211 (Rh(COD)).

#### Estructura raigs-X [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)]

Es van obtenir cristalls adequats per la difracció de raigs-X, mitjançant la difusió d'èter sobre una dissolució en diclorometà del complex. Es va estudiar un cristall de dimensions 0.4 x 0.2 x 0.05 mm en un difractòmetre Enraf Nonius CAD-4. Els programes de resolució es van tractar en un ordinador Microvax II.

El cristall va correspondre al grup espacial monoclínic  $P2_1/c$ ,  $a=14.408(2)$ ,  $b=13.312(2)$ ,  $c=10.484(4)$  Å,  $\beta=104.36(2)^\circ$ ,  $U=1947.9$  Å<sup>3</sup>,  $z=4$ ,  $D_c=1.41$  g.cm<sup>-3</sup>,  $F(000)=860$ .

#### Preparació de [RhCl(COD)(AdDARD)] (4)

A una dissolució, sota atmosfera inert, de 56 mg (0.11 mmols) de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat s'afegeixen 44.7 mg (0.27 mmols) de AdDARD i es deixa 15 minuts en agitació. S'observa un canvi de color de taronja a groc pàl·lid. Per addició d'hexà fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb hexà i se seca al buit. S'obtenen 90 mg del compost  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{AdDARD})]$  (82% rendiment)

Anàlisi Elemental (%exp.(%teòric)): %C = 52.4 (52.6), %H = 6.9 (6.8), %N = 6.6 (6.8)

Conductivitat:  $0.80 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta(\text{ppm})$ : 1.25 (m, 1H), 1.93 (m, 12H), 2.03(amp, 2H), 2.44 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  COD), 3.88 (m, 4H,  $\text{CH}=\text{C}$  COD)

MS-FAB: 411 (M+1), 375 (M-Cl), 360 (M-Cl-NH), 310, 265 (M-Cl-CODH<sub>2</sub>), 211 ((Rh(COD)))

### III.2.2.2. PREPARACIO DE [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DARD)]

Els complexos [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DARD)] s'han obtingut per bombolleig de monòxid de carboni a una solució de [RhCl(COD)(DARD)] segons la reacció:



**9** DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

**10** DARD= AdDARD

### Preparació de [RhCl(CO)<sub>2</sub>(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] (9)

Es bombolleja monòxid de carboni durant 10 minuts a través d'una dissolució de 25 mg (0.06 mmols) de [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat. S'observa el canvi de color de groc a taronja. Per addició d'hexà fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb hexà i se seca al buit. S'obtenen 16.2 mg del compost [RhCl(CO)<sub>2</sub>(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] (74% rendiment)

Anàlisi Elemental (%exp.(%teòric)): %C = 40.0 (39.7), %H = 5.7 (5.5), %N = 7.9 (7.7)

Conductivitat: 5.2 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> en acetona

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 0.92 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.18 (m, 1H, H-3eq), 1.22 (m, 2H, H-3ax), 1.42 (m, 1H, H-3eq), 1.70 (m, 1H, H-2eq), 1.82 (m, 2H, H-2ax), 2.20 (m, 1H, H-4)

MS-FAB: 196 (M-Bu<sup>t</sup>CyDARD), 169 (M-Bu<sup>t</sup>CyDARD-CO)



*III. Part experimental*

**Preparació de [RhCl(CO)<sub>2</sub>(AdDARD)] (10)**

Es bombolleja monòxid de carboni durant 10 minuts a través d'una dissolució de 25 mg (0.06 mmols) de [RhCl(COD)(AdDARD)] en 3 ml de diclorometà desoxigenat. S'observa el canvi de color de groc a taronja. Per addició d'hexà fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb hexà i se seca al buit. S'obtenen 19.2 mg del compost [RhCl(CO)<sub>2</sub>(AdDARD)] (88% rendiment)

Anàlisi Elemental (%exp.(%teòric)): %C = 40.1 (40.2), %H = 4.8 (4.5), %N = 7.9 (7.8)

Conductivitat: 0.5  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

### III.2.3. SINTESI DE COMPLEXOS CATIONICS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS DIAZIRIDINA

#### III.2.3.1. PREPARACIO DE $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$

Els complexos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$  s'han obtingut per addició del lligand diaziridina (DARD) a una solució en diclormetà del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  segons la reacció:



11 DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

12 DARD= AdDARD

#### Preparació de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]\text{ClO}_4$

A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 50 mg (0.12 mmols) de  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat s'afegeixen 24.1 mg (0.14 mmols) de Bu<sup>t</sup>CyDARD i es deixa 15 minuts en agitació. S'observa un canvi de color de taronja a groc pàl·lid. Per addició d'èter dietílic fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb èter i se seca al buit. S'obtenen 31 mg del compost  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]\text{ClO}_4$  (64% rendiment).

Anàlisi elemental (%exp.(%teòric)): %C = 45.3 (45.5), %H = 6.3 (5.9), %N = 5.0 (5.8)

Conductivitat:  $110.4 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 0.92 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.72-2.50 (amp, 17H), 2.48 (m, 8H, CH<sub>2</sub> COD), 3.80-4.50 (amp, 4H, CH=C COD).

MS-FAB: 380 (M-ClO<sub>4</sub>), 211 (Rh(COD))

### III. Part experimental

#### Preparació de [Rh(COD)(AdDARD)]ClO<sub>4</sub> (11)

A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 50 mg (0.12 mmols) de [Rh(COD)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat s'afegeixen 23.5 mg (0.14 mmols) de AdDARD i es deixa 15 minuts en agitació. S'observa un canvi de color de taronja a groc pàl·lid. Per addició d'èter dietílic fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb hexà i se seca al buit. S'obtenen 60 mg del compost [Rh(COD)(AdDARD)]ClO<sub>4</sub> (70% rendiment).

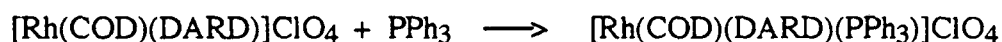
Anàlisi elemental (%exp.(%teòric)): %C = 45.6 (45.5), %H = 5.8 (5.9), %N = 5.8 (5.8)

Conductivitat: 110.7 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> en acetona

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 1.31 (m, 1H, H-ax), 1.90 (m, 12H), 2.55 (m, 8H, CH<sub>2</sub> COD), 3.57 (m, 1H, H-ax), 4.00 (m, 4H, CH=C COD).

#### III.2.3.2. PREPARACIO DE [Rh(COD)(DARD)(PPh<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub>

Els complexos [Rh(COD)(DARD)(PPh<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> s'han obtingut per addició de trifenilfosfina a una solució del complex [Rh(COD)(DARD)]ClO<sub>4</sub> segons la reacció:



**15** DARD= Bu<sup>t</sup>CyDARD

**16** DARD= AdDARD

#### Preparació de [Rh(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)(PPh<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> (15)

A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 25.0 mg (0.05 mmols) de [Rh(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)]ClO<sub>4</sub> en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat s'afegeixen 16.4 mg (0.06 mmols) de trifenilfosfina i es deixa 15 minuts en agitació. No s'observa canvi de color. Per addició d'èter fred precipita un sòlid groc.

*III. Part experimental*

Es filtra, es renta amb èter i se seca al buit. S'obtenen 18.5 mg de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  (47.7% rendiment).

Anàlisi elemental (%exp.(%teòric)): %C = 58.1 (58.3), %H = 6.3 (6.3), %N = 3.9 (3.8)

Conductivitat:  $115.2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

IR (KBr): IR (KBr): 3220, 3210 ( $\nu_{\text{NH}}$ , f), 2959 ( $\nu_{\text{CH}}$ , m), 1095 ( $\nu_{\text{ClO}_4}$ , f), 696 ( $\delta_{\text{ClO}_4}$ , f), 515 ( $\rho_{\text{PPh}_3}$ )  $\text{cm}^{-1}$

MS-FAB: 641 (M- $\text{ClO}_4$ ), 631 (M-COD), 371 (M-COD- $\text{PPh}_3$ )

**Preparació de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{AdDARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ . (16)**

A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 25.0 mg (0.05 mmols) de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]\text{ClO}_4$  en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat s'afegeixen 16.6 mg (0.06 mmols) de trifenilfosfina i es deixa 15 minuts en agitació. No s'observa canvi de color. Per addició d'èter fred precipita un sòlid groc. Es filtra, es renta amb èter i se seca al buit. S'obtenen 15.3 mg de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{AdDARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  (39.4% rendiment).

Anàlisi elemental (%exp.(%teòric)): %C = 58.4 (58.7), %H = 5.8 (5.8), %N = 3.6 (3.8)

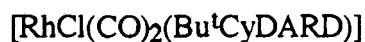
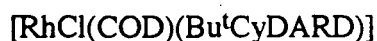
Conductivitat:  $113.9 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona

IR (KBr): IR (KBr): 3210, 3100 ( $\nu_{\text{NH}}$ , f), 2919 ( $\nu_{\text{CH}}$ , m), 1094 ( $\nu_{\text{ClO}_4}$ , f), 623 ( $\delta_{\text{ClO}_4}$ , f), 511 ( $\rho_{\text{PPh}_3}$ )  $\text{cm}^{-1}$

### III.2.4. ACTIVITAT CATALITICA DELS COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGAND DIAZIRIDINA

#### III.2.4.1. HIDROGENACIO DE 1-HEXE

S'ha realitzat l'estudi de la reacció d'hidrogenació del substrat olefínic lineal 1-hexè utilitzant els sistemes precursors de catalitzador següents:



De la hidrogenació de 1-hexè, s'obté hexà:



Les quantitats de reactius i dissolvents emprats han estat les següents:

3.0 mmols de substrat (1-hexè)

0.03 mmols de complex precursor (relació molar substrat/precursor = 100/1)

0.03 mmols de PPh<sub>3</sub> (relació P/Rh = 1/1)

10 ml d'etanol absolut

Les condicions de reacció per cadascun dels assajos han estat les següents:

pressió = 1 atm

temperatura ambient

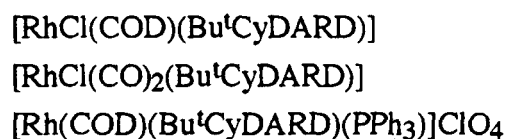
Transcorregut el temps de reacció, els percentatges de conversió s'han determinat per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos. S'ha fet un seguiment de les reaccions mitjançant l'anàlisi de diferents mostres extretes cada 30 minuts.

### III. Part experimental

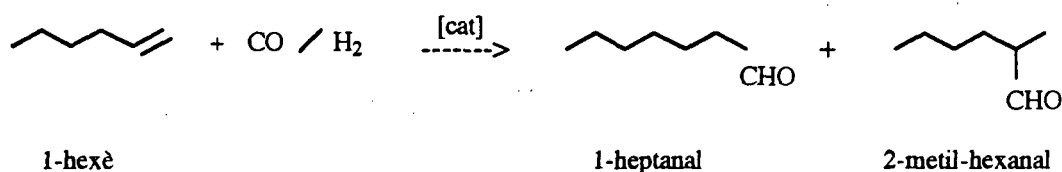
Els resultats obtinguts, i el temps de reacció per cada assaig es recullen a la Taula 2.4 (apartat II.1.3).

#### III.2.4.2 HIDROFORMILACIO DE 1-HEXE

S'ha estudiat la reacció d'hidroformilació de 1-hexè utilitzant com a precursors de catalitzador els sistemes:



De la hidroformilació de 1-hexè s'obtenen els aldehids lineal (n) o 1-heptanal i el ramificat (iso) o 2-metil-hexanal:



El procediment experimental seguit per la preparació de la dissolució catalítica de l'assaig d'hidroformilació es descriu a l'apartat III.1.2.1. Les quantitats de reactius i disolvents emprats són les següents:

- 40 mmols de substrat (1-hexè)
- 0.1 mmols de complex precursor (relació molar substrat/precursor = 400/1)
- 0.1 mmol de PPh<sub>3</sub>
- 15 ml de 1,2-dicloretà

Les condicions de reacció per cadascun dels assajos han estat els següents:

pressió = 5 atm

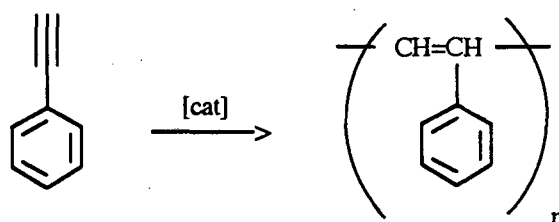
temperatura = 80°C

relació CO/H<sub>2</sub> = 1/1

Transcorregut el temps de reacció, els percentatges de conversió i selectivitat s'han determinat per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos.

### III.2.4.3. POLIMERITZACIO DE FENILACETILE

S'ha realitzat l'estudi de la reacció de polimerització de fenilacetilè a polifenilacetilè en diferents solvents a 25 °C, utilitzant el complex [RhCl(COD)(Bu<sup>t</sup>CyDARD)] com a catalitzador.



Les quantitats de reactius i disolvents emprats han estat els següents:

9.1 mmols fenilacetilè

8.9 μmols de catalitzador (relació molar substrat / catalitzador = 1000 / 1)

temps = 1-4 h

disolvents = dioxà, etanol, diclormetà (6 ml)

Es disol el catalitzador en 4 ml de disolvent i el fenilacetilè en 2 ml. S'afegeix la dissolució del fenilacetilè sobre la del catalitzador i transcorregut el temps de reacció, el polifenilacetilè es precipita amb metanol, es renta i se seca al buit.

El pes molecular del polímer resultant s'obté per GPC disolent 1 mg de cada polifenilacetilè obtingut en THF.

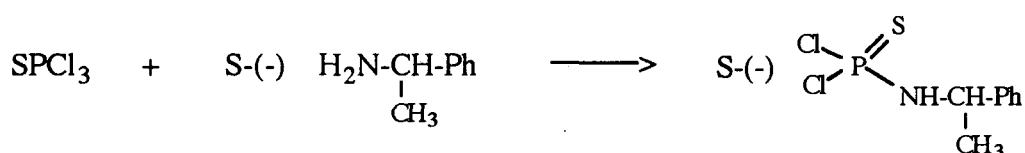
**III.3. COMPLEXOS DE RODI(I) AMB L·LIGANDS  
DITIOLAT I DITIOETER**



### III.3.1. SINTESI DELS LLIGANDS BINAS I BINASMe<sub>2</sub>

#### III.3.1.1. RESOLUCIO ENANTIOMERICA DE (±) 1,1'-BINAFTALE-2,2'-DIOL

##### Sintesi de 1-fenil etilamina tiodiclorur de fósfor



En un matràs de tres boques, es prepara, sota N<sub>2</sub>, una dissolució de 23 g (136.2 mmols) de SPCl<sub>3</sub> en 100 ml de piridina. Es refreda, amb un bany de gel, fins a 0 °C i es connecta un refrigerant de reflux.

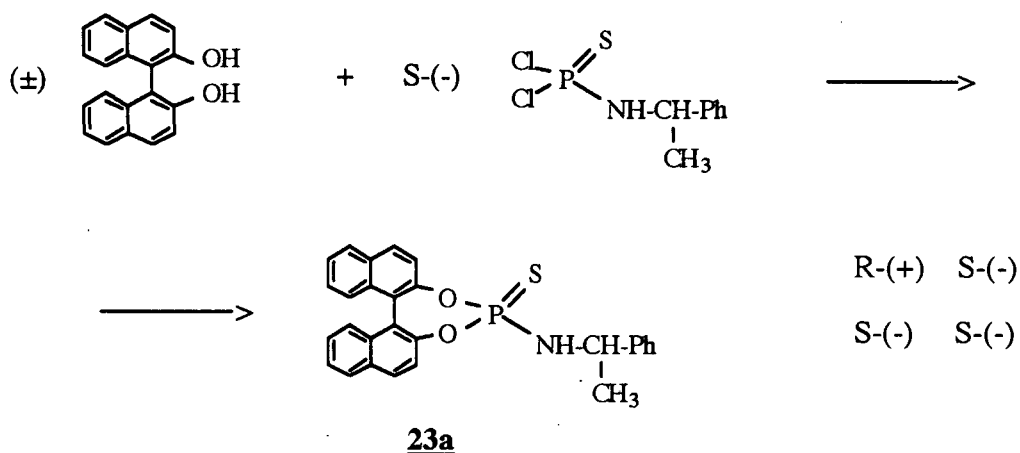
Mitjançant un embut d'addició, s'afegeix, gota a gota, i sota N<sub>2</sub>, una dissolució de 15 g (123.7 mmols) de S(-)-1-fenil-etilamina en 50 ml de piridina, de manera que la temperatura no superi mai els 12 °C. Després de 3 hores en agitació a 0 °C, es treu el bany de gel i es deixa agitant durant 1 hora més a temperatura ambient.

Un cop finalitzada la reacció (cromatografia de capa fina, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), es dilueix amb èter i poc a poc s'afegeix aigua, controlant el calentament que es produeix. Es renta 3 vegades amb una dissolució de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluït, i la fase etèrea resultant se seca amb sulfat sòdic anhidre. Es filtra el dessecant i s'evapora l'èter, obtenint-se 20g (58%) d'un líquid dens, vermell corresponent al 1-fenil etilamina tiodiclorur de fósfor.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.32 (m, 5H, ArH), 4.75 (m, 1H, CH), 4.48 (m, 1H, NH), 1.47 (d, 3H, J<sub>CH<sub>3</sub>-CH</sub>=7.2, CH<sub>3</sub>)

### III. Part Experimental

#### Síntesi de (±) O-(1,1'-binaftalè-2,2'-diil)-N-(1-feniletil) tiofosforamida (23a)



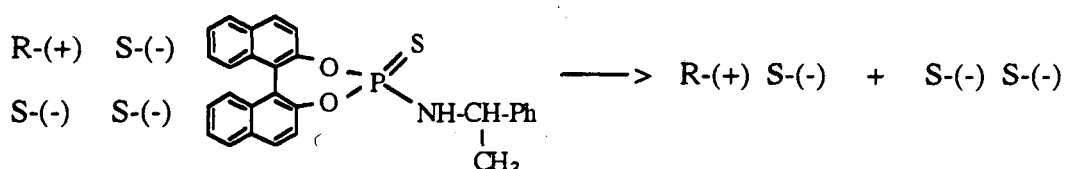
En un matràs de tres boques, es prepara, sota N<sub>2</sub>, una dissolució de 20 g (69.8 mmols) de (±) 1,1'-binaftol en 100 ml de piridina. Es connecta un refrigerant de reflux. Mitjançant un embut d'addició, s'afegeix, gota a gota, i sota N<sub>2</sub>, una dissolució de 17.74 g (69.8 mmols) de Cl<sub>2</sub>P(S)-NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub> en 30 ml de piridina. Es deixa refluxar a 100-110 °C unes 2 hores fins que s'ha consumit tot el 1,1'-binaftol (es pot seguir per cromatografia de capa fina) Es deixa refredar, s'afegeix H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% i s'extreu 3 vegades amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La combinació de les fases orgàniques se seca amb sulfat sòdic anhidre. Es filtra i s'evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. S'obté un producte blanc que correspon a la mescla dels diastereoisòmers de **23a**.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.98 (d, J=8.8 Hz, ArH), 7.92 (t, J=8.7 Hz, ArH), 7.73 (d, J=11.4 Hz, ArH), 7.50 (d, J=9.7 Hz, ArH), 7.24 (m, ArH), 6.60 (d, J=9.2 Hz, ArH), 4.79 (m, CH), 4.62 (m, CH), 1.43 (d, J=8.3 Hz, CH<sub>3</sub>)

#### Resolució enantiomèrica de (±) O-(1,1'-binaftalè-2,2'-diil)-N-(1-feniletil) tiofosforamida (23a)

Es disol, en CHCl<sub>3</sub> calent tot el producte obtingut anteriorment. S'afegeix etanol fins que s'observi una lleugera terbolesa. Es deixa refredar, molt lentament,

10-12 hores. S'observa l'aparició d'un precipitat cristal·lí blanc que correspon al diastereoisòmer R(+)-S(-). A la dissolució resta el S(-)-S(-), que es pot recuperar per evaporació del disolvent.

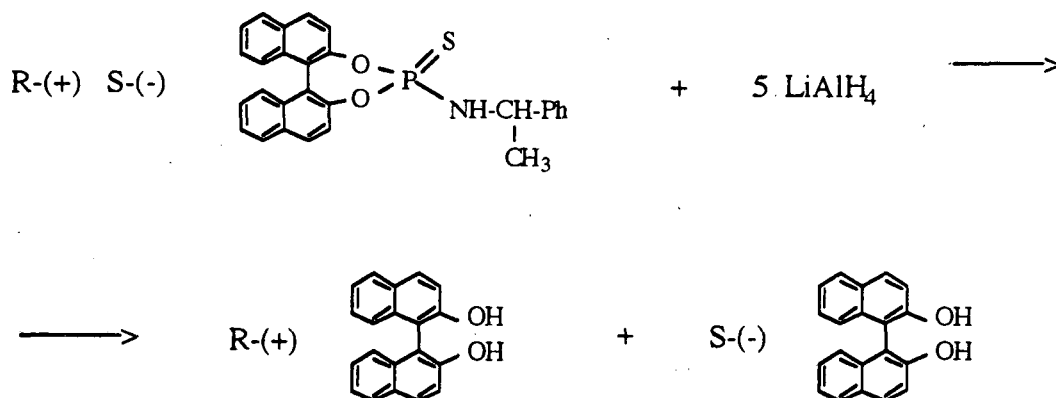


Per RMN  $^1\text{H}$ , es comprova la resolució i si aquesta, no ha estat completa, es repeteix el procés de cristallització.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.98 (d,  $J=8.8$  Hz, ArH), 7.92 (t,  $J=8.7$  Hz, ArH), 7.73 (d,  $J=11.4$  Hz, ArH), 7.50 (d,  $J=9.7$  Hz, ArH), 7.24 (m, ArH), 6.60 (d,  $J=9.2$  Hz, ArH), 4.68 (m, CH), 1.43 (d,  $J=8.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

### Síntesi de (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-diol (22)

Es dissolen, a  $0^\circ\text{C}$ , i sota  $\text{N}_2$ , 15.16 g (32.4 mmols) del diastereoisòmer R(+)-S(-) en THF anhidre. S'afegeixen, poc a poc, 6 g (158.2 mmols) de  $\text{LiAlH}_4$ . S'agita la mescla a temperatura ambient durant 2 h. Passat aquest temps, es fa refluxar la dissolució, sota  $\text{N}_2$ , a  $60^\circ\text{C}$  durant 2 h més.



### III. Part Experimental

Per destruir l'excés de  $\text{LiAlH}_4$ , s'afegeix gota a gota, a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , una dissolució de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%. S'extreu amb èter tres vegades i la combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat sòdic anhidre. Es filtra i s'evapora l'èter. S'obtenen 5.89 g d'un producte blanc que correspon al R(+) 1,1'-binaftol (63% rendiment)

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.97 (d,  $J=9.1$  Hz, ArH), 7.90 (d,  $J=7.7$  Hz, ArH), 7.41-7.26 (m, ArH), 5.08 (s, OH)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 34.5^\circ$ ,  $c = 1$  en tetrahidrofurà

De la fase aquosa, es pot recuperar la S(-)-1-fenil-etilamina, per utilitzar-la novament en una altra resolució:

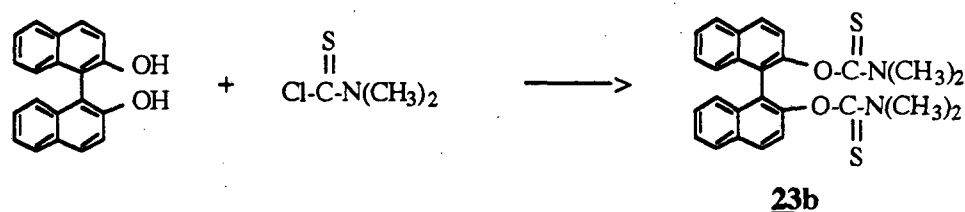
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 30^\circ$ ,  $c = 1$  en etanol

El rendiment total de la resolució enantiomèrica de ( $\pm$ ) 1,1'-binaftalè-2,2'-diol és del 29.5 %.

### III.3.1.2. SINTESI DELS L·LIGANDS (+) BINAS I (+) BINASMe<sub>2</sub>

El camí sintètic seguit per la preparació dels l·ligands (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-ditiol, (+) BINAS, i (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-dimetilditioèter, (+) BINASMe<sub>2</sub>, ha estat el següent:

#### Síntesi de (+) 2,2'-bis(N,N'-dimetiltiocarbamoiloxi)-1,1'-binaftil (23b)



Es prepara una dissolució de 25 g (87.3 mmols) de 1,1'-binaftalè-2,2'-diol en 200 ml de N,N'-dimetilformamida seca, a 0 °C, sota N<sub>2</sub> i amb agitació. Es tracta, durant 30 min amb 8.42 g (176.1 mmols) d'hidruir sòdic (dispersió en oli mineral al 50 %). S'agita la mescla 1 h més a 0 °C. S'afegeixen sobre la suspensió groga, 20.2 g (163.4 mols) de dimetiltiocarbamoil clorur i la mescla es calenta a 85 °C durant 1 h. Després de refredar a temperatura ambient, s'aboca sobre 1000 ml d'una dissolució d'hidròxid potàsic al 1%. El sòlid blanc obtingut, es filtra i es dissol en diclorometà. Se seca amb sulfat de sodi anhidre i es recristalitza amb toluè/ciclohexà. S'obtenen 29.3 g de 2,2'-bis(N,N'-dimetiltiocarbamoiloxi)1,1'-binaftil (73% rendiment).

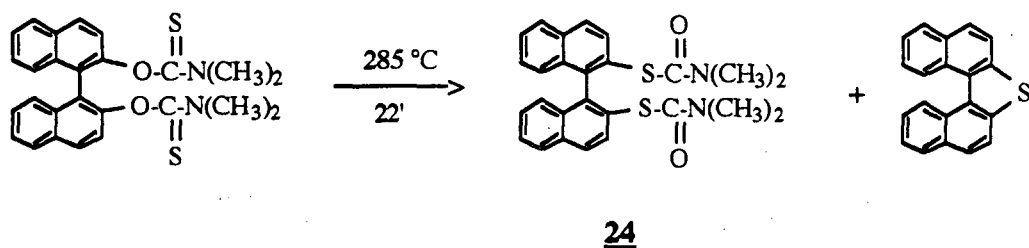
Punt de fusió: 207-209 °C.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 2.51 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 6H), 7.23-7.34 (m, 2H, ArH), 7.40-7.49 (m, 4H, ArH), 7.62 (d, 2H, J=8.8 Hz, ArH), 7.90 (d, 2H, J=8.8 Hz, ArH), 7.96 (d, 2H, J=8.8 Hz, ArH).

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = + 103.5°, c = 1 en tetrahidrofurà

III Part Experimental

**Síntesi de (+) 2,2'-bis(N,N'-dimetilcarbamoiltio)-1,1'-binaftil (24)**



En una proveta de Pyrex, amb coll esmerilat, es posen 10.0 g (21.7 mmols) de 2,2'-bis(N,N'-dimetiltiocarbamoiloxi)-1,1'-binaftil. Es coloca la proveta, amb un tub de CaCl<sub>2</sub>, dins d'un bany de glicerina a reflux (285 °C) durant 22 min. Es refreda a temperatura ambient i el sòlid groc-marronós es dissol en 50 ml de cloroform. El producte es purifica per cromatografia flash, utilitzant com a eluïent, primer cloroform i després acetat d'etil. S'obtenen 7.46 g de 2,2'-bis(N,N'-dimetiltiocarbamoil)-1,1'-binaftil que es recristalitza en cloroform (74% rendiment).

Punt de fusió: 247-249 °C.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 2.77 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.08 (d, 2H, J=8.5 Hz, ArH), 7.22 (m, 2H, ArH), 7.46 (m, 2H, ArH), 7.80 (d, 2H, J=8.5 Hz, ArH), 7.81 (d, 2H, J=8.2 Hz, ArH), 7.89 (d, 2H, J=8.5 Hz, ArH)

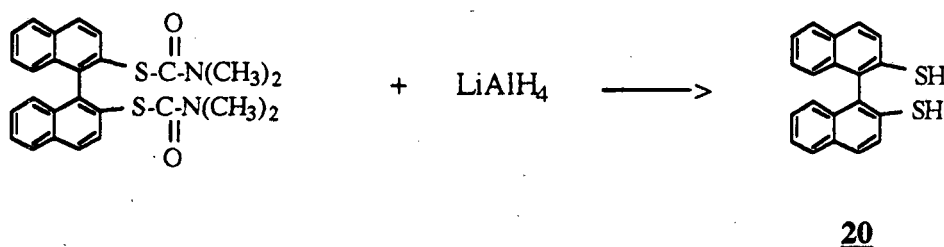
[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = + 40.6° c = 1 en tetrahidrofurà

També s'obtenen 1.25 g de dinafto (2,1-b:1'2'-d)tiofè (20% rendiment):

Punt de fusió: 203-204 °C

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 7.47-7.63 (m, 2H, ArH), 7.83-8.07 (m, 6H, ArH), 8.80-8.93 (m, 4H, ArH)

**Síntesi de (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-ditiol (20)**



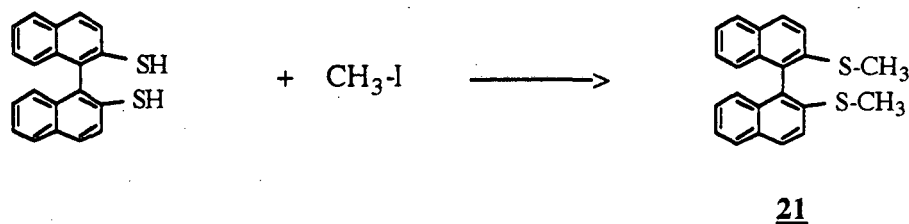
Es disolen, a 0° C, i sota N<sub>2</sub>, 6 g (130.26 mmols) de 2,2'-bis(N,N'-dimetilthiocarbamoil)-1,1'-binaftil en 90 ml de tetrahidrofurà anhidre. S'afegeixen, poc a poc, 1.2 g (31.4 mmols) de LiAlH<sub>4</sub>. Es deixa la mescla en agitació a 0°C uns 15 minuts. Després, es fa refluxar la dissolució suaument durant 3 hores.

Per destruir l'excés de LiAlH<sub>4</sub>, s'afegeix gota a gota, a 0° C, una dissolució de HCl 10%. S'extreu amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tres vegades, es renta amb aigua i la combinació de les fases orgàniques se seca amb sulfat anhidre. Es filtra i s'evapora el disolvent. S'obtenen 4.1 g de(+)-1,1'-binaftalè-2,2'-ditiol (97% rendiment)

Punt de fusió: 152-153 °C

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 3.26 (s, 2H), 7.00 (d, 2H, J= 8.2 Hz), 7.28 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.57 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.80 (d, 4H, J= 8.8 Hz)

**Síntesi de (+) 1,1'-binaftalè-2,2'-dimetilditioéter (21)**



Es prepara una dissolució, sota N<sub>2</sub>, de 500 mg (1.6 mols) de (+) [1,1'-binaftalè]-2,2'-ditiol en 20 ml de metanol i 15 ml de trietilamina. S'afegeix, amb un

### *III Part Experimental*

amb una solució aquosa d'àcid clorhídric al 10% i tot seguit s'extreu amb aigua / èter dietílic. Se seca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el disolvent. S'obtenen 430 mg (79 % rendiment) de (+) [1,1'-binaftalè]-2,2'-dimetildioèter.

Punt de fusió: 185-186 °C

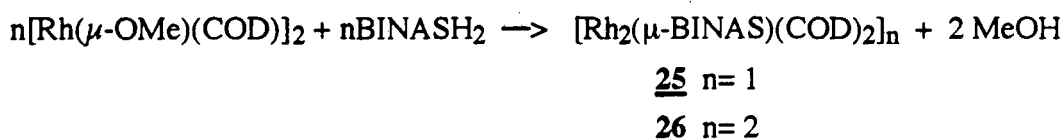
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 2.43 (s, 6H), 7.00 (d, 2H,  $J=8.2$  Hz), 7.27 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.59 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.89 (d, 2H,  $J=8.2$  Hz), 7.99 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz)

$[\alpha]_{436}^{25} = +39.5^\circ$ ,  $c = 1$  en cloroform



### III.3.2. SINTESI DE COMPLEXOS NEUTRES DE RODI(I) AMB LLIGAND DITIOLAT BINAS

#### III.3.2.1. PREPARACIO DE $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_n$



A una dissolució, sota atmósfera inert, de 100 mg (0.21 mmols) de  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat s'afegeixen 71.82 mg (0.23 mmols) de BINASH<sub>2</sub> i es deixa 10 min en agitació. S'observa un canvi de color de groc a vermell. Per addició de metanol, precipita un sòlid taronja 26 que es filtra, es renta amb metanol i se seca al buit. Per concentració de les aigües mares precipita un sòlid vermell 25. Els dos productes presenten els mateixos anàlisis elementals, espectres de IR, RMN <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C. S'obtenen 125.1 mg de  $[\text{Rh}_2(\text{BINAS})(\text{COD})_2]_n$  de mescla 25 + 26.

Anàlisi Elemental (%experimental (%teòric)): %C= 58.0 (58.5), %H= 4.9 (4.9), %S= 8.1 (8.6)

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.96 (2H, d, J=8.7 Hz, ArH), 7.80 (2H, d, J=9 Hz, ArH), 7.71 (2H, d, J=9 Hz, ArH), 7.26 (2H, t, J=8.6 Hz, ArH), 7.01 (2H, t, J=8.7 Hz, ArH), 6.52 (2H, d, J=9 Hz, ArH), 4.42 (4H, amp, CH COD), 4.09 (4H, amp, CH COD), 2.21 (8H, amp, CH<sub>2</sub> COD), 1.70 (8H, amp, CH<sub>2</sub> COD)

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 132.1, 128.0, 127.9, 126.0, 125.9, 125.8, 124.0 (Ar), 79.1 (CH cod), 79.0 (CH, COD), 33.3 (CH<sub>2</sub> COD), 29.1 (CH<sub>2</sub> COD)

FAB (25): 738 (M), 629.9 (M - COD), 519.8 (M - 2COD), 341.8

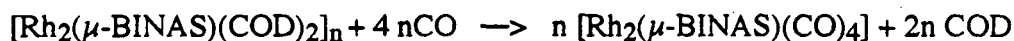
Pes molecular (26): 1658 g/mol, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 29°C

### III. Part Experimental

Pes molecular (**25**): 738 g/mol, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25°C

Pes molecular teòric dinuclear: 738 g/mol

#### III.3.2.2. PREPARACIO DE [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**27**)



Es bombolleja monòxid de carboni durant 10 min a través d'una dissolució de 40 mg (0.05 mmols) de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(COD)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat. S'observa un canvi de color de vermell a granate. Per addició de metanol precipita un solid granate, que es filtra, es renta amb metanol i se seca al buit. S'obtenen 26.8 mg de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (78% rendiment).

Anàlisi Elemental (%experimental (%teòric)): %C= 45.4 (45.4), %H= 1.9 (1.9), %S= 10.1 (10.1)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2075 (m), 2059 (f), 2015 (f) cm<sup>-1</sup>

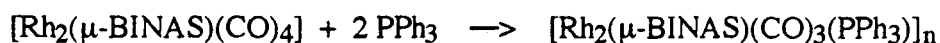
IR (KBr): 2079 (m), 2059 (f), 2009 (f) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.79-6.49 (amp, ArH)

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 185.1-184.4 (CO), 139.4-125.6 (Ar)

#### III.3.2.3. PREPARACIO COMPLEXOS CARBONIL-FOSFINA I CARBONIL-FOSFIT

##### Preparació de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (**28**)



A una dissolució, sota atmòsfera inert, de 30 mg (0.05 mmols) de [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>, en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat, s'afegeixen 27.3 mg (0.10 mmols) de trifenilfosfina i es deixa 15 min en agitació. S'observa un canvi de color de granate a vermell, al mateix temps que una lleugera efervescència. Per

addició de metanol, precipita un sòlid marron clar que es filtra, es renta amb metanol fred i se seca al buit. S'obtenen 20 mg de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_n$ .

Anàlisi elemental (%exp. (%teòric)): %C= 56.4 (56.7), %H= 3.3 (3.1), %S= 6.7 (7.4)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2077 (d), 2060 (f), 1993 (f)  $\text{cm}^{-1}$

$^{31}\text{P}$  RMN (121.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 46.31 (d,  $J=171.8$  Hz), 37.94(amp)

### Preparació de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (29)



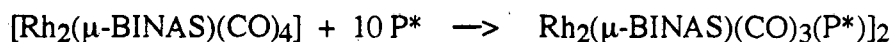
A una dissolució, sota atmosfera inert, de 30 mg (0.05 mmols) de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$ , en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat, s'afegeixen 136.5 mg (0.50 mmols) de trifenilfosfina i es deixa 30 min en agitació. S'observa un canvi de color de granate a vermell, al mateix temps que una lleugera eferescència. Per addició de metanol, precipita un sòlid marron clar que es filtra, es renta amb metanol fred i se seca al buit. S'obtenen 20 mg de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Anàlisi elemental (%exp. (%teòric)): %C= 59.4 (63.2), %H= 3.6 (3.8), %S= 5.8 (7.3)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2060 (f), 1979 (f)  $\text{cm}^{-1}$

$^{31}\text{P}$  RMN (121.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 46.81 (d,  $J=169.3$  Hz)

### Preparació de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$ (30)



A una dissolució, sota atmosfera inert, de 30 mg (0.05 mmols) de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$ , en la mínima quantitat de diclorometà desoxigenat, s'afegeixen

### III. Part Experimental

249.0 mg (0.50 mmols) de tris(*orto*-terc-butyl-fenil)fosfit (P\*) i es deixa 30 min en agitació. No s'observa ni canvi de color ni efervescència. Per addició de metanol, precipita un sòlid marron que es filtra, es renta amb metanol fred i se seca al buit. S'obtenen 22.7 mg de producte de reacció.

Anàlisi elemental (%exp.(%teòric)): %C= 58.9 (58.7), %H= 4.7 (4.7), %S= 5.9 (5.9)

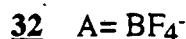
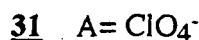
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2077 (f), 2060 (f), 2007 (f) cm<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P RMN (121.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 1.56 (d, J=279.8 Hz)

Es van obtenir cristalls adequats per la difracció de Raigs-X, mitjançant la difusió d'èter sobre una dissolució en diclorometà del producte de reacció. Es va obtenir l'estructura del complex neutre tetranuclear [Rh<sub>2</sub>(μ-BINAS)(CO)<sub>3</sub>(P\*)]<sub>2</sub>

### III.3.3 SINTESI DE COMPLEXOS CATIONICS DE RODI(I) AMB LLIGAND DITIOLAT BINASMe<sub>2</sub>

#### III.3.3.1. PREPARACIO DE [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]A



A una dissolució, sota atmósfera inert, de 100 mg (0.24 mmols) de [Rh(COD)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> en la mínima quantitat de diclormetà desoxigenat s'afegeixen 99.3 mg (0.29 mmols) de BINASMe<sub>2</sub> i es deixa 15 min en agitació. S'observa un canvi de color de taronja a groc. Per addició d'èter, precipita un sòlid groc, que es filtra, es renta amb èter fred i se seca al buit. S'obtenen 147.8 mg de [Rh(COD)(BINASMe<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub> (94% rendiment)

Anàlisi elemental (%experimental (%teòric)): %C= 55.0 (54.9), %H= 4.5 (4.5), %S= 9.7 (9.7)

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 8.21 (2H, d, J=9 Hz, ArH), 8.04 (2H, d, J=8.2 Hz, ArH), 7.76 (2H, d, J=8.5 Hz, ArH), 7.58 (2H, t, J=7.6 Hz, ArH), 7.34 (2H, t, J=8.2 Hz, ArH), 7.00 (2H, d, J=9 Hz, ArH), 4.76 (4H, amp, CH COD), 4.36 (4H, amp, CH COD), 2.42 (s, 3H, amp, CH<sub>3</sub>), 2.10 (4H, d, J=9.3 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 1.80 (4H, amp, CH<sub>2</sub> COD).

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 133.9, 132.6, 130.2, 129.7, 127.0, 124.6 (Ar), 82.0 (CH COD), 79.9 (CH, COD), 34.2 (CH<sub>2</sub> COD), 32.3 (CH<sub>3</sub>)

IR (KBr): 1096 (ν<sub>Cl-O</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (f), 625 (δ<sub>Cl-O</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (m)

### III. Part Experimental

Variació de la conductivitat amb la concentració del compost (en acetona):

m (mg)	$\sqrt{C_e}$ (eq <sup>1/2</sup> ·l <sup>-1/2</sup> )	$\Lambda_{esp}$ ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Lambda_{eq}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$ )
0.952	$7.62 \cdot 10^{-3}$	8.9	152.93
2.815	$1.31 \cdot 10^{-2}$	25.9	151.29
3.652	$1.49 \cdot 10^{-2}$	34.1	151.18
4.683	$1.69 \cdot 10^{-3}$	43.1	151.12

$$\Lambda_{eq} = 154.34 - 206.9 \sqrt{C_e} \quad r = -0.949$$

Es van aïllar cristalls adequats per la difracció de raigs-X, mitjançant la difusió d'èter sobre una dissolució en diclorometà del complex. Es va obtenir l'estructura de  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$ .

#### **III.3.3.2. PREPARACIO DE COMPLEXOS CARBONILATS**

Es bombolleja monòxid de carboni durant 10 min a través d'una dissolució de 50 mg (0.08 mmols) de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{ClO}_4$  en la mínima quantitat de diclorometà desogixenat. S'observa un canvi de color de groc a taronja. Per addició d'èter precipita un sòlid groc, que es filtra, es renta amb èter fred i se seca al buit. S'obtenen 35.1 mg de producte de reacció carbonilat.

Anàlisi elemental experimental: %C= 49.0, %H= 4.0, %S= 9.4

Anàlisi elemental teòric del complex  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)(\text{CO})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ : %C= 47.7, %H= 3.0, %S= 9.8

IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2104 (d), 2051 (f), 2021 (f), 1995 (f)

IR (KBr): 2045 (f), 2100 (f)

*III. Part experimental*

Variació de la conductivitat amb la concentració del compost (en acetona)

m (mg)	$\sqrt{C_e}$ (eq <sup>1/2</sup> l <sup>-1/2</sup> )	$\Lambda_{\text{esp}}$ ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Lambda_{\text{eq}}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$ )
1.797	$1.09 \cdot 10^{-2}$	17.3	145.21
4.732	$1.77 \cdot 10^{-2}$	45.7	141.40
7.870	$2.28 \cdot 10^{-2}$	72.4	136.20
11.316	$2.74 \cdot 10^{-2}$	100.6	132.39

$$\Lambda_{\text{eq}} = 154.40 - 791.7 \sqrt{C_e}$$

$$r = -0.992$$

### III.3.4. HIDROFORMILACIO D'OLEFINES

#### III.3.4.1. HIDROFORMILACIO DE 1-HEXE

S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en la hidroformilació de 1-hexè del precursor  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$

Aquests complex s'ha preparat segons es descriu a l'apartat III.3.2.1. El sistema catalític s'han format per addició de trifenilfosfina a una dissolució del complex anterior.

El procediment experimental seguit per la preparació de la dissolució catalítica i la realització de l'assaig d'hidroformilació es descriu a l'apartat III.1.1. Les quantitats de reactius i dissolvents emprats són les següents:

40 mmol de 1-hexè.

0.1 mmol de complex precursor (relació molar substrat/precursor = 400/1).

0.4 mmol de  $\text{PPh}_3$  (relació P/Rh = 2).

15 ml de 1,2-dicloretà.

Les condicions de reacció han estat:

pressió = 5 atm.

temperatura = 80 °C.

relació  $\text{CO}/\text{H}_2$  = 1/1

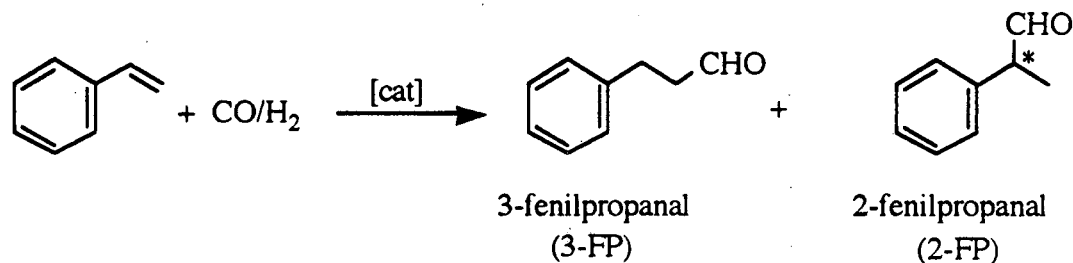
Transcorregut el temps de reacció, el percentatge de conversió i selectivitat s'han determinat per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos.



### III. Part Experimental

#### III.3.4.2. HIDROFORMILACIO D'ESTIRE

L'estirè s'hydroformila catalíticament per donar 3-fenilpropanal i 2-fenilpropanal segons la següent reacció:



S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en aquesta reacció dels sistemes basats en els complexos següents:



Els sistemes precursors de catalitzador s'han format en alguns casos per addició de diferents excessos de trifenilfosfina o de lligand tioèter en excés.

El procediment experimental seguit per la preparació de les dissolucions catalítiques i la realització dels assajos d'hydroformilació es descriu a l'apartat

III.1.2. Les quantitats de reactius i dissolvents emprats són les següents:

20 mmol d'estirè.

0.050 mmol de complex

relació substrat/Rh = 400/1

0.2 o 0.5 mmol de  $\text{PR}_3$  (relació P/Rh = 2 o 5).

7.5 ml de dissolvent (toluè o tetrahidrofurà)

Les condicions de reacció per cadascun dels assajos han estat les següents:

pressió = 5, 30, 80 atm.

temperatura = 25-80 °C.

relació CO/H<sub>2</sub> = 1/1

Transcorregut el temps de reacció, els percentatges de conversió en aldehid i selectivitat en cadascun dels isòmers formats s'han determinat per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos.

La mesura de l'excés enantiomèric del 2-fenilpropanal s'ha dut a terme per tres mètodes:

1.- Per cromatografia de gasos amb fase estacionària quiral  $\beta$ -ciclodextrina del 2-fenilpropanol obtingut de la reducció del 2-fenilpropanal. El procediment experimental seguit:

Es prepara una suspensió de 110 mg de tetrahidrur de liti i alumini en 5 ml de tetrahidrofurà destil·lat. Sobre aquesta suspensió s'afegeixen gota a gota 2 ml de la dissolució final que s'obté de la hidroformilació de l'estirè. Es deixa 5 minuts en agitació i s'afegeix metanol, per destruir l'excés de tetrahidrur de liti i alumini, fins que no s'observi efervescència. Les sals d'alumini formades es filtren amb una placa n° 3 amb Kieselgur. La separació del complex dels alcohols obtinguts es realitza per filtració a través de sílica utilitzant acetat d'etil com a eluent.

2.- Per RMN de <sup>19</sup>F dels corresponents èsters de Mosher del 2-fenilpropanol:

Es prenen 25 mg de mescla d'aldehids procedent de la dissolució final de la reacció d'hidroformilació, després de l'evaporació del disolvent. Es dissolen en 5 ml de diclorometà i s'afegeixen 45 mg del clorur de l'àcid de Mosher, 13.8 mg de piridina i 1 mg de dimetilamino piridina. Després de 1 hora d'agitació la conversió és quantitativa. Es renta tres vegades amb una solució aquosa de bicarbonat sòdic, extreient amb diclorometà. Se seca, se filtra i s'evapora el disolvent en excés. El RMN de <sup>19</sup>F permet distingir tres senyals: 72.18, 72.13 i 72.0 ppm que corresponen als èsters del R i S 2-fenilpropanol i al 3-fenilpropanol, respectivament.

### *III. Part Experimental*

El clorur d'àcid de Mosher és comercial però es pot preparar a partir de l'àcid de Mosher, també comercial, segons el mètode següent:

S'addicionen 0.2 ml de clorur d'oxalil sobre una dissolució de 0.5 g d'àcid [ $\alpha$ -metoxi- $\alpha$ -(trifluorometil)fenilacètic] (MTPA) en 3.5  $\mu$ l de dimetilformamida i 5 ml de diclormetà. Després d'una hora en agitació, es destila el clorur d'àcid corresponent, obtenint-se en rendiment quantitatiu.

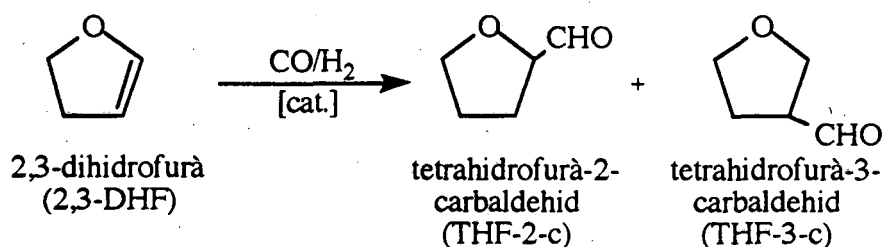
3.- Per RMN de  $^1\text{H}$  utilitzant el reactiu de desplaçament químic tris[3-heptafluoropropilhidroximetilè]-(+)-camforat] d'europi(III),  $[\text{Eu}(\text{hfcb})_3]$ . En aquest cas el procediment seguit és el següent:

Es prenen 0.1 ml de la dissolució final que s'obté de la hidroformilació de l'estirè, s'evaporen a sequetat i es dissolen en cloroform deuterat. Es col·loquen en un tub de RMN i es van afegint petites quantitats de  $[\text{Eu}(\text{hfcb})_3]$  fins que s'observa un desdoblament net en els pics del protó del grup formil a l'espectre de RMN de protó (doblet a  $\delta = 9.6$  ppm). Els pics corresponents als enantiòmers del 2-fenilpropanal es desplacen cap a la zona de 10-14 ppm, sent l'enantiòmer S-(+)- el que apareix a desplaçament superior. L'excés enantiomèric s'ha calculat mitjançant la relació d'integracions segons l'expressió  $\% \text{ e.e.} = 100/(R-S)/(R+S)$ .

Els resultats obtinguts de conversió, selectivitat en cadascun dels aldehids, l'excés enantiomèric en 2-fenilpropanal, així com les condicions i temps de reacció per cada assaig es recullen a l'apartat II.2.4.4.

#### **III.3.4.3. HIDROFORMILACIO DE 2,3-DIHIDROFURA**

El 2,3-dihidrofurà s'hidroformila catalíticament per donar tetrahidrofurà-2-carbaldehid i tetrahidrofurà-3-carbaldehid segons la reacció:



S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en aquesta reacció del del precursor  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$ .

Els sistema precursor s'ha format per addició de trifenilfosfina al complex corresponent. El procediment experimental seguit per la preparació de les dissolucions catalítiques i la realització dels assajos d'hydroformilació es descriu a l'apartat III.1.2. Les quantitats de reactius i dissolvents emprats són les següents:

20 mmol de 2,3-dihidrofurà (relació substrat/Rh = 400/1).

0.05 mmol de complex

0.2 mmol de trifenilfosfina (relació P/Rh= 2)

7.5 ml de dissolvent (toluè o tetrahidrofurà)

Les condicions de reacció ha estat les següents:

pressió = 5 atm.

temperatura = 80 °C.

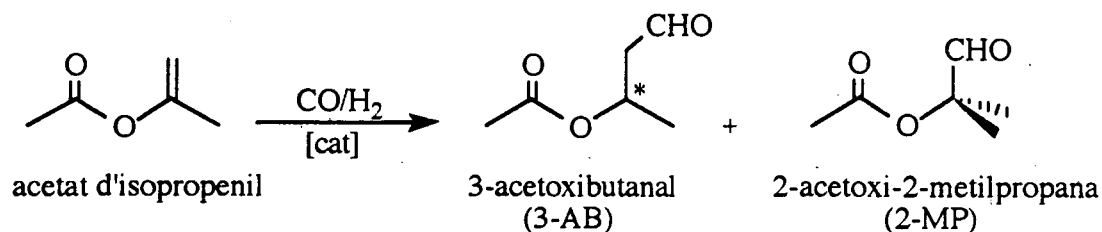
relació CO/H<sub>2</sub> = 1/1

Transcòrrgut el temps de reacció, els percentatges de conversió en aldehid i selectivitat en cadascun dels isòmers formats s'han obtingut per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos.

#### **III.3.4.4. HIDROFORMILACIO D'ACETAT D'ISOPROPENIL**

L'acetat d'isopropenil s'hydroformila catalíticament per donar 3-acetoxibutanal i 2-acetoxi-2-metilpropanal segons la següent reacció:

### III. Part Experimental



S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en aquesta reacció del precursor  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]$ .

El sistema precursor de catalitzador s'ha format per addició de tri(*orto*-terbutilfenil)fosfit al complex esmentat. El procediment experimental seguit per la preparació de les dissolucions catalítiques i la realització dels assajos d'hydroformilació es descriu a l'apartat III.1.2. Les quantitats de reactius i dissolvents emprats són les següents:

5 mmol d'acetat d'isopropenil.

0.050 mmol de complex (relació substrat/precursor = 100)

0.5 mmol de  $\text{P}(\text{O}-o-t \text{ BuPh})_3$  (relació P/Rh = 5).

7.5 ml de toluè

Les condicions de reacció per cadascun dels assajos han estat les següents:

pressió = 30 atm.

temperatura = 80 °C.

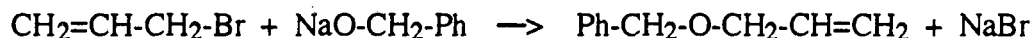
relació  $\text{CO/H}_2 = 1/1$

Transcorregut el temps de reacció, els percentatges de conversió en aldehid i selectivitat en cadascun dels isòmers formats s'han determinat per anàlisi de les dissolucions resultants mitjançant cromatografia de gasos i per RMN de  $^1\text{H}$ .

**III.4. HIDROFORMILACIO D'ETERS, ESTERS I  
CARBAMATS ALILICS**

### III.4.1. PREPARACIO DE SUBSTRATS

#### III.4.1.1. ALIL BENZIL ETER (39)



A una dissolució de 10 g (92.6 mmols) d'alcohol benzílic en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre se li afegeix, gota a gota, i amb agitació, una suspensió de 3.34 g (139 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre. Després d'agitar la mescla durant 1 hora a temperatura ambient, se li afegeixen 20 ml (231 mmols) de bromur d'alil. S'agita durant 3 hores més.

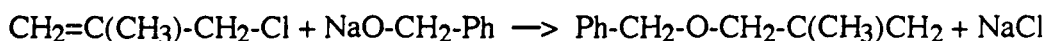
La mescla de reacció s'evapora a sequetat. Al residuu obtingut se li afegeixen 400 ml d'aigua per a disoldre les sals formades i s'extreu amb 6 porcions de 100 ml d'èter etílic. La combinació de les fases etérees se seca amb sulfat magnèsic i s'evapora a baixa temperatura. La destil·lació del líquid resultant proporciona 11.6 g d'alil benzil èter (85% rendiment).

Punt d'ebullició: 205-210 °C

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 7.33 (m, Ph), 5.95 (m,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 5.20, 5.30 (m,  $=\text{CH}_2$ ), 4.51 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ ), 4.02 (m,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 138.38 (C, Ph), 134.83 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 127.50-129.50 (CH, Ph), 117.16 ( $=\text{CH}_2$ ), 72.00 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ ), 71.02 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ )

#### III.4.1.2. BENZIL METALIL ETER (40)



A una dissolució de 10 g (92.6 mmols) d'alcohol benzílic en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre se li afegeix, gota a gota i amb agitació, una suspensió de

### III. Part Experimental

3.34 g (139 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre. Després d'agitar la mescla durant una hora a temperatura ambient, se li afegeixen 22.6 ml (231.6 mmols) de clorur de metalil. La mescla es porta a reflux durant 5 hores, després de les quals s'evapora a sequetat.

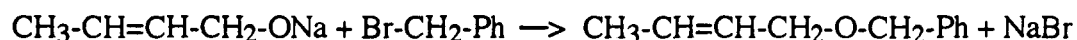
Al residu obtingut se li afegeixen 400 ml d'aigua per a disoldre les sals formades i s'extreu amb 6 porcions de 100 ml d'èter etílic. La combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat de magnesi i s'evapora a baixa temperatura. La destil.lació del líquid resultant proporciona 12.8 g de benzil metalil èter (85% rendiment)

Punt d'ebullició: 215-220 °C

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 7.33 (m, Ph), 4.96 (m, =CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.92 (s, O-CH<sub>2</sub>-C=), 1.76 (s, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 142.27 (C=), 138.51 (C, Ph), 127.50-129.00 (CH, Ph), 112.36 (=CH<sub>2</sub>), 74.00 (O-CH<sub>2</sub>-Ph), 71.69 (O-CH<sub>2</sub>-C=), 19.30 (CH<sub>3</sub>)

#### **III.4.1.3. 2-BUTENIL BENZIL ETER (41)**



A una dissolució de 10 g (138.7 mmols) de crotil alcohol en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre se li afegeix, gota a gota, i amb agitació, una suspensió de 4 g (166.7 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre. Després d'agitar la mescla durant 1 hora a temperatura ambient, se li afegeixen 23.7 g (138.7 mmols) de bromur de benzil i s'agita durant 2 hores.

La mescla de reacció s'evapora a sequetat. Al residu obtingut se li afegeixen 400 ml d'aigua per disoldre les sals formades i s'extreu amb 6 porcions de 100 ml d'èter etílic. La combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora a baixa temperatura. La destil.lació del líquid resultant proporciona 18.1 g de 2-butenil benzil èter (80% rendiment).

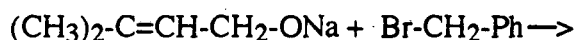


Punt d'ebullició: 205-210 °C

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 7.32 (m, Ph), 5.65 (m, =CH-), 4.49 (s, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.95 (m, O-CH<sub>2</sub>-C=), 1.71 (m, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 138.46 (C, Ph), 131.80 (=CH-), 126.88-129.55 (=CH-, Ph), 71.90 (O-CH<sub>2</sub>-Ph), 70.87 (O-CH<sub>2</sub>-C=)

#### **III.4.1.4. 3-METIL-2-BUTENIL BENZIL ÉTER (42)**



A una dissolució de 10 g (116.1 mmols) de 3-metil-2-buten-1-ol en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre se li afegeix, gota a gota i amb agitació, una suspensió de 3.34 g (139 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre. Després d'agitar la mescla durant 1 hora a temperatura ambient, se li afegeixen 19.84 g (116.1 mmols) de bromur de benzil i s'agita durant 2 hores més.

La mescla de reacció s'evapora a sequetat. Al residu obtingut se li afegeixen 400 ml d'aigua per disoldre les sals formades i s'extreu amb 6 porcions d'eter etflic. La combinació de les fases etérees se seca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora a baixes temperatures. La destil·lació del líquid resultant proporciona 14.8 g de 3-metil-2butenil-benzil éter (78 % rendiment)

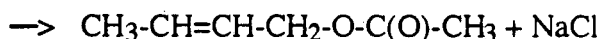
Punt d'ebullició: 205-210 °C

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 7.29 (m, Ph), 5.34 (m, =CH-), 4.44 (s, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.93 (d, J<sub>CH<sub>2</sub>-CH</sub>= 10.4 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH=), 1.69 (s, CH<sub>3</sub>), 1.59 (s, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ(ppm): 139.20 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=), 138.50 (C, Ph), 128.50-127.67 (=CH, Ph), 121.20 (=CH-CH<sub>2</sub>), 72.05 (O-CH<sub>2</sub>-Ph), 66.54 (O-CH<sub>2</sub>-C=), 25.68 (CH<sub>3</sub>), 17.89 (CH<sub>3</sub>)

### III. Part Experimental

#### **III.4.1.5. 2-BUTENIL ACETAT (44)**



A una suspensió de 4 g (166.7 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml d'èter etílic, se li afegeix, gota a gota, i amb agitació, 10 g (138.7 mmols) de crotil alcohol en 20 ml d'èter etílic. Després d'agitar la mescla durant 30 min a temperatura ambient, se li afegeixen 10.9 g (138.7 mmols) de clorur d'acetil i s'agita durant 3 hores més.

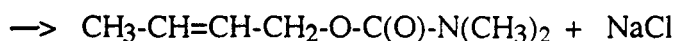
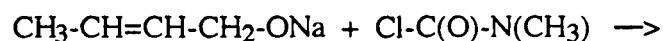
A la mescla de reacció, s'afegeixen 400 ml d'aigua per disoldre les sals formades i s'extreu amb 3 porcions de 100 ml d'èter etílic. La combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora a baixa temperatura. La destil·lació del líquid resultant proporciona 8.2 g de 2-butenil acetat (52 % rendiment).

Punt d'ebullició: 200-205 °C

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm): 5.70 (m, =CH-), 4.49 (d,  $J_{\text{CH}_2\text{-C}} = 6.5$  Hz, O- $\underline{\text{CH}_2\text{-C}}$ ), 2.06 ( $\underline{\text{CH}_3\text{-C(O)-}}$ ), 1.73 (m,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm): 131.89 (=CH-CH $_2$ -O), 125.49 ( $\text{CH}_3\text{-CH=}$ ), 65.62 (O- $\underline{\text{CH}_2}$ ), 21.40 ( $\underline{\text{CH}_3\text{-C(O)}}$ ), 18.14 ( $\underline{\text{CH}_3\text{-C=}}$ )

#### **III.4.1.6. 2-BUTENIL DIMETIL CARBAMOIL ETER (45)**



A una suspensió de 4 g (166.7 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli, en 20 ml d'èter etflic, se li afegeix, gota a gota, i amb agitació, 10 g (138.7 mmols) de crotil alcohol en 20 ml d'èter etflic.

Després d'agitar la mescla durant 1 hora a temperatura ambient, se li afegeix poc a poc 14.9 (138.7 mmols) de dimetil carbamoil clorur i s'agita durant 2 hores més.

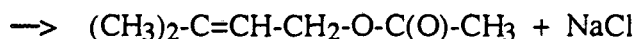
A la mescla de reacció s'afegeixen 400 ml d'aigua per disoldre les sals formades i s'extreu amb 6 porcions de 100 ml d'èter etflic. La combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora a baixa temperatura. La destil.lació del líquid resultant proporciona 13 g de 2-butenil dimetil carbamoil èter.

Punt d'ebullició: 160-180 °C

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 5.70 (m, =CH-), 4.51 (d,  $J_{\text{CH}_2\text{-CH}} = 6.2$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-C=), 2.91 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 1.72 (m, CH<sub>3</sub>-C=)

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 130.05 (=CH-CH<sub>2</sub>-O), 126.14 (CH<sub>3</sub>-CH=), 65.94 (O-CH<sub>2</sub>-CH=), 33.40 ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 17.69 (CH<sub>3</sub>-CH)

#### **III.4.1.7. 3-METIL-2-BUTENIL ACETAT (46)**



A una suspensió de 4 g (166.7 mmols) d'hidrur sòdic lliure d'oli en 20 ml d'èter dietflic se li afegeix, gota a gota, i amb agitació, 10 g (116.3 mmols) de 3-metil-2-buten-1-ol en 20 ml d'èter dietflic. Després d'agitar la mescla durant 30 minuts a temperatura ambient, se li afegeixen 10.5 g (133.7 mmol) de clorur d'acetil i s'agita durant 3 hores més.

### *III. Part Experimental*

A la mescla de reacció, s'afegeixen 400 ml d'aigua per disoldre les sals formades i s'extreu amb 3 porcions de 100 ml d'èter etílic. La combinació de les fases etèrees se seca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora a baixa temperatura. La destil·lació del líquid resultant proporciona 9.3 g de 3-metil-2-butenil acetat (62 % rendiment).

Punt d'ebullició: 200-205 °C

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 5.40 (m, =CH-), 4.11 (d,  $J_{\text{CH}_2\text{-CH}} = 6.9$  Hz, O-CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, CH<sub>3</sub>-C(O)), 1.74 (s, CH<sub>3</sub>-C=), 1.68 (s, CH<sub>3</sub>-C=)

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 135.59 (C=CH), 123.18 (C=CH), 58.71 (O-CH<sub>2</sub>), 25.18 (CH<sub>3</sub>-C(O)), 17.23 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C)

### III.4.2. HIDROFORMILACIO DE SUBSTRATS ALILICS

S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalítica en la hidroformilació d'èters, èsters i carbamats alílics del precursor  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})_2]$ . El sistema catalític s'ha format per addició de lligand fosforat  $\text{PR}_3$  ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{O}-o\text{-t-BuPh})_3$ ) a dissolucions del complex anterior.

Els substrats hidroformilats han estat: alil benzil èter (**39**), benzil metalil èter (**40**), benzil-2-butenil èter (**41**), benzil-(3-metil-2-butenil)èter (**42**), butirat d'alil (**43**), acetat de 2-butenil (**44**), N,N-dimetil carbamat de 2-butenil (**45**) i acetat de 3-metil-2-butenil (**46**).

Les quantitats de reactius i dissolvents emprats són les següents:

20 mmols de substrat.

1 mmol de complex precursor (relació molar substrat/precursor= 400/1).

0.2 o 0.5 mmols de  $\text{PR}_3$  (relació P/Rh= 2 o 10).

7.5 ml de toluè.

Les condicions de reacció han estat:

pressió= 5, 30, 80 atm.

temperatura= 60, 80, 120 °C.

relació  $\text{CO}/\text{H}_2$ = 1/1.

Transcorregut el temps de reacció, el percentatge de conversió i selectivitat s'han determinat per anàlisi de les dissolucions mitjançant cromatografia de gasos.

#### IDENTIFICACIO DELS PRODUCTES DE REACCIO

La identificació dels productes de reacció resultants de la hidroformilació dels substrats **39**, **40** i **42**, havia estat realitzada en un treball previ a partir de la

### III. Part Experimental

interpretació dels espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de les dissolucions finals de reacció [45d].

En el cas del substrat benzil-2-butenil èter (**41**), es va realitzar la síntesi dels derivats 2,4-dinitrofenilhidrazona, segons el procediment estàndard següent:

Es prepara una dissolució de 2,4-dinitrofenilhidrazina en metanol al 95% (relació 1 mmol hidrazina en 30 ml metanol) i es calenta fins a disoldre tot el sòlid. S'afegeix una dissolució en etanol de la mescla d'aldehids en relació 1/1 amb la hidrazina. S'agita a reflux durant 1 hora. S'afegeixen unes gotes d'àcid clorhídric concentrat. Al refredar apareix un precipitat vermell en rendiment quantitatiu que correspon als derivats 2,4-dinitrofenilhidrazona.

Segons el procediment anterior, s'obté quantitativament una mescla de tres derivats 2,4-dinitrofenilhidrazona que en el cas del substrat **41** se separa per cromatografia flash utilitzant com a eluient el sistema hexà/acetat d'etil en relació 8:1.

L'únic derivat aïllat pur ha estat el 4-benziloxi-2-metil-butiraldehid (2,4-dinitrofenilhidrazona) (**56h**):

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 10.91 (s, 1H, NH), 9.11 (d, 1H,  $J_{3'5}=2.1\text{Hz}$ , H-3'), 8.25 (d, 1H,  $J_{5'6}=12\text{Hz}$ ), 7.90 (d, 1H, H-6'), 7.42 (d, 1H,  $J_{\text{CH}=\text{N}3}=4.5\text{Hz}$ , CH=N), 7.29 (m, 5H, ArH), 4.49 (s, 2H, H-6), 3.60 (m, 2H, H-4), 2.80 (m, 1H, H-2), 1.90 (m, 2H, H-3), 1.20 (d, 3H,  $J_{12}=6.9\text{Hz}$ , H-1).

$^{13}\text{C}$  RMN (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 156.5, 129.9, 128.3, 127.6, 127.5, 123.5, 116.5, 73.1, 67.8, 34.5, 34.4, 17.6

La hidrazona 3-benziloxi-2-etil-propionaldehid (2,4-dinitrofenilhidrazona) (**57h**) no ha estat possible d'aïllar i caracteritzar perquè durant la reacció ha tingut lloc un procés d'eliminació.

Per últim, la hidrazona 2-benziloxi-pentaldehid (2,4-dinitrofenilhidrazona) (**58h**) tampoc es pot identificar perquè no s'han aïllat quantitats apreciables, donada l'abaixa selectivitat de la reacció en aquest producte.

## **IV. CONCLUSIONS**

Aquesta memòria recull el treball realitzat sobre la síntesi i caracterització de nous complexos de rodi(I) amb lligands sofre i nitrogen dadors, així com la seva reactivitat davant de monòxid de carboni i lligands fosforats. També es porta a terme un estudi de l'activitat catalítica d'aquests nous complexos de rodi(I) com a precursors de catalitzador en reaccions d'hidroformilació i hidrogenació incloent aspectes d'hidroformilació asimètrica.

1.- La reacció del compost  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  amb els lligands diaziridina (DARD), spiro(4-terbutil-ciclohexil)diaziridina ( $\text{Bu}^t\text{CyDARD}$ ) i spiro(adamantil-2)diaziridina (AdDARD) dóna lloc als complexos neutres  $[\text{RhCl}(\text{DARD})(\text{COD})]$ .

2.- La determinació estructural per difracció de raigs-X d'un cristall del compost  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})\text{Cl}]$  confirma la mononuclearitat d'aquest. L'àtom de rodi es troba en un entorn pla-quadrat, lleugerament distorsionat, coordinat amb el 1,5-ciclooctadiè a través dels dos dobles enllaços olefínics, al clorur i al lligand diaziridina a través d'un dels àtoms de nitrogen. El valor de la distància d'enllaç Rh-N és 2.107 Å i l'angle N-Rh-Cl és 90.5 °.

3.- Els complexos  $[\text{RhCl}(\text{DARD})(\text{COD})]$  reaccionen amb monòxid de carboni per formar els corresponents compostos carbonilats  $[\text{RhCl}(\text{DARD})(\text{CO})_2]$ . La reacció d'aquests amb trifenilfosfina dóna lloc al desplaçament de la diaziridina per formar els complexos  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$  i  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  respectivament.

4.- La reacció de  $[\text{Rh}(\text{COD})]_2\text{ClO}_4$  amb els lligands diaziridina  $\text{Bu}^t\text{CyDARD}$  i AdDARD, condueix als complexos catiònics  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$ . El bombolleig de monòxid de carboni a través de dissolucions d'aquests complexos produeix el desplaçament del ciclooctadiè conduint, en dissolució, als compostos  $[\text{Rh}(\text{DARD})(\text{CO})_2]\text{ClO}_4$ . L'addició de trifenilfosfina a dissolucions dels complexos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})]\text{ClO}_4$  condueix a espècies del tipus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DARD})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ .

5.- Els compostos de rodi(I) amb lligands diaziridina presenten baixa activitat com a precursors de catalitzador de hidrogenació i hidroformilació de 1-



#### IV. Conclusions

hexè en condicions suaus de pressió i temperatura. El complex  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Bu}^t\text{CyDARD})]$  mostra activitat en la reacció de polimerització de fenilacetilè, comportant-se selectivament al produir únicament polifenilacetilè *cis-transoidal*.

6.- La reacció del compost  $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  amb el ditiol  $\text{BINASH}_2$  en proporció 1/1 dóna lloc a complexos neutres dinuclears de formulació  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_n$ . Els compostos  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{COD})_2]_n$  reaccionen amb CO per donar lloc als tetracarbonilats  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  per desplaçament de l'olefina.

7.- Un estudi de IR i RMN  $^{31}\text{P}$  de dissolucions de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  amb diferents excessos de trifenilfosfina, permet proposar la formació del complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_n$  quan la relació de trifenilfosfina ha estat  $\text{P/Rh} = 1$  i la formació de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  quan  $\text{Rh/P} = 5$ .

8.- L'addició de tri(*orto-terc-butilfenil*)fosfit ( $\text{P}^*$ ) a una dissolució de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_4]$  en relació  $\text{P/Rh} = 5$  condueix a  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$ . La determinació estructural per difracció de raigs-X d'un cristall del compost  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BINAS})(\text{CO})_3(\text{P}^*)]_2$  confirma l'estequiometria i la tetranuclearitat del complex. Els àtoms de rodi es troben en entorns plaquadrats lleugerament distorsionats. Dos dels rodís es troben units a dos molècules de CO i a dos àtoms de sofre de dos lligands BINAS diferents. Els altres dos rodís s'uneixen a una molècula de CO, a un  $\text{P}^*$  i a els altres dos sofres dels dos lligands ditiolat. La distància  $\text{Rh}\dots\text{Rh}$  és 2.974 Å, la distància promig  $\text{Rh-S}$  és 2.358 Å, i l'angle promig  $\text{Rh-S-Rh}'$  és 75.91°.

9.- La reacció del compost  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{A}$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  amb el ditiòèter  $\text{BINASMe}_2$  condueix als complexos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASMe}_2)]\text{A}$  i  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{A}$ .

10.- Per difracció de raigs-X d'un cristall del compost  $[\text{Rh}(\text{BINASMe}_2)_2]\text{ClO}_4$  es confirma la mononuclearitat del complex. L'àtom de rodi es troba en un entorn tetraèdric molt distorsionat, coordinat als dos lligands ditiòèter a través dels àtoms de sofre. La distància promig  $\text{Rh-S}$  és 2.657 Å i l'angle promig  $\text{S-Rh-S}$  és 111.7°.

11.- El complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-(}\pm\text{)BINAS})(\text{COD})_2]$  actua com a precursor de catalitzador de la reacció d'hidroformilació sent de destacar que també resulta actiu sense presència de lligand fosforat.

En la hidroformilació d'estirè, el complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-(}\pm\text{)BINAS})(\text{COD})_2]$  ha resultat actiu sense presència de lligand fosforat a 30 atm i 80 °C conduint a un 58% de conversió i una selectivitat del 52% en 2-fenilpropanal.

En la hidroformilació de 1-hexè, a 5 atm i 80 °C, quan s'utilitza el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-(}\pm\text{)BINAS})(\text{COD})_2]/4\text{PPh}_3$ , s'obté en 6 hores un 92% de conversió en aldehids i un 77% de selectivitat en l'isòmer lineal.

El sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-(}\pm\text{)BINAS})(\text{COD})_2]/4\text{PPh}_3$  és actiu en la hidroformilació de 2,3-dihidrofurà a 5 atm i 80 °C produint un 95% de conversió en aldehids, encara que no s'observa una selectivitat apreciable.

El mateix sistema no va resultar actiu en la hidroformilació d'acetat d'isopropenil a 30 atm i 80 °C.

12.- El complex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\pm\text{)BINASMe}_2]\text{A}$  ( $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ ) és actiu en la hidroformilació d'estirè. S'obtenen els millors resultats quan s'ha utilitzat el sistema precursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(\pm\text{)BINASMe}_2]\text{A}$  en presència d'excés de lligand ditioèter a 80 °C a 80 atm i 25 °C, on s'aconsegueix un 98% de conversió en aldehids i un 96% de regioselectivitat en 2-fenilpropanal.

13.- S'ha portat a terme l'estudi de la hidroformilació asimètrica d'estirè, utilitzant com a precursors els complexos  $[\text{Rh}_2(\mu\text{(+)BINAS})(\text{COD})_2]$  i  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{+})\text{BINASMe}_2]\text{A}$  ( $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ ).

El millor resultat d'enantioselectivitat s'ha obtingut quan el sistema precursor emprat ha estat  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{+})\text{BINASMe}_2]\text{A} / 3(\text{+})\text{BINASMe}_2$  a 80 atm i 80 °C on s'arriba a un 14% (S) d'excés enantiomèric.

14.- En la hidroformilació d'èters i èsters alílics acíclics utilitzant el sistema precursor de catalitzador  $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{COD})_2] / n\text{PR}_3$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ ,

#### IV. Conclusions

$P(O^tBuPh)_3$  s'observa que a l'utilitzar lligands voluminosos, com el tri(*orto*-terbutilfenilfosfit) ( $P(O^tBuPh)_3$ ) s'afavoreix el procés de  $\beta$ -eliminació.

En general, la hidroformilació d'èters i èsters alfics acíclics ha conduït principalment a la introducció del grup formil en el carboni menys impedit estèricament observant-se menys incidència del procés de  $\beta$ -eliminació que en el cas dels èters alfics cíclics.

15.- Per una temperatura donada, la selectivitat dels sistemes catalítics formats a partir de  $[Rh(\mu-S(CH_2)_3N(CH_3)_2)(COD)]_2 / nP(O^tBuPh)_3$  és independent de la relació  $PR_3/Rh$ , la qual cosa suggereix la presència d'una única espècie catalítica en el procés d'hidroformilació.

16.- L'estudi de RMN de  $^1H$  i  $^{13}C$  sota pressió de monòxid de carboni enriquit isotòpicament permet observar que les espècies derivades del sistema  $[Rh(\mu-S(CH_2)_3N(CH_3)_2)(COD)]_2 / nPR_3$  conserven el pont aminotiolat i corresponen a les mateixes que s'han caracteritzat en l'estudi sintètic realitzat en tècniques de schlenk.

## **V. BIBLIOGRAFIA**

- [1] a) G.W. Parshall, *Organometallics*, **6** (1987) 687. b) W. Keim, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, **29** (1990) 235.
- [2] A. Montreux, F. Petit (Eds) "Industrial Applications of Homogeneous Catalysis" D.Reidel Publishing Company, (1988).
- [3] a) R.H. Crabtree, M.W. Davies, *J. Org. Chem.*, **51** (1986) 2655 b) M. Morrissey, D.A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 3117.
- [4] J.M. Brown, R.G. Naik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 384.
- [5] J.M. Brown, S.A. Hall, *Tetrahedron*, **41** (1985) 4639.
- [6] W.R. Jackson, P. Perlmutter, G.H. Suh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987)724.
- [7] S.D. Burke, J.E. Cobb, K.J. Tachenki, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 2138.
- [8] C. Botteghi, R. Ganzerla, M. Lenarda, G. Moretti, *J. Mol. Catal.*, **40** (1987) 129.
- [9] P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeck, *J. Organomet. Chem.*, **258** (1983) 343.
- [10] A. Polo, C. Claver, S. Castellón, A. Ruiz, J.C. Bayón, J. Real, C. Mealli, D. Masi, *Organometallics*, **11** (1992) 3525.
- [11] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality*, **3** (1991) 355.
- [12] S.G. Davies, J.M. Brown, A.J. Pratt, G. Fleet, "Asymmetric Synthesis" *Chem. in Britain*, (1989) 259.
- [13] S.C. Stinson, *C&EN*, **28** (1992) 46.

- [14] a) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahora, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 1596. b) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumbayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 629. c) T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 566.
- [15] J. Halpern, C.R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 1746.
- [16] C.H. Pittman, Y. Kawabata, L.I. Flowers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9** (1982) 473.
- [17] a) J.K. Stille, K. Parrinello, *J. Mol. Catal.*, **21** (1983) 203. b) G. Parrinello, R. Deschenaux, J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, **51** (1986) 4189. c) K. Parrinello, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 7122. d) J.K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L.S. Hegedus, *Organometallics*, **10** (1991) 1183.
- [18] G. Consiglio, F. Rama, *J. Mol. Catal.*, **66** (1991) 1.
- [19] S. Gladiali, L. Pina, *Tetrahedron Asymm.*, **1** (1990) 693.
- [20] D. Lednicer, L.A. Metscher, "The Organic Chemistry of Drugs Synthesis" Wiley N.Y. (1977).
- [21] G. Consiglio, P. Pino, "Topics in Current Chemistry", n°105, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [22] G. Consiglio, S. Nefkens, A. Borer, *Organometallics*, **10** (1991) 2046.
- [23] I. Toth, I. Guo, B. Hanson, *Organometallics*, **12** (1993) 848.
- [24] "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes", L.H. Pignolet (Ed), Plenum Press, N.Y. (1983).
- [25] M.J.H. Russell, C. White, A. Yates, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 849.
- [26] R. Usón, L.A. Oro, R. Sariago, M. Valderrama, C. Rebullida, *J. Organomet. Chem.*, **197** (1980) 87.

- [27] a) A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, C. Claver, A. Ruiz, L.A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, **241** (1983) 77. b) C. Claver, J.C. Rodríguez, A. Ruiz, *J. Organomet. Chem.*, **251** (1983) 369. c) C. Claver, J.C. Rodríguez, A. Ruiz, *Transition Met. Chem.*, **9** (1984) 83. d) A. Ruiz, J.C. Rodríguez, C. Claver, M. Aguiló, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2665. e) C. Claver, J.C. Rodríguez, A. Ruiz, *Transition Met. Chem.*, **9** (1984) 237. f) C. Claver, J.C. Rodríguez, A. Ruiz, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 115.
- [28] C. Bo, J. Solé, A. Ruiz, C. Claver, *J. Mol. Catal.*, **61** (1990) 163.
- [29] a) H. Song, R.C. Haltiwanger, M. Rakowski-Dubois, *Organometallics*, **6** (1987) 2021. b) M. Bresson, C. Bonuzzi, F. Morandini, A. Morvideo, *Inorg. Chim. Acta*, **182** (1991) 153.
- [30] W. Hieber, K. Heinicke, *Naturforsch Teil B*, **16** (1961) 554.
- [31] J. Cooke, M. Green, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A* (1968) 170.
- [32] E.S. Bolton, R. Havlin, G.R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, **18** (1969) 153.
- [33] B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.W. Robinson, *J. Chem. Soc., A* (1969) 2693.
- [34] G.R. Scollary, J.V. Kingston, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **33** (1971) 4373.
- [35] G. Palvi, A. Vizi-Orosz, L. Marko, F. Markoti, G. Bor, *J. Organomet. Chem.*, **86** (1974) 295.
- [36] L. Vaska, J. Peone, *J. Chem. Soc., D* (1971) 418.
- [37] R.D.W. Kemmit, G.D. Rimmer, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **35** (1973) 3155.
- [38] R. Hill, B.A. Kelly, F.G. Kennedy, S.A.R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 434.
- [39] Ph. Kalck, J.M. Frances, S.M. Pfister, T.G. Southern, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 510.
- [40] J.J. Bonnet, Ph. Kalck, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 1514.

- [41] Ph. Kalck, J.M. Frances, S.M. Pfister, T.G. Southern, A. Thorez, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, (1983) 510.
- [42] a) A. Dedieu, P. Escafre, J.M. Frances, Ph. Kalck, A. Thorez, *New Journ. Chem.*, **10** (1986) 631. b) R. Choukround, D. Gervais, J. Jaud, Ph. Kalck, F. Senocq, *Organometallics*, **5** (1986) 67. c) Ph. Kalck, "Organometallics in Organic Syntheses", H.de Meijere i H. Tom Dieck Ed., Springer Verlag, pàg 297 (1987). d) I. Ciprés, P. Kalck, D.C. Park, F. Serein-Spirau, *J. Mol. Catal.*, **66** (1991) 399.
- [43] a) Ph. Kalck, A. Thorez, M.T. Pinillos, L.A. Oro, *J. Mol. Catal.*, **31** (1985) 311. b) C. Claver, Ph. Kalck, L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, *J. Mol. Catal.*, **43** (1988) 1.
- [44] a) D. Cruz-Garritz, B. Rodríguez, H. Torrens, J. Leal, *Transition Met. Chem.*, **9** (1984) 284. b) R.M. Català, D. Cruz-Garritz, A. Hills, R.L. Richards, P. Sosa, P. Terreros, H. Torrens, *J. Organomet. Chem.*, **359** (1989) 219. c) C. Claver, A.M. Masdeu, N. Ruiz, A. Ruiz, F.H. Cano, C. Foces-Foces, M.C. Apreda, L.A. Oro, J. García-Alejandre, H. Torrens, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 177. d) D. Cruz-Garritz, J. García-Alejandre, H. Torrens, C. Alvarez, R.A. Toscano, R. Poilblanc, A. Thorez, *Transition Met. Chem.*, **16** (1991) 130.
- [45] a) J.C. Bayón, J. Real, C. Claver, A. Polo, A. Ruiz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1056. b) J.C. Bayón, J. Real, C. Claver, A. Ruiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1579. c) A. Polo, J. Real, C. Claver, S. Castellón, J.C. Bayón, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 600. d) A. Polo, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1990. e) A. Polo, C. Claver, S. Castellón, A. Ruiz, J.C. Bayón, J. Real, C. Mealli, D. Masi, *Organometallics*, **11** (1992) 3525.
- [46] a) C. Claver, Ph. Kalck, M. Ridmy, A. Thorez, L.A. Oro, M.T. Pinillos, F.H. Cano, C. Foces-Foces, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1523. b) M.T. Pinillos, A. Elduque, L.A. Oro, *Inorg. Chim. Acta*, **178** (1990) 179. c) M.T. Pinillos, A. Elduque, J. López, F.J. Lahoz, L.A. Oro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 1391.



[47] a) H. Schumann, S. Jurgis, M. Eisen, J. Blum, *Inorg. Chim. Acta*, **172** (1990) 191. b) H. Schumann, B. Gorella, M. Eisen, J. Blum, *J. Organomet. Chem.*, **412** (1991) 251.

[48] B. Cornih, "New Syntheses with Carbon Monoxide" Ed. by J.Falbe, Springer Verlag, 1980.

[49] a) A.M. Masdeu, A. Ruiz, S. Castellón, C. Claver, P.B. Hitchcock, P. Chaloner, C. Bo, J.M. Poblet, P. Sarasa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (en premsa).  
b) A.M. Masdeu i Bultó, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 1992.

[50] a) G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4297. b) G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6522. c) G.N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.*, **2** (1969).

[51] C.V. Allen, D. Lutes, J. Durham, E.S. Bretschneider, *Inorg. Chim. Acta*, **21** (1977) 277.

[52] H.E. Simmons, D.C. Blomstrom, R.D. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4756.

[53] a) D.G. van Dervee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4994. b) Chien-Hong, Cheng, B.D. Spivack, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3003. c) Chien-Hong, Cheng, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **18**(1979) 2438.

[54] A. Vlcek, *Inorg. Chim. Acta*, **43** (1980) 35.

[55] N. Baidya, P.K. Mascharac, D.W. Stephan, C.F. Campagna, *Inorg. Chim. Acta*, **177** (1990) 233.

[56] I.G. Dance, *Polyhedron*, **5** (1986) 1037.

[57] D. Swenson, N. Baenzinger, G. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1932.

[58] W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 3886.

[59] A.K. Fazlur-Rahman, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 5331.

- [60] a) R. Usón, L.A. Oro, M.A. Ciriano, M.T. Pinillos, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.*, **205** (1987) 247. b) P.J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, **106** (1990) 227. c) F.H. Cano, C. Foces-Foces, L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, *Inorg. Chim. Acta*, **128** (1987) 75. d) L.A. Oro, D. Carmona, M.P. García, F.J. Lahoz, J. Reyes, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *J. Organomet. Chem.*, **296** (1985) C43.
- [61] L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, *J. Organomet. Chem.*, **280** (1985) 261.
- [62] L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1087.
- [63] D. Carmona, L.A. Oro, P.L. Pérez, A. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1427.
- [64] a) L.A. Oro, D. Carmona, J. Reedijz, *Inorg. Chim. Acta*, **71** (1983) 115. b) E. Villaroya, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 1988.
- [65] M.A. Garralda, L.A. Oro, *Transition Met. Chem.*, **5** (1980) 65.
- [66] a) C. Cocevar, G. Mestroni, D. Camus, *J. Organomet. Chem.*, **35** (1972) 389. b) R. Usón, L.A. Oro, M.A. Garralda, C. Claver, P. Lahuerta, *Transition. Met. Chem.*, **4** (1979) 55. c) R. Usón, L.A. Oro, C. Claver, M.A. Garralda, *J. Organomet. Chem.*, **105** (1976) 365. d) G.Zassinovich, A. Camus, G. Mestroni, *J. Organomet. Chem.*, **133** (1977) 377. e) G.K.N. Reddy, B.R. Ramesh, *J. Organomet. Chem.*, **67** (1974) 443. f) G.K.N. Reddy, C.H. Sucheemma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **54** (1970). g) R.D. Gillard, K. Harrison, I. Mather, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **133** (1975).
- [67] A.G. Avent, S.A. Benyunes, P.A. Chaloner, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1285.
- [68] R. Davis, J.W. Epton, T.G. Southern, *J. Mol. Catal.*, **77** (1992) 159.
- [69] H.W. Heine, *Heterocycl. Comp.*, **42** (2) (1983) 547.
- [70] G. Giordano, R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **19** (1979) 218.

- [71] R.D. Feltham, R.G. Hayter, *J. Chem. Soc., A* (1964) 4587.
- [72] D. Brodzki, G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.*, **63** (1973) 431.
- [73] V.B. Shur, I.A. Tikhonova, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov, M.E. Volpin, E.S. Chmiz, K. Jänisch, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L275.
- [74] a) R. Bartnik, A. Laurent, S. Lesniak, *J. Chem. Res. S.*, (1982) 287. b) R. Bartnik, S. Lesniak, A. Laurent, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr., sect. C*, **39** (1983) 1034. c) M.D. Timken, C.E. Strouse, S.M. Saltis, S.A. Daviero, D.N. Hendrickson, A.M. Abdel-Mawgoud, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 395. d) W.D. Federer, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3861.
- [75] A. Nabeya, Y. Tamura, T. Kodama, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3758.
- [76] E. Höhne, *J. Prakt. Chem.*, **312** (1970) 862.
- [77] V.S. Mashyukov, O.V. Dorofeeva, L. Vilkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 397.
- [78] B. Carboni, L. Toupet, R. Carrie, *Tetrahedron*, **43** (1987) 2293.
- [79] R. Lussier, J.O. Edwards, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 468.
- [80] D.C. Ware, B.G. Siim, K.G. Robinson, W.A. Denny, P.J. Bothers, G.R. Clark, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3570.
- [81] M.A. Garralda, L.A. Oro, *Transition Met. Chem.*, **5** (1980) 65.
- [82] a) J. Chatt, L.A. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1975) 4735. b) K. Vrieze, H.C. Volger, A.P. Praat, *J. Organomet. Chem.*, **13** (1968) 185.
- [83] a) L.M. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, (1957) 418. b) L. Vaska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 418.
- [84] R. Usón, L.A. Oro, F. Ibáñez, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, **31** (1975) 169.

- [85] B.J. Hataway, A.E. Undrhill, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3091.
- [86] B.R. James, "Homogeneous Hydrogenation", New York, John Wiley, 1973.
- [87] R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 56.
- [88] a) R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2143. b) C.J. Longley, T.G. Goodwin, G. Wilkinson, *Polyhedron*, **5**, 10 (1986) 1625.
- [89] B. Heil, S. Torös, J. Bakos, L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, **175** (1979) 229.
- [90] a) R.H. Crabtree, P.C. Demon, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk, G.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 6994. b) G. Zassinovich, G. Mestroni, A. Camus, *J. Mol. Catal.*, **2** (1977) 63. c) M.A. Garralda, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (1977).
- [91] M.A. Garralda, J. Gimeno, L.A. Oro, M. Valderrama, R. Sariego, E. Martínez, *Transition Met. Chem.*, **6** (1981) 103.
- [92] H.J. Haupt, U. Ortmann, Euchem Conference, "Nitrogen Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis", PC-23, Alghero, (1992).
- [93] a) A. Furlani, C. Napoletano, M.V. Russo, *J. Polym. Sc.*, **A27** (1989) 75. b) A. Furlani, C. Napoletano, M.V. Russo, A. Camus, N. Marsich, *Polymer*, **28** (1987) 1221.
- [94] a) D. Sinou i H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **114** (1976) 325. b) H.B. Kagan, T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6429.
- [95] R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.*, **112** (1976) 355.
- [96] R. Noyori, *J. Chem. Soc. Rev.*, **18** (1989) 187.
- [97] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 345.
- [98] D.J. Crom, R.C. Hegelson, K. Koga, E.P. Kyba, K. Madan, L.R. Sousa, M.C. Siegel, P. Moreau, G.W. Gokel, J.M. Timko, D.Y. Sogah, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 2758.

- [99] O. De Lucchi, G. Delogu, D. Fabbri, comunicació personal.
- [100] Ph. Kalck, R. Poilblanc, *Inorganic Chem.*, **14** (1975) 2779.
- [101] A.I. Elduque, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (1989).
- [102] C.Claver, A.Ruiz, A.M.Masdeu, J.Viñas, T.Saballs, F.Lahoz, F.Plou, *J. Organomet. Chem.*, **373** (1989) 269.
- [103] M.T. Pinillos, M.P. Jarauta, L.A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.*, **339** (1988) 181.
- [104] M.P. Jarauta, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (1988).
- [105] M.S. Abbassioun, P.A. Chaloner, C. Claver, P.B. Hitchcock, A.M. Masdeu, A. Ruiz, T. Saballs, *J. Organomet. Chem.*, **403** (1991)229.
- [106] C. Claver, A. Ruiz, A.M. Masdeu, N. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, **175** (1990) 77.
- [107] a) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (A) (1968) 3133. b) C.K.Brown, G.Wilkinson, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 1725.
- [108] J.P. Dieu, A. Brocheclé, H. Cousset, G. Mauzin, *Tetrahedron*, **42** (1986).
- [109] a)M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47** (1974) 1698. b) R. Lazzaroni, A. Raffaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vitulli, *J. Mol. Catal.*, **50** (1989) 1.
- [110] U. Hacksell, G. Doyle Daves, *Progress in Med. Chem.*, **22** (1985) 1.
- [111] D.E. Vietti (Quaser Oats Co.), U.S. Pat. 4376208, (1983).
- [112] D.F. Borwski, D. Cole-Hamilton, J. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, **2** (1978) 137.
- [113] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1974) 864.
- [114] D.E. Ward, C.K. Rhee, *Tetrahedron Lett.*, **32** (1991) 7165.

- [115] T. Hayadaschi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **52** (1979) 2605.
- [116] R. Stern, A. Hirschauer, L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, **35** (1973) 3247.
- [117] E.J. Corey, J.W. Suggs, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3224.
- [118] a) J.J. Lin, J.M. Larkin, J.F. Knifton, *Chem. Ind. (Dekker)*, **33** (1988) 29.  
b) V.B. Fell, M. Barl, *Chem. Zeitung*, **101** (1977) 343. c) Ch.U. Pittman, W.D. Honnick, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 2132. d) R.M. Deshpande, R.V. Chaudari, *J. Catal.*, **115** (1989) 326. e) R.M. Deshpande, S.S. Divekar, R.V. Gholap, R.V. Chaudari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 1389. f) R.M. Deshpande, S.S. Divekar, B.M. Bhanage, R.V. Chaudari, *J. Mol. Catal.*, **75** (1992) L19. g) M.M. Taquikhan, S.B. Kalligudi, S.H.R. Abdi, *J. Mol. Catal.*, **48** (1988) 7.
- [119] Ch.U. Pittman, W. Honnick, J. Young, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 684.
- [120] I. Ojima, K. Kato, M. Okabe, T. Fuchikami, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 7714.