

## 4.3 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

### 4.3.1 Síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (1).

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 600 mg (0.52 mmols) de tetrakis(trifenilfosfina) pal·ladi(0) i es dissolen en 20 mL de toluè preassecat i desgasat. S'obté una solució groga que s'introdueix a un bany termostàtic d'oli i s'escalfa a 60°C. Per altra banda es dissolen 60 mg (0.52 mmols) de clorhidrat de cisteamina en 3-4 mL de metanol desgasat i preassecat (tal com es descriu a l'apartat de Generalitats). S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa. La mescla s'enfosqueix progressivament fins color marronós, llavors es deixa reaccionant durant 3 h. En aquest punt la solució és de color taronja fosc. Llavors es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix immediatament un sòlid ataronjat del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 140 mg de producte cru (56% rendiment) de color taronja.

El producte cru es recristalitza amb acetona / èter dietílic dissolent-lo en uns 20 mL d'acetona i filtrant la solució a través de celita. Després es concentra a la meitat i s'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i finalment es refreda en bany de gel. Precipita un sòlid taronja que es filtra, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i s'asseca al buit.

S'obté 100 mg de producte microcristal·lí taronja (40% rendiment global).

Poc soluble en acetona. Insoluble en cloroform, diclorometà, èter dietílic, metanol, toluè, hexà.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : 2.44 (dd, 2H), 3.13 (mult., 2H), 4.27 (mult., 2H), 7.46-7.75 (dos mult., 15H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : 31.96 (s).

IR (KBr): 3122, 3195  $\text{cm}^{-1}$  ( N-H).

#### 4.3.2 Síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (2).

En un baló Schlenk de 100 mL s'introdueixen 1.24 g de tetrakis(trifenil)fosfina pal·ladi(0) (1.08 mmols) i es dissolen en 60 mL de toluè preassecat i desgasat. Per altra banda, es dissolen 400 mg (2.16 mmols) de clorohidrat d'ester etílic de L-cisteïna en la mínima quantitat de metanol desgasat i preassecat, entre 5 i 10 mL. La primera solució groga s'escalfa en un bany termostàtic d'oli a 60°C. Quan ha assolit aquesta temperatura, se li afegeix la solució metanòlica incolora del lligand gota a gota i en contínua agitació. En breus instants, la dissolució reaccionant esdevé cada cop més fosca fins observar-se un color marronós. Després de 3 h de reacció la solució és ataronjada i el seu pH és aproximadament 5-6. Concentrem la dissolució fins tenir només uns 5 mL de dissolvent i s'afegeixen 10 mL d'èter dietílic. Immediatament comença a precipitar un sòlid taronja que esdevé més quantiós quan es refreda el baló en un bany de gel. A continuació es filtra el sòlid amb un filtre Schlenk i es renta amb èter dietílic diverses vegades i s'asseca al buit.

S'obtenen 520 mg de producte 2 cru (87% rendiment) de color taronja.

Es recristal·litza el producte amb diclorometà / èter dietílic. Primer es dissol el sòlid en 20 mL de diclorometà i a continuació es filtra a través de celita, per eliminar possibles impureses insolubles, amb un filtre Schlenk. La dissolució resultant es concentra fins a la meitat evaporant el dissolvent a la línia de buit i se li afegeix 15 mL d'èter dietílic. Apareix producte taronja que continua precipitant quan es deixa refredar en un bany de gel. Es filtra i es renta igual que anteriorment i s'asseca al buit.

S'obtenen 260 mg de producte 2 pur (44% rendiment global) de color taronja i aspecte microcristal·lí.

Soluble en diclorometà, cloroform, tetrahidrofurà. Poc soluble en metanol, toluè, acetona. Gens soluble en èter dietílic, hexà.

Les dades espectroscòpiques són les següents:

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.23 (t, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz), 2.60 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 12.6$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 4$  Hz), 2.79 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 12.6$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 9.7$  Hz), 3.76 (mult., 2H), 3.83 (mult., 1H), 4.18 (mult. 12 bandes, 2H,  $J_{\text{H-H}} = -12$  Hz), 7.41-7.67 (dos mult., 15H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 31.9 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 14.1 (s), 36.5 (s), 62.2 (s), 63.7 (s), 128.1 (d,  $J_{\text{P-C}} = 12.6$  Hz), 129.4 (d,  $J_{\text{P-C}} = 52.6$  Hz), 131.0 (s), 134.5 (d,  $J_{\text{P-C}} = 10.1$  Hz), 170.4 (s).

IR (KBr): 3330, 3263  $\text{cm}^{-1}$  ( N-H), 1729  $\text{cm}^{-1}$  ( C=O).

Anàlisi Elemental Calculat per  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSNPd}$ : C, 50.01%; H, 4.56%; S, 5.81%; N, 2.54%. Trobat: C, 49.82%; H, 4.45%; S, 5.17%; N, 2.27%.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -47^\circ$  (1% en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### 4.3.3 Estudi de RMN del compost 2.

Donada la complexitat de l'espectre  $^1\text{H}$  RMN del compost 2 i del seu interès, es duen a terme algunes tècniques addicionals tal com l'espectre bidimensional d'acoblament  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (COSY) i les irradiacions a determinats protons (desacoblament homonuclear).

- COSY

L'espectre bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ens dóna una informació molt important, que és la de quins protons s'acoblen entre sí. Alhora també ens dóna una idea de com són aquests acoblaments, o sigui, de quines constants són més grans (l'espectre COSY el trobem al capítol de Resultats i Discussió). La informació que s'extreu del COSY del compost 2 és la següent:

- \*  $J_{(6,7)-8}$  entre el metil i el metilè.
- \*  $J_{1-2}$  entre els dos protons geminals, acoblament molt proper a la diagonal.
- \*  $J_{2-3}$  entre el  $\text{H}^2$  i el  $\text{H}^3$ , acoblament gran.
- \*  $J_{1-3}$  entre  $\text{H}^1$  i  $\text{H}^3$ , acoblament petit (s'aprecia millor a l'ampliació).

\*  $J?$  seria un acoblament entre el metilè (6, 7) i  $H^3$ , però segons l'estructura no s'explica.

- $J_{\text{aromàtics}}$  entre els diferents protons fenílics de la trifenilfosfina.

Amb aquesta informació decidim irradiar  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  i  $CH_3(8)$ , per confirmar els acoblaments.

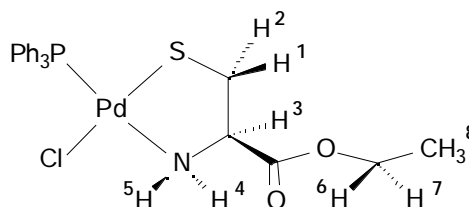
### • Irradiacions

S'irradien tots els senyals de protó a excepció del fenílics, ja que no ens aportarien cap informació perquè només s'acoblen entre ells, ni tampoc el grup amina ja que a causa de la seva amplada i proximitat a un altre senyal, no permet obtenir cap resultat favorable.

La intensitat amb que s'irradia els protons és, en tots els casos, 5L.

Els espectres irradiats es poden veure al capítol de Resultats i Discussió, on s'irradien  $H^3$  i  $CH_3(8)$ , i a l'Apèndix I on s'irradien  $H^1$  i  $H^2$ .

A continuació es detalla la informació extreta dels desacoblaments homonuclears efectuats sobre el compost 2:



a) Irradiació sobre H<sup>1</sup> ( $\nu_2=5445.68$  Hz).

$H^2$  passa d'un doblet amb dos J grans a un senyal més simple que s'apropa a un doblet,  $H^3$  passa de ser un multiplet amb molts acoblaments a un multiplet més simple. Com era d'esperar  $H^1$  s'acobra amb  $H^2$  i amb  $H^3$ .

L'acoblament amb  $H^2$  (geminal) és gran i l'acoblament amb  $H^3$ , a tres enllaços, i amb un angle proper a  $90^\circ$ , és petit. Això explica el tipus de senyal obtingut, un doblet amb una J gran i una de petita. El valor d'aquestes J no pot determinar-se a partir de la irradiació.

b) Irradiació sobre H<sup>2</sup> (O2=5517.85 Hz).

H<sup>1</sup> passa d'un doble doblat amb una J gran i una petita a un doblat amb una J petita. H<sup>3</sup> modifica el seu senyal simplificant el multiplet. Com era d'esperar H<sup>2</sup> s'acobla amb H<sup>1</sup> i amb H<sup>3</sup>.

L'acoblament amb H<sup>1</sup> (geminal) és gran i l'acoblament amb H<sup>3</sup>, a tres enllaços i amb un angle proper a 0° també ho és. Això explica el tipus de senyal obtingut, un doble doblat amb dues J grans. Aquestes J no poden determinar-se a partir de la irradiació.

c) Irradiació sobre H<sup>3</sup> (O2=5932.62 Hz).

H<sup>1</sup> i H<sup>2</sup> passen de ser dobles doblats a ser dos doblats amb una J gran (geminal).

Com era d'esperar H<sup>3</sup> s'acobla amb H<sup>1</sup> i amb H<sup>2</sup>. Possiblement s'acobla també amb NH<sub>2</sub> però no s'observa canvi en el senyal de l'amina.

H<sup>3</sup> és un multiplet difícil d'interpretar.

d) Irradiació sobre CH<sub>3</sub> (8) (O2=4896.36 Hz).

El metilè(H<sup>6</sup>, H<sup>7</sup>) passa de ser un multiplet simètric amb dotze bandes a ser dos doblats amb molt properes que configuren un sistema AB. Això indica que la complexitat del senyal no ve donada per un gran nombre d'acoblements sinó perquè els dos protons són diastereotòpics.

Com era d'esperar el metil només s'acobla amb el metilè(H<sup>6</sup>, H<sup>7</sup>) donant lloc a un triplet.

- DEPT

L'espectre de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}RMN és més senzill però per identificar exactament cada senyal s'utilitza una tècnica anomenada DEPT la qual permet distingir els carbonis amb número d'hidrògens parell amb el de número imparell. Així, els carbonis primaris i terciaris donen senyals d'intensitat positiva, mentre que els secundaris tenen intensitat negativa. Per altra banda, hem de saber que els carbonis quaternaris no apareixen en aquest tipus d'espectre, de manera que no observarem el senyal del carboni carbonílic.

#### 4.3.4 Síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOEt})\text{NH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ . (3)

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 200 mg de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  (dba = dibenzilidenacetona) (0.22 mmols) i es dissolen en 20 mL de toluè preassecat i desgasat, obtenint-se una dissolució marró-violeta fosca. En permanent agitació, s'addicionen 0.041 mL de metildifenilfosfina (0.22 mmols) gota a gota amb una microxeringa observant-se un canvi de color a tonalitats més grogues igualment fosques. Passats uns minuts s'afegeix molt lentament una solució de clorohidrat d'ester etílic de L-cisteïna de 41 mg (0.22 mmols) en 5 mL de metanol desgasat sense apreciar-se canvi de color de la dissolució. Es deixa reaccionar la mescla durant 3 hores a temperatura ambient i en constant agitació. El pH de la dissolució resultant fosca és de 5-6. Es concentra la dissolució fins a 10 mL i s'afegeixen 15 mL d'èter dietílic com agent precipitant. Immediatament comença a precipitar un sòlid de color taronja clar, el qual esdevé més abundant quan es refreda la dissolució amb un bany d'aigua i gel. Es filtra el producte amb un filtre Schlenk i es renta amb diverses porcions d'èter dietílic. Finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 80 mg de producte 3 cru (75% rendiment) de color taronja.

Es recristal·litza el producte amb diclorometà / èter dietílic. Es dissol el producte 3 cru en 20 mL de diclorometà i després es filtra a través de celita eliminant així impureses insolubles. A continuació es concentra la dissolució al buit fins aproximadament la meitat i se li afegeix 15 mL d'èter dietílic. Comença a precipitar un sòlid taronja que augmenta en posar-lo en un bany de gel. El producte final es filtra i renta com al pas anterior i s'asseca al buit.

Finalment s'obtenen 68 mg de producte 3 pur (64% rendiment global) de color taronja i aspecte microcristal·lí.

Soluble en diclorometà, cloroform, tetrahidrofurà. Poc soluble en toluè, acetona, metanol. Insoluble en èter dietílic, hexà.

Les dades espectroscòpiques són les següents:

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.25 (t, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz), 2.11 (d, 3H,  $J_{\text{P-H}} = 11.3$  Hz), 2.63 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 13$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 3.7$  Hz), 2.80 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 13$  Hz,  $J_{\text{H-H}}$

$^1\text{H}$  = 10.5 Hz), 3.45 (m, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz), 3.60 (m, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz), 3.77 (m, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 10.5$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 3.7$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz), 4.20 (2q, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 0.7$  Hz), 7.4-7.7 (m, 10H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 19.18 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 14.1 (s), 29.8 (d,  $J_{\text{P-C}} = 20.9$  Hz), 36.2 (s), 62.1 (s), 63.2 (s), 128.4- 133 (m,  $J_{\text{P-C}} = 26$  Hz,  $J_{\text{P-C}} = 40$  Hz), 171.8 (s).

IR (KBr): 3264, 3188  $\text{cm}^{-1}$ , ( N-H), 1725  $\text{cm}^{-1}$  ( C=O).

#### 4.3.5 Síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ . (4)

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueix 600 mg (0.52 mmols) de tetrakis(trifenilfosfina) pal·ladi(0), es dissol en 20 mL de toluè preassecat i desgasat i s'escalfa fins a 60°C amb un bany d'oli termostàtic. En un altre baló es dissol 104 mg (0.52 mmols) de clorohidrat d'ester metílic de D-penicilamina en 3-4 mL de metanol preassecat i desgasat. A continuació s'afegeix la solució de clorohidrat gota a gota amb una xeringa sobre l'altra dissolució, i en uns instants la solució esdevé taronja. Es deixa reaccionant durant 3 h, passat aquest temps la coloració no ha canviat. Es deixa refredar i s'evapora el dissolvent pràcticament fins a sequedat ja que el producte és molt soluble i tendeix a formar olis. Quan gairebé no queda dissolvent s'hi afegeix 10 mL d'acetonitril preassecat i es refreda en un bany de gel, apareix un sòlid ataronjat clar que es filtra en un filtre Schlenk i s'asseca al buit.

S'obté 150 mg de producte 4 cru (51% rendiment) de color taronja (contaminat amb  $\text{PPh}_3$  i  $\text{OPPh}_3$  exclusivament, segons RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ).

El producte és molt soluble amb els dissolvents habituals, per tant és molt difícil la seva recristal·lització. Majoritàriament està impurificat amb trifenilfosfina que s'ha després del reactiu de pal·ladi en formar-se el complex. Aquesta és soluble amb èter dietílic, però el complex també, llavors cal dissoldre-la amb hexà, encara que el complex també hi és una mica soluble. Per tant, es tracta el sòlid amb diverses porcions d'hexà que després s'eliminen amb una pipeta Pasteur. (Les diverses fraccions d'hexà s'ajunten i es deixen evaporar, apareixent

un residu blanc al fons que ens confirma la separació de la trifenilfosfina). El complex 4 rentat d'aquesta manera s'asseca al buit.

S'obté 50 mg de producte 4 pur (17% rendiment global).

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.35 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 3.65 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.80 (m, 1H), 7.31-7.69 (dos m, 15H).

$^{31}\text{P}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 32.5 (s).

IR (KBr): 3338, 3290  $\text{cm}^{-1}$  ( N-H), 1728  $\text{cm}^{-1}$  ( C=O).

#### 4.3.6 Reacció del $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ amb clorohidrat d'èster etílic de L-cisteïna. (5 i 6)

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.24 mmols) de tetrakis(trifenilfosfina) platí(0) i es dissolen en 30 mL de toluè preassecat i desgasat. S'obté una dissolució groga que s'introdueix a un bany termostàtic d'oli i s'escalfa a 60°C amb permanent agitació. Per altra banda es dissolen 90 mg (0.48 mmols) de clorohidrat d'èster etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix la dissolució metanòlica gota a gota sobre la de toluè observant-se l'enfosquiment del medi de reacció i el despreniment de petites bombolles de gas. Es mantenen les condicions de reacció durant 18 hores en permanent agitació. Al finalitzar la dissolució és groga i té un pH de 5-6. Es concentra fins un volum de 10 mL i s'afegeix 15 mL d'èter dietílic com agent precipitant. La precipitació d'un producte groc pàl·lid és immediata i continua quan es submergeix el baló en un bany d'aigua i gel. Es filtra el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i s'asseca al buit. S'obtenen 122 mg d'un sòlid groc polsós.

El producte es recristal·litza en diclorometà / èter dietílic dissolent-lo en 20 mL de diclorometà, filtrant aquesta solució a través de celita, concentrant la solució filtrada i finalment afegint 10 mL d'èter dietílic. Precipita un sòlid groc quan es posa en bany d'aigua i gel, el qual es filtra i renta com a la primera part. Després s'asseca al buit.



S'obté 100 mg d'un sòlid groc polsós que, per les dades espectroscòpiques, es conclou que és una mescla de 5 i 6 (65% de rendiment global pres com a compost 5).

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.24 (m, 6H), 2-3.5 (diversos m, 8H), 3.85 (q ample, 2H), 4.1 (m, 4H), 7.1-7.6 (m, 30H). Això implica que els compostos 5 i 6 estan al 50% aproximadament.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.47 (s amb satèl·lits,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 38.35.4$  Hz), 20.0 (d amb satèl·lits,  $^2J_{\text{P-P}} = 20.8$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2768.2$  Hz), 10.28 (d amb satèl·lits,  $^2J_{\text{P-P}} = 20.8$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2996.8$  Hz).

IR (KBr): banda ample entre 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$  ( N-H), 1742  $\text{cm}^{-1}$  ( C=O).

#### 4.3.7 Síntesi de $[\text{PtH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$ . (7)

Es dissol 200 mg de tetrakis(trifenilfosfina)platí(0) (0.16 mmols) en 20 mL de diclorometà, sota atmosfera de nitrogen, en un baló Schlenk de 50 mL obtenint-se una solució groga que es refreda amb un bany de gel. A continuació s'hi afegeixen 10 mg (0.16 mmols) de 2-etiltioetantiol gota a gota amb una microxeringa mentre s'agita la solució. Poc a poc la solució decolora fins quedar incolora. En acabar l'addició s'agita durant uns minuts i seguidament es concentra la solució evaporant part del dissolvent amb la bomba de buit. Quan només queden 1-2 mL de diclorometà s'hi afegeixen 10 mL d'èter dietílic, en el qual l'hidrur no és soluble, i precipita un producte blanc. Es filtra amb un filtre Schlenk i es renta el sòlid amb èter dietílic, finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 54 mg de producte 7 pur (58% rendiment) de color blanc.

Caracterització espectroscòpica del producte:

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : -10.63 (d amb satèl·lits,  $J_{\text{P-H}} = 20$  Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 1206$  Hz, 1H), 0.83 (t, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz), 1.95 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 7.30-7.60 (mult., 15H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 23.65 (s amb satèl·lits,  $J_{\text{P-Pt}} = 3215.3$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 13.9 (s), 28.1(s), 30.3(s), 40.2(s), 128.1-134.6(m).

IR (KBr): 2111  $\text{cm}^{-1}$  ( Pt-H).

#### 4.3.8 Síntesi del 2-(etiltio)etanotiol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ).

El sulfur d'etilè dissolt en metanol es filtra amb celita abans d'utilitzar-lo per eliminar el polímer que el reactiu conté dissolt i que en metanol apareix com un sòlid blanc insoluble.

En un baló Schlenk de 100 mL es dissolen 3.0 g de sulfur d'etilè (49.90 mmols) en 60 mL de metanol preassecat, i en un altre baló de 250 mL es dissolen 9.8 g de KOH de 85.5% de puresa (49.90 mmols) i 9.3 g d'etanotiol en 60 mL de metanol preassecat. El sulfur d'etilè dissolt s'addiciona sobre l'altra solució, la qual es submergeix en un bany de gel, gota a gota a través d'una cànula aprofitant el flux de nitrogen. Un cop acabada l'addició s'hi afegeix, mentre s'agita, 5.0 g (93.46 mmols) de clorur d'amoni dissolt en 40 mL d'aigua i després unes gotes d'àcid clorhídric concentrat fins a pH lleugerament àcid. Immediatament apareix un color blanc degut a la formació de clorur potàssic, el qual no és soluble en metanol. S'evapora el metanol a la línia de buit i a l'aigua queda un oli insoluble que s'extreu amb quatre fraccions de 10 mL de diclorometà. La solució obtinguda s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre durant una nit. A continuació es filtra el sulfat de magnesi i s'evapora el diclorometà a la línia de buit. El producte queda al baló com a residu oliós.

S'obtenen 2.7 g de producte **8** cru (44% rendiment).

El producte es destil·la amb un forn de boles, connectat a una bomba de buit a través d'un regulador de pressió, a les condicions òptimes que són 90°C i 3 mm Hg. La bola que ha de recollir el producte destil·lat es refrigera amb un flux de nitrogen fred per evitar que el producte sigui xuclat per la bomba de buit. El producte final és un oli incolor.

S'obté 1.0 g de producte (37% rendiment destil·lació).

Rendiment global de síntesi i destil·lació, 20%.

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.26 (t, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz), 1.76 (m, 1H), 2.56 (q, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz), 2.70-2.81 (m, 4H).

$^{13}\text{C RMN}\{^1\text{H}\}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 14.8(s), 24.7(s), 25.8(s), 35.7(s).

IR (film):  $2545\text{ cm}^{-1}$  ( S-H).

#### 4.3.9 Síntesi del tiiranocarboxilat d'etil.<sup>8</sup>

Un dels aspectes més importants d'aquesta preparativa és la necessitat d'atmosfera inert, ja que els productes intermedis són fàcilment oxidables per l'oxigen de l'aire. Per tant, el dissolvent a utilitzar s'ha de desgasar correctament.

En un baló Schlenk de 250 mL s'addicionen 3.7 g.(20 mmols) de clorohidrat d'ester etílic de L-cisteïna i 100 mL d'àcid clorhídric 1M desgasat. Es porta aquesta solució a  $0^\circ\text{C}$  en un bany de gel i amb agitació constant, i s'addiciona en una porció 4.14 g.(60 mmols) d'àcid nítrós sense parar l'agitació i sota flux de nitrogen. Apareix un intens color vermell que ràpidament desapareix mentre s'observa el despreniment de vapors nitrosos. Després d'una hora d'agitació ha desaparegut completament el color vermell. Passat aquest temps, apareix un oli groc insoluble a la solució aquosa que s'extreu amb quatre porcions de 20 mL diclorometà destil·lat. La solució orgànica groga resultant s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre durant una nit. Un cop seca la solució es filtra el sulfat de magnesi i s'evapora el diclorometà a la línia de buit quedant com a residu un oli groc viscos.

S'obtenen 2.25 g de producte cru (84% rendiment).

Es destil·la el producte **9** cru<sup>9</sup> amb un forn de boles, connectat a la bomba de buit a través d'un regulador de pressió que permet tenir un buit estàtic controlat. Segons la bibliografia les condicions òptimes de destil·lació són  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  i 1mm Hg, però la nostra experiència ens indica que cal destil·lar a  $90^\circ\text{C}$  i 2 mmHg.

S'obtenen 0.67 g de producte **9** pur (30% rendiment de destil·lació).

El rendiment global de síntesi i destil·lació és del 25%.

<sup>8</sup> Owen, T.C.; Leone, J.K. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6985.

<sup>9</sup> Maycock, C.D.; Stoodley, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin I* 1979, 1852.

$^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.22 (t, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz), 2.54 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz), 2.77 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz), 3.28 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz), 4.15 (q, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz).

$^{13}\text{C-RMN}\{^1\text{H}\}$  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 13.99(s), 23.1(s), 28.6(s), 61.77(s), 170.6(s).

IR (film):  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( C=O).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30^\circ$  (1.1% en  $\text{CHCl}_3$ ).

#### 4.3.10 Reactivitat del tiiranocarboxilat d'etil davant d'atacs nucleofílics de tiols.

##### a) Reacció en tub de RMN del tiirà ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ ) amb etanotiol i traces de piridina.

El recipient de reacció és un tub de RMN ja que es realitza la reacció amb poca quantitat de reactius i així permet analitzar directament els productes de reacció realitzant un espectre de  $^1\text{H}$  RMN de la solució final.

S'introdueix al tub una dissolució de 400 mg (3 mmols) de tiirà en  $\text{CDCl}_3$ , la mínima quantitat necessària per realitzar un espectre de RMN. A continuació, s'afegeix 180 mg (3mmols) d'etanotiol i 50 mg ( $6 \cdot 10^{-2}$  mmols, traces) de piridina. S'agita la mescla durant uns minuts i s'observa l'enfosquiment de la dissolució.

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.4-8.6 (3m, piridina), 4.0-4.5 (m), 2.5-3.5 (m), 1.2-1.5 (m).

##### b) Reacció en tub de RMN del tiirà amb etanotiol i traces de piridina escalfant.

El procés que es realitza és exactament el mateix que el de l'apartat a), amb l'única diferència que al final s'escalfa la mescla de reacció a  $50^\circ\text{C}$  durant una hora, amb constant agitació. També s'aprecia enfosquiment de la solució.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.3-8.6 (3m, piridina), 6.35 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 17.5$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 1.45$  Hz), 6.09 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 17.5$  Hz), 5.79 (dd, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 1.45$  Hz), 4.1-4.3 (m, 6H), 2.4-3.4 (m, 9H), 1.2-1.5 (m, 17H).

**c) Reacció del tiirà amb etanotiol i terbutòxid potàssic estequiomètric.**

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueix 180 mg (3 mmols) d'etanotiol i es dissol en 10 mL de THF (tetrahidrofurà) preassecat i desgasat. Seguidament s'hi afegeix 340 mg (3 mmols) de terbutòxid potàssic dissolt en la mínima quantitat de metanol preassecat. Immediatament apareix un sòlid blanc que precipita. S'addicionen 10 mL més de metanol per tal de dissoldre el sòlid i s'introdueix la solució resultant incolora en un bany de gel i sal (  $-17^\circ\text{C}$ ). Seguidament es dissolen 400 mg (3 mmols) de tiirà en 10 mL de metanol preassecat i s'afegeix gota a gota i en constant agitació sobre la primera dissolució, un cop aquesta ha assolit la temperatura del bany. Instantàniament la solució adquireix color groc. A continuació s'acidifica la solució amb 5 mL d'un tampó  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ . En aquest punt la dissolució esdevé taronja, es comprova que és àcida. S'evapora al buit el THF i el metanol, restant tan sols una solució aquosa tèrbola i groguenca. S'extreu el producte de reacció amb diverses porcions de diclorometà i s'asseca aquesta nova dissolució amb sulfat magnèsic anhidre durant 12 hores. Es filtra el sulfat magnèsic i la solució resultant s'evapora al buit quedant només un residu viscos de color groc (128 mg).

**Cromatografia de gasos:** apareixen 4 pics de temps de retenció baix (pes molecular petit) i 2 de temps de retenció alt (pes molecular gran, espècies oligomèriques o polimèriques).

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.2-1.5 (2 m), 2.5-3.4 (molts m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 14-14.7 (5 s), 25.9 (s), 26.5 (s), 27.0 (s), 32.5-34.8 (12 s), 67.9 (s), 172.2 (s), 172.4 (s).

**d) Reacció del tiirà amb etanotiol i sodi metàl·lic en excés.**

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueix un tros de Na metàl·lic i ràpidament hi afegim 15 mL de THF preassecat i desgasat. A continuació s'hi introdueix 470 mg (7.6 mmols) d'etanotiol. Es deixa agitant durant una hora perquè el sodi desprotoni al tiol de manera que es forma el tiolat sòdic el qual és insoluble en THF i precipita com un sòlid blanc. Es transvasa la suspensió a un altre baló schlenk amb una xeringa separant així el sodi sobrant. S'hi afegeix 10 mL de metanol preassecat el qual dissol el tiolat. Aquesta dissolució es posa en un bany d'aigua i gel. Per altra banda es prepara una dissolució d'1 g (7.6 mmols) de tiirà en la mínima quantitat de metanol desgasat i s'addiciona a la primera solució freda. La mescla es deixa reaccionar durant una hora amb agitació constant, després de la qual esdevé de color taronja. S'acidifica la solució amb 10 mL de tampó  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ , comprovant que el pH final és lleugerament àcid. Igual que en l'apartat anterior (c) s'evaporen el metanol i el THF, s'extreu el producte amb diclorometà, s'asseca la solució amb sulfat magnèsic anhidre, es filtra i a continuació s'evapora el diclorometà obtenint-se un oli groc (637 mg).

**Cromatografia de gasos:** s'obtenen 3 pics dos d'ells de temps de retenció baix (pes molecular petit) i 1 pic de temps de retenció bastant alt (pes molecular gran, espècie oligomèrica).

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 1.2-1.5 (2 m), 2.5-3.3 (molt m).

$^{13}\text{C}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 12.6 (s), 18.4-21.0 (7 s), 26.7 (s), 27.0 (s), 27.3 (s), 38.6 (s), 39.2 (s), 39.7 (s), 43.5 (s), 45.2-46.7 (9 s), 64.4 (s), 66.0 (s), 89.2 (s), 89.7 (s), 90.2 (s), 184.5-184.9 (3 s).

#### e) Reacció del tiirà amb metanotiolat sòdic.

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 531 mg (7.6 mmols) de metanotiolat sòdic, es dissol en 15 mL de metanol preassecat i s'introdueix el baló en un bany d'aigua i gel. Per altra banda, es dissol 1 g (7.6 mmols) de tiirà en la mínima quantitat de metanol preassecat. S'afegeix gota a gota la segona dissolució sobre la primera apreciant-se l'aparició de color groc. Es deixa en agitació durant una hora i tot seguit s'acidifica amb 10 mL de tampó  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ ,

comprovant que el pH final sigui una mica àcid. Es torna a repetir tot el procés d'extracció del producte, descrit als apartats c) i d), fins obtenir 1g d'un oli groc.

**Cromatografia de gasos:** apareixen 4 pics, 2 de temps de retenció baix (pes molecular baix) i 2 més de temps de retenció molt alt (espècies polimèriques).

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 2.2 (s), 2.4 (s), 2.5-2.8 (3 m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 15.5 (s), 23.2 (s), 23.4-34.8 (12s), 53.5 (s), 58.8 (s), 68.0 (s), 171.9-172.5 (4 s).

#### 4.3.11 Proves de síntesi d'altres complexos de la família [PdCl(S-N)L].

##### a) Prova de síntesi de [PdCl(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(P(Ph<sub>2</sub>Me))(I)].

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 600 mg (0.52 mmols) de tetrakis(trifenilfosfina) pal·ladi(0) i es dissolen en 20 mL de toluè preassecat i desgasat. S'obté una solució groga que s'introdueix a un bany termostàtic d'oli i s'escalfa a 60°C. Gota a gota, i amb constant agitació, s'afegeix 0.1 mL (0.52 mmol) de difenilmetilfosfina observant-se com la solució s'enfosqueix notablement. Per altra banda es dissolen 60 mg (0.52 mmols) de clorhidrat de cisteamina en 3-4 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa, tornant així, la solució, a la seva coloració inicial. Llavors es deixa reaccionant durant 3 h a 60 °C. En aquest punt la solució és de color taronja intens. A continuació, es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix un sòlid ataronjat del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 260 mg de producte de color taronja.

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.9 (ampla, 3H, PCH<sub>3</sub>), 2.3 (?), 2.75 (2H, H<sub>2</sub>CS), 3.07 (ampla, 2H, H<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>), 4.6 (ampla, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.2-7.8 (m, H<sub>arom</sub>). En el cas que les assignacions fossin correctes, caldria purificar el producte ja que les integracions no tenen el valor adequat.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -4.3 (s), -5.9 (s), 28.8 (s), -7.8 i 0.3 (amples).

IR (KBr): No s'observa cap banda que pugui donar cap informació concreta.

Per tal de purificar el producte es recristal·litza amb diclorometà/èter dietílic. Es dissol el producte taronja en la mínima quantitat de diclorometà i es van afegint petites porcions d'èter fins que comença a aparèixer sòlid. Llavors es refreda en



un bany de gel i, el precipitat taronja clar obtingut es separa amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 82 mg de producte ataronjat.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.9 (ampla, 3H,  $\text{PC}_3\text{H}_3$ ), 2.75 (2H,  $\text{H}_2\text{CS}$ ), 3.07 (ampla, 2H,  $\text{H}_2\text{CNH}_2$ ), 4.6 (ampla, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.3-7.6 (mult.,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ). Les integracions continuen no essent gaire bones i en el cas dels  $^1\text{H}$  aromàtics és el doble de l'esperada.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.3 (s), -5.9 (s), 28.8 (s), -7.8 i 0.3 (doblet de doblets).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.0 (d,  $\text{H}_3\text{CP}$ ,  $J_{\text{C-P}} = 26$  Hz), 33.4 (s,  $\text{SCH}_2$ ), 53.9 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 128.5-132.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

IR (KBr): A la zona de ( N-H) només s'observa una petita banda a  $3317\text{ cm}^{-1}$ .

#### b) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{P}(\text{Ph}_2\text{Me}))(\text{II})]$ .

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.29 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Gota a gota i en agitació s'afegeixen 0.11 mL (0.58 mmol) de difenilmetilfosfina, apreciand-se un canvi de color de la solució de violeta fosc a groc-taronja. Per altra banda es dissolen 66 mg (0.58 mmols) de clorhidrat de cisteamina en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4 h. En aquest punt la solució és de color taronja fosc i no s'aprecia precipitat. Llavors es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix un sòlid fosc del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 100 mg d'un producte taronja fosc.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): L'espectre mostra una gran quantitat de senyals que corresponen a un número indeterminat de productes.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Aquest espectre confirma la suposició extreta de 'espectre de  $^1\text{H}$ , apareix un número important de senyals de fòsfor, la qual cosa indica que tenim una barreja. S'observen 5 bandes minoritàries, una altra una mica més important a 19.17 ppm (s) i una majoritària a 30.15 ppm (s) (podria ser la fosfina oxidada).

IR (KBr): A la zona de ( $\text{N-H}$ ) no s'observa cap banda, només s'observen quatre bandes intenses entre 2600 i 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

### c) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\text{PhMe}_2))]$ .

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.29 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Gota a gota i en agitació s'afegeixen 0.08 mL (0.58 mmol) de dimetilfenilfosfina, apreciant-se un canvi de color de la solució a groc-marronós. Per altra banda es dissolen 108 mg (0.58 mmols) de clorohidrat d'ester etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4h. En aquest punt la solució és de color groc-taronja fosc i no s'aprecia precipitat. Llavors es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix immediatament un sòlid clar del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 240 mg d'un producte marronós clar.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): L'espectre mostra molts senyals. Apareixen els del dba lliure, però també sembla que hi siguin tots els que correspondrien al complex desitjat.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Mostra molts senyals, cal purificació.

IR (KBr): 1731  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ). A la zona de ( $\text{N-H}$ ) no s'observa cap banda, només n'apareixen tres a 3053, 2977 i 2904  $\text{cm}^{-1}$ .

Atès que sembla clar que existeix una mescla de compostos, i que un d'ells pot ser el desitjat, es decideix recristal·litzar el producte. Es dissol aquest en la mínima quantitat de diclorometà i es filtra amb celita i sota atmosfera inert, quedant una coloració marronosa a la celita. La solució filtrada, de color ataronjat, es concentra i s'hi afegeix 5 mL d'èter dietílic. En deixar la solució en un bany de gel apareix un producte ataronjat, del qual se n'obtenen 60 mg.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Novament, sembla que podrien ser-hi les bandes del complex desitjat, però la zona aromàtica integra més del compte i la zona alifàtica també.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Existeix un senyal principal a  $-4.3$  ppm (s) que, per la posició, podria ser el complex esperat. També se n'observen dos de menys intensos a  $5.9$  ppm (s) (sembla ser la fosfina lliure) i a  $28.7$  ppm (s) (podria ser l'òxid de la fosfina) i dos doblets, un a  $-4.7$  ppm (d) i l'altre a  $14.1$  ppm. Aquest darrer senyal pot correspondre a un compost amb dues fosfines en *cis*, donat el valor de la constant d'acoblament ( $J = 22$  Hz), un lligand cloro i un ester etílic de L-cisteïna unit al metall tan sols per l'àtom de sofre.

IR (KBr):  $1732\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Un cop més, no s'observa cap banda corresponent a ( $\text{N}-\text{H}$ ) només apareixen les tres a  $3053$ ,  $2977$  i  $2904\text{ cm}^{-1}$  d'abans.

Veient que, un cop més, no s'aconsegueix obtenir el complex de forma pura es decideix, com a darrer intent, cromatografiar el producte recristal·litzat. Donat que el producte a tractar és molt escàs, es realitza una sola prova amb capa prima utilitzant diclorometà com eluent. El resultat és la retenció d'una fracció del producte a la sílica i l'elució ràpida d'una segona fracció. Es decideix, doncs, cromatografiar el producte amb aquest eluent. Finalment, després de cromatografiar i evaporar el solvent, s'obté una fracció molt petita d'un residu groc.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Malauradament, continuen mostrant la presència d'una mescla indesxifrabable de productes.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Apareixen els dos doblets d'abans, un a  $-4.7$  ppm (d) i l'altre a  $14.1$  ppm.

d) Prova de síntesi de  $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$  (I).

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.29 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i 173 mg (0.58 mmols) de tri(*p*-fluorofenil)fosfina i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Per altra banda es dissolen 108 mg (0.58 mmols) de clorohidrat d'èster etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4h. En aquest punt la solució és de color groc fosc i no s'aprecia precipitat. Llavors es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix immediatament un sòlid fosc del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 100 mg d'un producte verd fosc.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): L'espectre mostra molts senyals dels quals no se'n pot treure cap conclusió. Sembla observar-se presència de fosfina i dba lliure i alguns senyals alifàtics confusos.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Mostra tres senyals intensos, un a 11.6 ppm (s), un altre a 15.5 ppm (s) i l'altre a 25.9 ppm (s), i diversos de menys intensos.

IR (KBr):  $1734\text{ cm}^{-1}$  ( C=O). No s'observa cap banda significativa a la zona de ( N-H), només apareixen quatre bandes entre  $1246$  i  $1133\text{ cm}^{-1}$  que corresponen a les vibracions ( F- $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

Es procedeix a la seva recristal·lització amb diclorometà i èter dietílic sense observar-se cap variació als espectres de RMN.

e) Prova de síntesi de  $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$  (II).

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 600 mg (0.52 mmols) de tetrakis(trifenilfosfina) pal·ladi(0) i 164 mg (0.52 mmol) de tri(*p*-fluorofenil)fosfina i es dissolen en 20 mL de toluè preassecat i desgasat. S'obté una solució groga que s'introdueix a un bany termostàtic d'oli i s'escalfa a 60 °C. Per altra banda es dissolen 96 mg (0.52 mmols) de clorohidrat d'èster etílic de L-cisteïna en 3-4 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa, adoptant, la solució, un color verdós. Llavors es deixa reaccionant durant 3 h a 60 °C. En aquest punt la solució és fosca. A continuació, es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix un sòlid ataronjat del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 90 mg de producte groc-verdós.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'observen els senyals que correspondrien al lligand cisteïníc coordinat, però amb una integració molt menor a l'esperada respecte als protons aromàtics. A més, s'aprecien altres senyals no identificats.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -39.3 (s,  $\text{P}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  lliure), 23.6 (s), 26.4 (d,  $J_{\text{P-P}} = 20$  Hz aprox), 22.4 (d,  $J_{\text{P-P}} = 20$  Hz aprox).

IR (KBr):  $1733\text{ cm}^{-1}$  ( C=O).

Es procedeix a la seva recristal·lització amb diclorometà i èter dietílic sense observar-se cap variació als espectres de RMN.

#### f) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)](\text{III})$ .

En un últim intent de sintetitzar aquest complex es procedeix a partir del complex  $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$  ja sintetitzat i caracteritzat. L'experiment es duu a terme en un tub de RMN per tal de detectar de seguida si s'ha obtingut el complex esperat, mitjançant aquesta tècnica espectroscòpica.

En un tub de RMN s'introdueix una solució de 46 mg (0.08 mmols) de  $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$  i 26 mg (0.08 mmols) de tri(*p*-

fluorofenil)fosfina dissolts en 3 mL de cloroform deuterat. Agitem la solució manualment i deixem durant 24h. La solució, en aquest punt, és de color taronja.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'observen els senyals del complex de partida i els de la fosfina fluorada.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -39.1 ( $P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ ), 31.8 ( $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ ), 29.5, 25.9, 23.7 (pics minoritaris).

La mateixa solució, al mateix tub de RMN, s'escalfa fins a 40°C mantenint-la en agitació.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'observen els senyals del complex de partida i els de la fosfina fluorada.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -39.1 ( $P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ ), 31.8 ( $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{PPh}_3)]$ ), 29.5, 25.9, 23.7 (pics minoritaris).

#### g) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\text{OEt})_3)]$ .

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.29 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Gota a gota i en agitació s'afegeixen 0.1 mL (0.58 mmol) de trietilfosfit, sense apreciar-se cap canvi a la solució. Per altra banda es dissolen 108 mg (0.58 mmols) de clorohidrat d'èster etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4 h. En aquest punt la solució és de color taronja i no s'aprecia precipitat. Llavors es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix immediatament un sòlid ataronjat del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 50 mg d'un producte ataronjat.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): L'espectre mostra els senyals de fosfit amb una proporció molt superior a la de cisteïna.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Mostra un senyal a 103.2 ppm (s) que no s'identifica.

IR (KBr):  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( C=O) molt intensa, però no s'aprecien les bandes de ( N-H).

Es fa una segona prova de síntesi del complex mantenint totes les quantitats iguals que a l'experiment inicial, però, aquest cop, escalfant la solució de reacció a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Després de les 4 h d'agitació, la solució esdevé de color verd. En refredar-se s'observa l'aparició d'un precipitat negre. Es filtra obtenint una dissolució taronja que es concentra evaporant dissolvent. Després de diversos intents de precipitació amb diferents dissolvents només s'aconsegueix obtenir un oli de color groc.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Només s'aconsegueix identificar la dba i la resta sembla una barreja.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'aprecien uns 10 senyals de fósfor de similar intensitat, de manera que es confirma que existeix una barreja de productes.

#### h) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\text{OPh})_3)]$ .

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 300 mg (0.29 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Gota a gota i en agitació s'afegeixen 0.15 mL (0.58 mmol) de trifenilfosfit, sense apreciar-se cap canvi a la solució. Per altra banda es dissolen 108 mg (0.58 mmols) de clorhidrat d'ester etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4 h. En aquest punt la solució és de color taronja fosc i no s'aprecia precipitat. Llavors es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix un sòlid verdós en refredar el baló

amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 120 mg d'un producte verdós.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'observen bandes aromàtiques degudes al fosfit i al dba lliure. També apareixen senyals a la zona alifàtica però que no permeten arribar a cap conclusió.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Tot i s'acumula força l'espectre, no s'observa cap senyal de fósfor.

IR (KBr):  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( C=O) desdoblada i no s'aprecien les bandes de ( N-H).

Es fa una segona prova de síntesi del complex mantenint totes les quantitats iguals que a l'experiment inicial, però, aquest cop, escalfant la solució de reacció a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Després de les 4 h d'agitació, la solució esdevé de color taronja. En refredar-se i concentrar la solució apareix molt poca quantitat d'un precipitat verdós que es filtra.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): S'observen bandes aromàtiques que recorden les del dba lliure. També apareixen senyals a la zona alifàtica però molt poc intenses i que no concorden amb el patró de l'ester etílic de L-cisteïna coordinat al metall.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Tot i s'acumula força l'espectre, no s'observa cap senyal de fósfor degut a la poca solubilitat del compost.

IR (KBr):  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( C=O) intensa i no s'aprecien les bandes de ( N-H). S'observen, però, bandes relacionades amb el trifenilfosfit a  $1024\text{ cm}^{-1}$  ( P-O-C) i  $1194, 1219\text{ cm}^{-1}$  ( P-O-C<sub>arom</sub>) intenses.

#### i) Prova de síntesi de $[\text{PdCl}(\text{SCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{NH}_2)(\text{P}(\text{O}(\sigma\text{-}^t\text{BuPh}))_3)]$ .

En un baló Schlenk de 50 mL s'introdueixen 200 mg (0.19 mmols) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) i 185 mg (0.38 mmol) de fosfit i es dissolen en 25 mL de toluè preassecat i desgasat. Per altra banda es dissolen 72



mg (0.38 mmols) de clorohidrat d'ester etílic de L-cisteïna en 5 mL de metanol desgasat i preassecat. S'afegeix aquesta solució gota a gota sobre la primera amb una xeringa, apreciant-se un canvi al color de la solució de violeta fosc a groc, i, a continuació, es deixa reaccionant durant unes 4 h. En aquest punt la solució és de color taronja i no s'aprecia precipitat. Llavors es refreda i es concentra a la meitat de volum evaporant dissolvent a la línia de buit. S'hi afegeix 10 mL d'èter dietílic i apareix immediatament un sòlid ataronjat del qual en precipita més en refredar el baló amb un bany de gel. Es separa el producte amb un filtre Schlenk, es renta amb diverses porcions d'èter dietílic i finalment s'asseca al buit.

S'obtenen 100 mg d'un producte ataronjat.

El producte és poc soluble en cloroform, molt poc en acetona i poc soluble en benzè.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Degut a la poca solubilitat del producte l'espectre no és gaire aclaridor. S'observen senyals a la zona aromàtica que provenen del fosfit, i una sèrie de senyals en tot el rang entre 1 i 6 ppm no identificades.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$  i  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Tot i la gran acumulació dels espectres, no s'observa cap senyal degut a la escassa solubilitat.

IR (KBr):  $1737\text{ cm}^{-1}$  ( C=O) molt intensa, però no s'aprecien les bandes de ( N-H);  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( P-O).

Es fa una segona prova de síntesi del complex mantenint totes les quantitats iguals que a l'experiment inicial, però, aquest cop, escalfant la solució de reacció a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Després de les 4 h d'agitació, la solució esdevé de color taronja. En refredar-se i concentrar la solució apareix molt poca quantitat d'un precipitat ataronjat que es filtra.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Un cop més el problema de l'escassa solubilitat del producte dona un espectre del qual no se'n pot treure gairebé cap informació.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Com a l'experiment anterior, no s'observa cap senyal de fòsfor tot i la intensa acumulació de l'espectre.

## 5. CONCLUSIONS

---

En aquest treball s'ha demostrat que, mitjançant la reacció d'addició oxidativa sobre el tetrakis(trifenilfosfina) pal·ladi(0), s'obtenen clorocomplexos tiolat amb els clorohidrats cisteamina (1), ester etílic de la L-cisteïna (2) i ester metílic de la D-penicilamina (4), i una trifenilfosfina que resta del producte de partida. Si el producte de partida és el Pd(dba)<sub>2</sub> i se li addiciona 1 equivalent de PMePh<sub>2</sub>, s'obté, per addició oxidativa, el clorocomplex tiolat amb el lligand ester etílic de la L-cisteïna i una metildifenilfosfina (3).

S'ha arribat a la conclusió que la reacció d'addició oxidativa, en el cas d'aquests aminotiolats, és un equilibri que es pot desplaçar cap a la formació del producte desitjat, sense observar-se la formació del bisquelat, quan el lligand fosforat és una trifenilfosfina o una difenilmetilfosfina. En canvi, quan s'utilitzen altres fosfines (PMe<sub>2</sub>Ph) o fosfites (P(OPh)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>, etc) s'obtenen diverses mescles de productes degut a la competitivitat que s'estableix entre els diferents lligands presents.

En el cas d'utilitzar tetrakis(trifenilfosfina) platí(0) i produir l'addició oxidant del lligand ester etílic de la L-cisteïna, s'obté una mescla al 50% del clorocomplex tiolat desitjat, amb el lligand quelat i una trifenilfosfina (5), i del clorocomplex on el lligand està coordinat només pel tiolat i no està quelatat, completant la coordinació amb dues fosfines en *cis*.

Aquests nous complexos aïllats són mononuclears i de baixa simetria. En algun cas presenten només el pla de simetria que conté la molècula i, en altres, aquest pla és destruït per la presència d'un lligand més ramificat (2, 3, 4), produint complexos asimètrics  $C_1$ . Les estructures de 1, 2, 3, 4, 5 i 6 han quedat establertes per IR i RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$  i  $^{31}P\{^1H\}$ ), i en el cas de 1 i 2 s'ha determinat l'estructura cristal·lina del sòlid per mètodes de difracció de raigs-X. Les dades confirmen que aquests clorocomplexos tenen una geometria planoquadrada on els lligands anònics es situen en *trans*.

Els assajos catalítics d'hidrocarboxilació realitzats demostren que els sistemes catalítics, desenvolupats en aquest treball, A i B són actius i molt selectius per a l'obtenció d'àcids 2-arilpropionics (2-fenilpropioníc, 2-(4-*tert*-butilfenil)propioníc, 2-naftalen-2-il-propioníc) i l'àcid acenafè-1-carboxílic, mentre que es mostren ineficaços en la hidrocarboxilació del *trans*-anetol i el *trans*-1,2-dimetoxi-4-(1-propenil)benzè. Per altra banda, els sistemes catalítics C, D i D' esdevenen molt actius i extremadament selectius per a l'obtenció dels àcids 2-(4-metoxifenil)butíric i 2-(3,4-dimetoxifenil)butíric.

En aquesta avaluació s'ha pogut veure que quan s'utilitzen els complexos 1 i 2, sintetitzats i caracteritzats en aquest treball, com a precursors catalítics disminueix l'activitat però augmenta considerablement el valor de la regioselectivitat vers l'isòmer ramificat. No obstant, tot i que el complex 2 és un precursor quiral, no s'ha observat enantioselectivitat en els productes obtinguts. Així, s'ha postulat que el lligand cisteínic, a les condicions de reacció, actua de manera monodentada a través de l'àtom de sofre quedant, així, el centre asimètric massa lluny del nucli metàl·lic.

Mitjançant experiments de deuteriocarboxilació s'han pogut obtenir algunes conclusions mecanístiques d'aquesta reacció. Així, s'ha proposat que, en els sistemes catalítics emprats i donats els resultats obtinguts, sembla ser que la reacció catalítica transcorre a través d'un mecanisme on es forma un intermedi hidrídic. Així mateix, s'ha arribat a la conclusió que la inserció del grup carboxilat i l'hidrogen del carboni es produeix en *cis* i s'ha avaluat en cada cas la importància del procés col·lateral d'eliminació-. A més a més, s'ha identificat,

aparentment per primer vegada, un procés d'inversió sobre l'intermedi alquílic, *via* atac nucleofílic per Pd(0).

Finalment, es pot concloure que s'ha descrit un mètode sintètic per a l'obtenció de tots els àcids mencionats anteriorment, que consisteix en la seva síntesi a partir de l'olefina corresponent *via* hidrocarboxilació catalítica i el seu posterior aïllament amb un alt grau de puresa.

# AI. CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

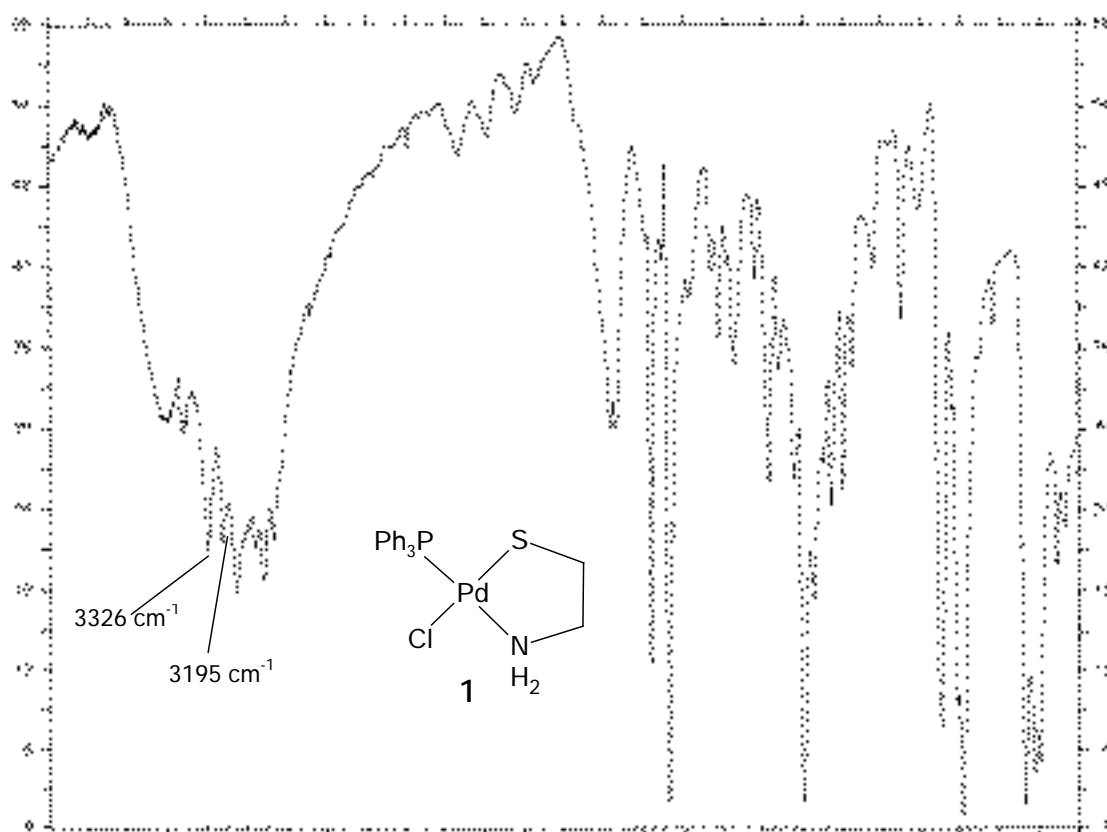


Figura 7.1: Espectre IR del compost 1 en KBr.

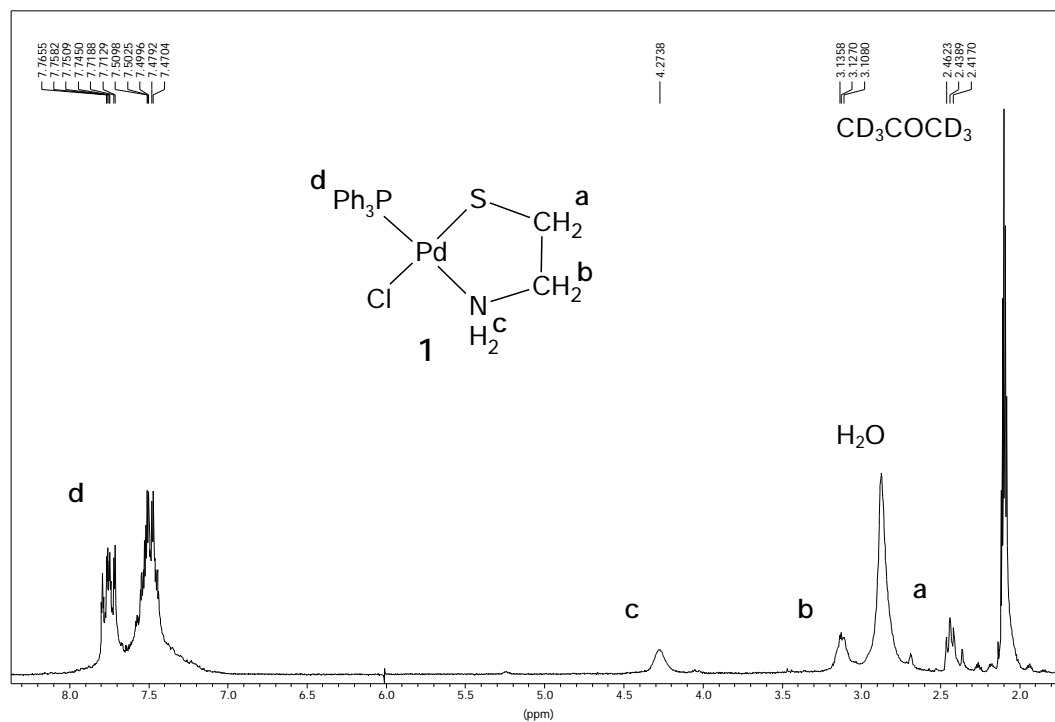


Figura 7.2: Espectre de  $^1\text{H}$  RMN (250 MHz, acetona- $\text{D}_6$ ) del compost 1.

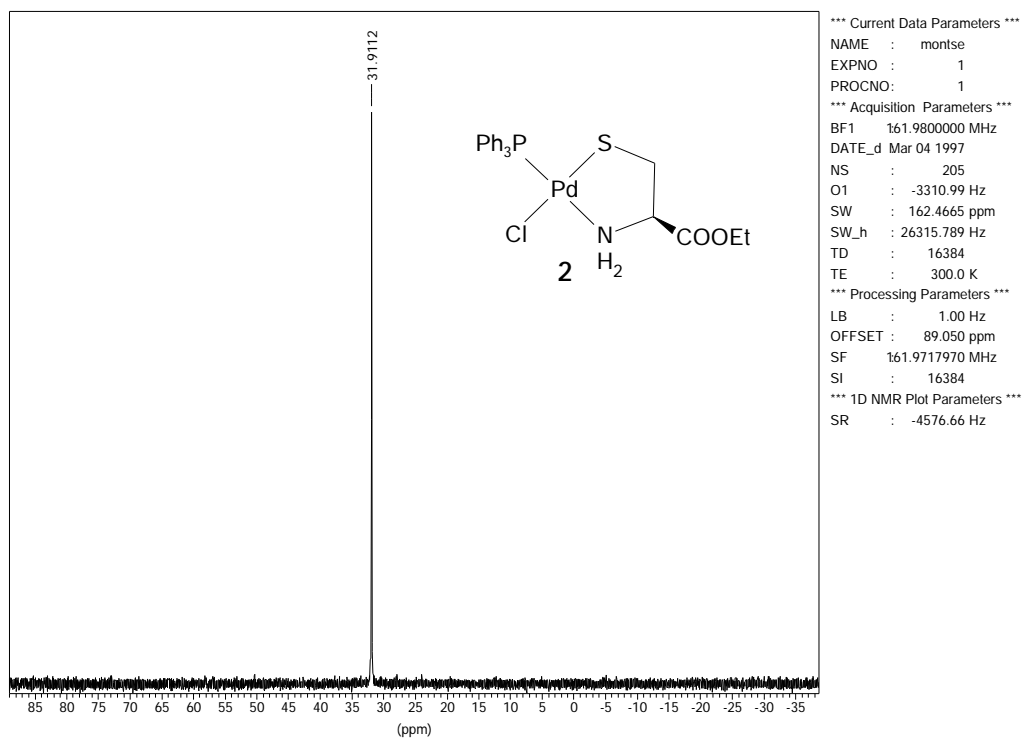


Figura 7.3: Espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compost 2.

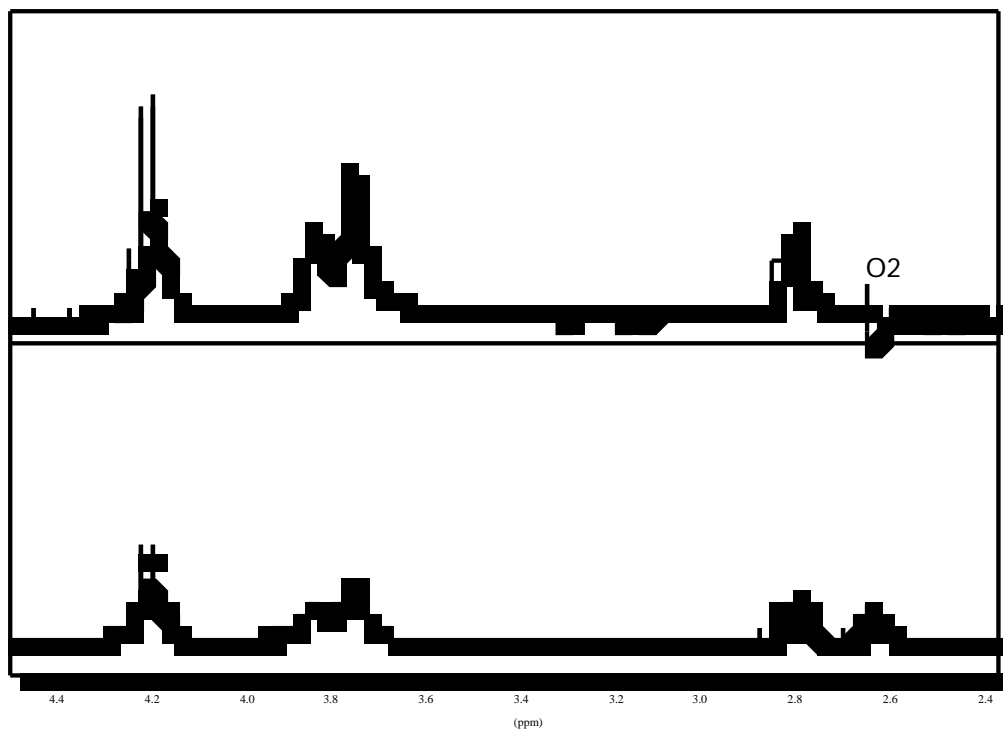


Figura 7.4: Irradiació del senyal de  $H^1$  (dalt) enfront de l'espectre sense irradiar (baix).

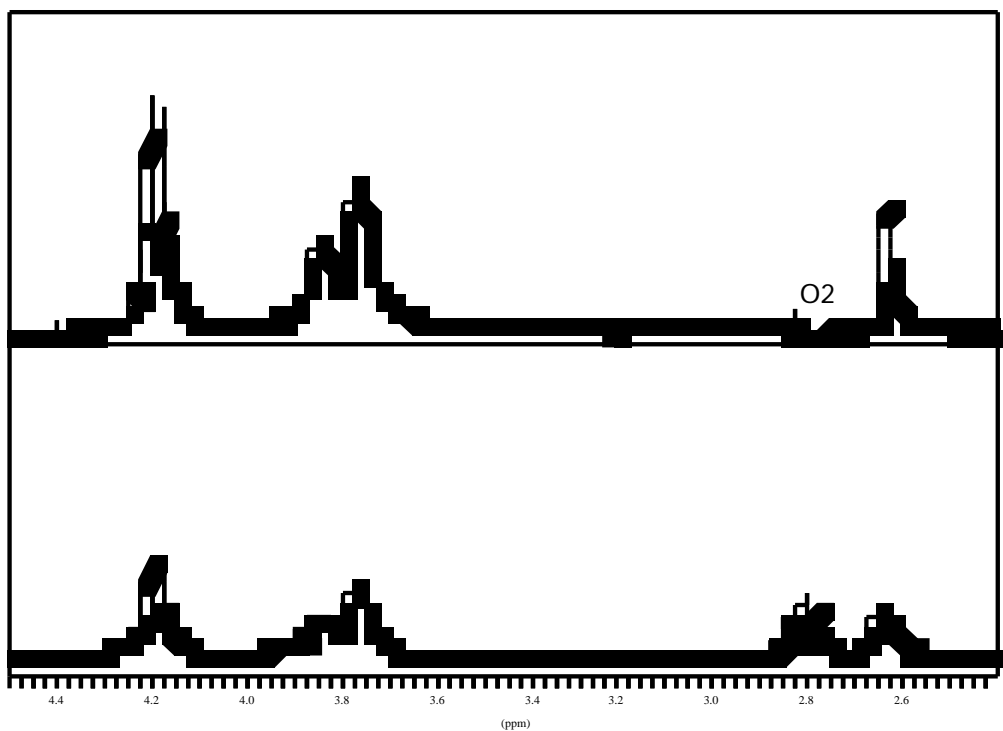


Figura 7.5: Irradiació del senyal de  $H^2$  (dalt) comparat amb l'espectre sense irradiar (baix).

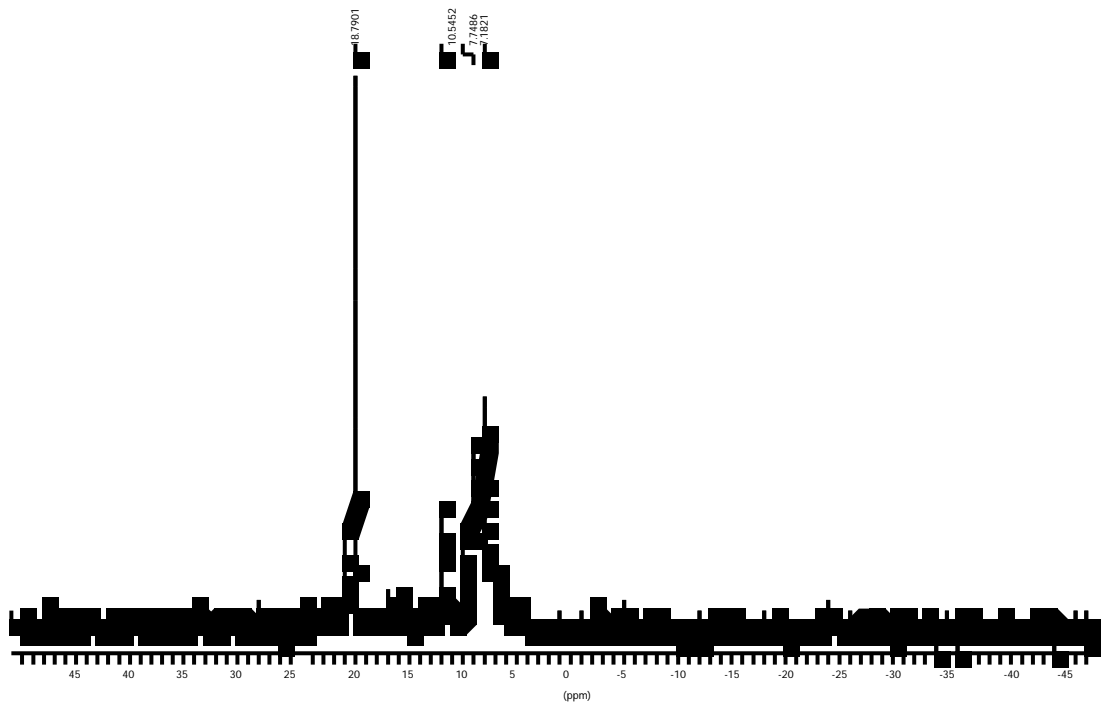


Figura 7.6: Espectre  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) dels productes de síntesi de la reacció [4] a  $40^\circ\text{C}$ .

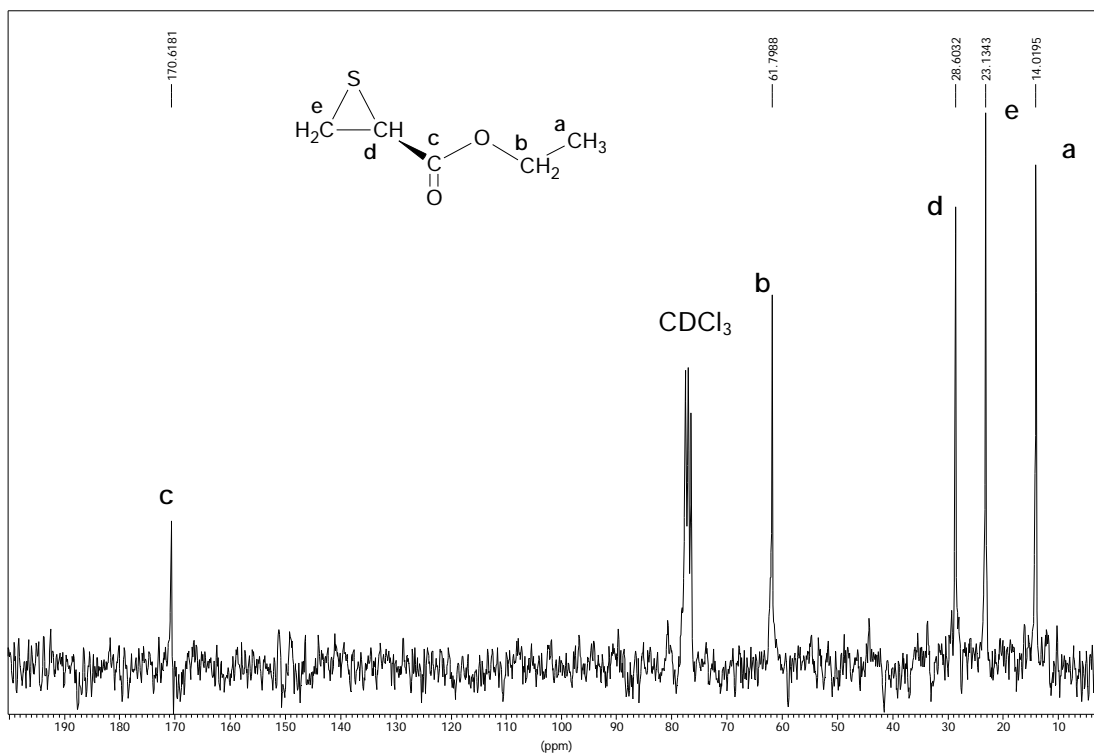


Figura 7.7: Espectre  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del tiancarboxilat d'etil.



# Alt. TAULES D'ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

## Dades cristal·logràfiques del complex 1.

### Taula 7.1.a:

Coordenades cristal·logràfiques dels àtoms de l'estructura de 1; 55 àtoms, incloent hidrògens orgànics en posicions calculades i la molècula d'acetona.

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Pd	0.07865(7)	0.30672(7)	0.09862(5)
Cl	0.24765(26)	0.47056(24)	0.06121(16)
S	-0.09927(26)	0.15006(28)	0.11950(17)
C1	-0.24175(121)	0.11953(171)	-0.00283(82)
H1A	-0.30624(121)	0.02320(171)	-0.02111(82)
H1B	-0.30413(121)	0.18989(171)	0.00279(82)
C2	-0.18981(136)	0.12912(124)	-0.08237(74)
H2A	-0.27267(136)	0.13661(124)	-0.13893(74)
H2B	-0.15820(136)	0.04016(124)	-0.10440(74)
N	-0.06374(83)	0.25392(92)	-0.05394(53)
P	0.23538(21)	0.36480(20)	0.26064(14)
C11	0.30378(51)	0.56164(38)	0.30898(38)

C12	0.19542(44)	0.64519(52)	0.29698(42)
H12	0.09318(43)	0.59972(72)	0.26738(62)
<b>Àtom</b>	<b>X/a</b>	<b>Y/b</b>	<b>Z/c</b>
C13	0.23986(63)	0.79671(51)	0.32923(43)
H13	0.16736(80)	0.85261(68)	0.32120(63)
C14	0.39266(71)	0.86468(38)	0.37348(44)
H14	0.42240(95)	0.96605(38)	0.39505(64)
C15	0.50102(50)	0.78113(54)	0.38548(43)
H15	0.60326(54)	0.82660(74)	0.41508(63)
C16	0.45658(47)	0.62961(52)	0.35323(38)
H16	0.52908(58)	0.57371(70)	0.36126(57)
C21	0.16657(59)	0.31304(49)	0.35499(33)
C22	0.11334(67)	0.16583(44)	0.34262(35)
H22	0.11073(102)	0.09602(56)	0.28624(46)
C23	0.06401(67)	0.12297(48)	0.41454(46)
H23	0.02839(98)	0.02448(53)	0.40626(64)
C24	0.06791(70)	0.22732(71)	0.49882(41)
H24	0.03490(100)	0.19864(95)	0.54693(54)
C25	0.12114(73)	0.37453(62)	0.51119(35)
H25	0.12375(109)	0.44434(80)	0.56758(45)
C26	0.17048(64)	0.41739(41)	0.43928(39)
H26	0.20609(94)	0.51588(41)	0.44755(56)
C31	0.40279(37)	0.28856(44)	0.27613(34)
C32	0.44644(39)	0.24870(40)	0.19322(27)
H32	0.38773(48)	0.25640(51)	0.13079(29)
C33	0.57785(51)	0.19735(33)	0.20361(34)
H33	0.60706(71)	0.17069(38)	0.14814(42)
C34	0.66560(44)	0.18586(42)	0.29692(43)
H34	0.75352(52)	0.15150(53)	0.30387(59)
C35	0.62194(47)	0.22571(46)	0.37983(33)
H35	0.68065(58)	0.21802(60)	0.44226(39)
C36	0.49054(52)	0.27706(43)	0.36944(30)
H36	0.46133(72)	0.30373(52)	0.42491(36)
O1	0.88339(61)	0.77241(52)	0.23234(49)

C3	0.63932(71)	0.78271(56)	0.13049(50)
H3A	0.68755(81)	0.88262(56)	0.14242(57)
Àtom	X/a	Y/b	Z/c
H3B	0.55529(71)	0.77937(57)	0.15332(56)
H3C	0.60383(76)	0.73394(67)	0.05955(47)
C4	0.75102(58)	0.70785(45)	0.18717(40)
C5	0.70104(48)	0.55259(42)	0.17971(32)
H5A	0.78379(43)	0.51991(45)	0.21954(39)
H5B	0.66767(62)	0.49568(49)	0.11048(32)
H5C	0.61913(43)	0.54111(38)	0.20426(29)

**Taula 7.1.b:**

Paràmetres de desplaçament tèrmic U per l'estructura de 1. Tots els àtoms pesants han estat refinats anisotròpicament. Els valors són llistats segons l'expressió:

$$U(I,J) \times 10^4 \exp(-2^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{12}hk(a^*)(b^*) + \dots))$$

Àtom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	403(3)	460(4)	409(3)	118(2)	116(2)	93(2)
Cl	689(14)	676(14)	616(13)	297(11)	236(11)	60(11)
S	504(13)	773(16)	568(14)	193(12)	204(11)	-14(12)
C1	620(68)	1904(141)	667(71)	120(77)	11(56)	-524(77)
H1A	1494(0)					
H1B	1494(0)					
C2	1107(93)	883(79)	602(65)	270(57)	54(61)	-3(69)
H2A	1129(0)					
H2B	1129(0)					
N	547(45)	892(58)	459(41)	176(40)	57(34)	-16(40)
P	400(10)	377(10)	419(11)	122(8)	157(8)	95(8)
C11	501(43)	456(41)	368(36)	170(32)	153(33)	91(35)
C12	739(55)	398(44)	585(49)	138(37)	242(43)	162(40)
H12	683(0)					
C13	1047(80)	523(52)	636(57)	219(44)	265(54)	271(54)
H13	870(0)					
C14	1078(82)	336(45)	735(64)	89(42)	167(58)	19(50)
H14	937(0)					

APENDIX II

C15	623(58)	636(60)	591(58)	2(47)	49(48)	-121(48)
H15	858(0)					
<b>Àtom</b>	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
C16	476(44)	432(43)	518(46)	119(36)	111(35)	-31(34)
H16	610(0)					
C21	427(40)	468(42)	498(44)	267(36)	224(35)	192(34)
C22	786(60)	426(45)	680(55)	226(41)	322(47)	143(43)
H22	724(0)					
C23	783(63)	680(58)	822(67)	503(54)	353(53)	205(50)
H23	830(0)					
C24	702(63)	943(76)	869(71)	502(61)	433(54)	237(55)
H24	903(0)					
C25	1002(77)	933(76)	740(63)	351(56)	590(59)	411(63)
H25	939(0)					
C26	662(52)	418(41)	526(45)	139(35)	266(40)	111(37)
H26	626(0)					
C31	333(37)	457(41)	499(42)	210(34)	147(32)	102(31)
C32	580(53)	640(55)	543(49)	170(43)	241(43)	211(46)
H32	683(0)					
C33	560(54)	843(67)	896(71)	255(54)	383(52)	265(49)
H33	868(0)					
C34	538(51)	643(57)	837(66)	137(50)	194(49)	178(44)
H34	831(0)					
C35	592(53)	586(57)	642(57)	56(44)	9(44)	120(44)
H35	817(0)					
C36	572(54)	748(59)	446(46)	290(44)	229(41)	283(51)
H36	651(0)					
O1	865(60)	1071(68)	1818(101)	217(65)	-258(63)	-78(52)
C3	956(90)	1137(103)	1473(127)	376(93)	169(87)	356(81)
H3A	1861(0)					
H3B	1861(0)					
H3C	1861(0)					
C4	725(68)	808(73)	857(72)	96(57)	165(57)	70(58)
C5	1019(90)	1079(96)	1228(102)	671(84)	499(80)	121(74)

H5A	1557(0)					
H5B	1557(0)					
Àtom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
H5C	1557(0)					

Taula 7.1.c:

Distàncies d'enllaç (en Angstrom). Correccions segons:

Busing &amp; Levy, Acta Cryst.(1964).17,142.

Distància	uncorrected distance	lower bound	Upper bound	Riding motion	non-correlated motion
Pd-Cl	2.3700(31)	2.3718	2.4656	2.3831	2.4187
Pd-S	2.2524(32)	2.2541	2.3519	2.2654	2.3030
Pd-N	2.1074(68)	2.1100	2.2256	2.1248	2.1678
Pd-P	2.2519(25)	2.2520	2.3257	2.2551	2.2889
S-C1	1.7994(105)	1.8098	2.0332	1.8487	1.9215
C1-H1A	0.9700(202)				
C1-H1B	0.9700(217)				
C1-C2	1.4099(189)	1.4139	1.7419	1.4462	1.5779
C2-H2A	0.9700(152)				
C2-H2B	0.9700(179)				
C2-N	1.4602(137)	1.4616	1.6933	1.4782	1.5775
P-C11	1.8157(40)	1.8157	1.9064	1.8170	1.8610
P-C21	1.8277(62)	1.8278	1.9204	1.8310	1.8741
P-C31	1.8234(47)	1.8235	1.9161	1.8262	1.8698
C11-C12	1.3900(68)	1.3911	1.5295	1.4026	1.4603
C11-C16	1.3900(59)	1.3908	1.5281	1.4007	1.4594
C12-H12	0.9300(54)				
C12-C13	1.3900(66)	1.3907	1.6001	1.4019	1.4954
C13-H13	0.9300(96)				
C13-C14	1.3900(79)	1.3905	1.5740	1.3996	1.4822
C14-H14	0.9300(49)				
C14-C15	1.3900(80)	1.3903	1.5752	1.3976	1.4828
C15-H15	0.9300(63)				

APÈNDIX II

C15-C16	1.3900(68)	1.3913	1.5795	1.4057	1.4854
C16-H16	0.9300(82)				
<b>Distància</b>	<b>uncorrected distance</b>	<b>lower bound</b>	<b>Upper bound</b>	<b>Riding motion</b>	<b>non-correlated motion</b>
C21-C22	1.3900(64)	1.3928	1.5469	1.4109	1.4699
C21-C26	1.3901(69)	1.3915	1.5203	1.4037	1.4559
C22-H22	0.9299(81)				
C22-C23	1.3901(95)	1.3907	1.5955	1.4017	1.4931
C23-H23	0.9300(72)				
C23-C24	1.3900(84)	1.3902	1.5601	1.3954	1.4751
C24-H24	0.9300(120)				
C24-C25	1.3900(89)	1.3900	1.5945	1.3911	1.4923
C25-H25	0.9300(90)				
C25-C26	1.3900(91)	1.3936	1.6001	1.4175	1.4969
C26-H26	0.9300(60)				
C31-C32	1.3899(66)	1.3919	1.5304	1.4064	1.4612
C31-C36	1.3901(61)	1.3915	1.5383	1.4046	1.4649
C32-H32	0.9301(55)				
C32-C33	1.3900(63)	1.3916	1.5972	1.4079	1.4944
C33-H33	0.9300(88)				
C33-C34	1.3900(70)	1.3900	1.5767	1.3902	1.4834
C34-H34	0.9300(69)				
C34-C35	1.3900(81)	1.3901	1.5644	1.3936	1.4772
C35-H35	0.9300(70)				
C35-C36	1.3899(70)	1.3904	1.5740	1.3988	1.4822
C36-H36	0.9300(81)				
O1-C4	1.2234(68)	1.2368	1.6798	1.3018	1.4583
C3-H3A	0.9601(78)				
C3-H3B	0.9600(113)				
C3-H3C	0.9600(87)				
C3-C4	1.5041(83)	1.5094	1.8009	1.5438	1.6551
C4-C5	1.4747(61)	1.4760	1.7452	1.4936	1.6106
C5-H5A	0.9600(62)				
C5-H5B	0.9600(58)				

C5-H5C 0.9600(70)

Nombre de distàncies d'enllaç: 56

**Taula 7.1.d:**

Angles entre àtoms (en graus). Errors (e.s.d.) segons Cruickshank, Internat. Tables, II, 1959, p.331.

Àtoms	Angle (°)	e.s.d.
N-Pd-P	178.68	0.20
S-Pd-P	94.14	0.09
S-Pd-N	87.08	0.25
Cl-Pd-P	91.36	0.08
Cl-Pd-N	87.43	0.24
Cl-Pd-S	174.34	0.11
Pd-S-C1	96.66	0.46
S-C1-C2	116.58	0.80
S-C1-H1B	108.15	1.15
S-C1-H1A	108.16	1.11
H1B-C1-C2	108.14	1.30
H1A-C1-C2	108.15	1.42
H1A-C1-H1B	107.32	1.99
C1-C2-N	112.99	1.06
C1-C2-H2B	108.98	1.26
C1-C2-H2A	108.99	1.13
H2B-C2-N	108.98	1.24
H2A-C2-N	108.98	1.22
H2A-C2-H2B	107.78	1.56
Pd-N-C2	113.01	0.59
Pd-P-C31	113.03	0.17
Pd-P-C21	119.92	0.17
Pd-P-C11	109.47	0.18
C21-P-C31	102.66	0.25
C11-P-C31	106.24	0.23
C11-P-C21	104.39	0.24
P-C11-C16	123.08	0.36

P-C11-C12	116.88	0.34
Atoms	Angle (°)	e.s.d.
C12-C11-C16	120.00	0.47
C11-C12-C13	120.00	0.47
C11-C12-H12	120.00	0.59
H12-C12-C13	119.99	0.68
C12-C13-C14	120.00	0.48
C12-C13-H13	120.00	0.68
H13-C13-C14	120.00	0.81
C13-C14-C15	120.00	0.59
C13-C14-H14	120.00	0.62
H14-C14-C15	120.00	0.55
C14-C15-C16	120.00	0.48
C14-C15-H15	120.00	0.68
H15-C15-C16	119.99	0.70
C11-C16-C15	120.00	0.46
C15-C16-H16	120.00	0.67
C11-C16-H16	120.00	0.63
P-C21-C26	121.25	0.38
P-C21-C22	118.72	0.38
C22-C21-C26	120.00	0.43
C21-C22-C23	120.00	0.45
C21-C22-H22	120.00	0.57
H22-C22-C23	120.00	0.66
C22-C23-C24	120.00	0.55
C22-C23-H23	120.00	0.66
H23-C23-C24	120.00	0.68
C23-C24-C25	120.00	0.55
C23-C24-H24	120.00	0.74
H24-C24-C25	120.00	0.87
C24-C25-C26	120.00	0.54
C24-C25-H25	120.00	0.73
H25-C25-C26	120.00	0.65
C21-C26-C25	120.00	0.48



C25-C26-H26	120.00	0.59
<b>Àtoms</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>e.s.d.</b>
C21-C26-H26	120.00	0.56
P-C31-C36	121.44	0.34
P-C31-C32	118.47	0.32
C32-C31-C36	120.00	0.39
C31-C32-C33	120.00	0.39
C31-C32-H32	120.00	0.45
H32-C32-C33	120.00	0.49
C32-C33-C34	119.99	0.41
C32-C33-H33	120.00	0.62
H33-C33-C34	120.00	0.57
C33-C34-C35	120.00	0.48
C33-C34-H34	119.99	0.63
H34-C34-C35	120.00	0.62
C34-C35-C36	120.00	0.44
C34-C35-H35	120.00	0.56
H35-C35-C36	120.00	0.58
C31-C36-C35	120.00	0.42
C35-C36-H36	120.01	0.64
C31-C36-H36	120.00	0.50
H3C-C3-C4	109.47	0.69
H3B-C3-C4	109.48	0.74
H3B-C3-H3C	109.47	0.91
H3A-C3-C4	109.47	0.63
H3A-C3-H3C	109.47	0.83
H3A-C3-H3B	109.47	0.86
O1-C4-C3	120.02	0.58
C3-C4-C5	118.82	0.42
O1-C4-C5	120.95	0.49
C4-C5-H5C	109.47	0.48
C4-C5-H5B	109.47	0.49
C4-C5-H5A	109.47	0.49
H5B-C5-H5C	109.47	0.59

H5A-C5-H5C	109.47	0.61
<b>Àtoms</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>e.s.d.</b>
H5A-C5-H5B	109.47	0.59

Nombre d'angles: 95

**Taula 7.1.e:**

Càlcul del pla promig (ajustat per mínims quadrats, ponderant) format pels àtoms indicats amb estrella (programa Parst95, segons Nardelli, Musatti, Domiano & Andreotti Ric.Sci.(1965),15(II-A),807)

Equació del pla:  $m_1 \cdot X + m_2 \cdot Y + m_3 \cdot Z = d$ .

Pla 1

$m_1 = 0.67239(0.00059)$

$m_2 = -0.70038(0.00057)$

$m_3 = -0.23951(0.00096)$

$D = -2.17621(0.00207)$

Àtom	d	s	d/s	(d/s)**2
Pd*	0.0063	0.0011	5.607	31.438
P*	0.0005	0.0022	0.242	0.059
S*	-0.0224	0.0028	-7.965	63.447
N*	0.0307	0.0087	3.537	12.510
Cl*	-0.0185	0.0026	-7.060	49.843
C1	-0.2743	0.0146	-18.825	354.386
C2	0.2677	0.0127	21.048	443.006
Sum((d/s)**2) for starred atoms				157.297

Chi-squared at 95% for 2 degrees of freedom: 5.99

The group of atoms deviates significantly from planarity

**Taula 7.1.f:**

Angles de torsió (en graus).

(right-hand rule, Klyne & Prelog.(1960). Experientia,16,521)

(e.s.d. following Stanford & Waser, Acta Cryst.(1972).A28,213).

Àtoms	Angle (°)	e.s.d.
N-Pd-P-C11	68.72	10.27

S-Pd-P-C11	-133.66	0.20
<b>Àtoms</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>e.s.d.</b>
Cl-Pd-P-C11	44.99	0.20
N-Pd-P-C21	-170.78	10.23
S-Pd-P-C21	-13.16	0.23
Cl-Pd-P-C21	165.50	0.22
N-Pd-P-C31	-49.49	10.28
S-Pd-P-C31	108.14	0.19
Cl-Pd-P-C31	-73.21	0.19
P-Pd-N-C2	147.02	9.92
S-Pd-N-C2	-10.64	0.67
Cl-Pd-N-C2	170.76	0.69
Cl-Pd-S-C1	5.53	1.20
N-Pd-S-C1	-8.72	0.50
P-Pd-S-C1	171.78	0.45
Pd-S-C1-H1A	152.57	1.26
Pd-S-C1-H1B	-91.50	1.30
Pd-S-C1-C2	30.53	1.04
S-C1-C2-H2A	-165.09	1.17
S-C1-C2-H2B	77.53	1.49
S-C1-C2-N	-43.78	1.36
H1B-C1-C2-H2A	-43.06	1.92
H1A-C1-C2-H2A	72.86	1.85
H1B-C1-C2-H2B	-160.43	1.60
H1A-C1-C2-H2B	-44.52	1.92
H1B-C1-C2-N	78.26	1.62
H1A-C1-C2-N	-165.83	1.34
C1-C2-N-Pd	32.82	1.19
H2B-C2-N-Pd	-88.49	1.26
H2A-C2-N-Pd	154.13	1.09
Pd-P-C31-C32	21.34	0.40
Pd-P-C31-C36	-162.05	0.33
Pd-P-C21-C22	60.43	0.48
Pd-P-C21-C26	-121.28	0.41

Àtoms	Angle (°)	e.s.d.
Pd-P-C11-C12	52.09	0.43
Pd-P-C11-C16	-125.75	0.40
C21-P-C31-C32	151.95	0.36
C11-P-C31-C32	-98.73	0.38
C21-P-C31-C36	-31.43	0.44
C11-P-C31-C36	77.88	0.42
C11-P-C21-C22	-176.57	0.42
C11-P-C21-C26	1.72	0.51
C21-P-C11-C16	104.69	0.45
C21-P-C11-C12	-77.47	0.44
C31-P-C11-C16	-3.40	0.49
C31-P-C11-C12	174.44	0.38
C31-P-C21-C26	112.43	0.45
C31-P-C21-C22	-65.86	0.46
P-C11-C16-H16	-2.22	0.90
P-C11-C16-C15	177.78	0.41
P-C11-C12-H12	2.09	0.88
P-C11-C12-C13	-177.92	0.42
C12-C11-C16-H16	180.00	0.70
C12-C11-C16-C15	0.00	0.76
C16-C11-C12-C13	0.00	0.77
C16-C11-C12-H12	-179.99	0.71
C11-C12-C13-H13	180.00	0.77
C11-C12-C13-C14	0.00	0.83
H12-C12-C13-H13	-0.01	1.19
H12-C12-C13-C14	179.99	0.74
C12-C13-C14-H14	179.99	0.79
C12-C13-C14-C15	0.00	0.86
H13-C13-C14-H14	-0.01	1.26
H13-C13-C14-C15	-180.00	0.79
C13-C14-C15-H15	179.99	0.76
C13-C14-C15-C16	0.00	0.85
H14-C14-C15-H15	0.00	1.22

H14-C14-C15-C16	-179.99	0.78
<b>Àtoms</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>e.s.d.</b>
C14-C15-C16-C11	0.00	0.80
H15-C15-C16-C11	-179.99	0.73
C14-C15-C16-H16	-180.00	0.72
H15-C15-C16-H16	0.01	1.15
P-C21-C26-H26	1.74	0.94
P-C21-C26-C25	-178.28	0.44
P-C21-C22-H22	-1.68	0.93
P-C21-C22-C23	178.31	0.43
C22-C21-C26-H26	-180.00	0.74
C22-C21-C26-C25	-0.01	0.81
C26-C21-C22-C23	0.00	0.80
C26-C21-C22-H22	-179.99	0.75
C21-C22-C23-H23	180.00	0.81
C21-C22-C23-C24	0.00	0.86
H22-C22-C23-H23	-0.01	1.24
H22-C22-C23-C24	180.00	0.78
C22-C23-C24-H24	180.00	0.88
C22-C23-C24-C25	0.00	0.93
H23-C23-C24-H24	0.00	1.36
H23-C23-C24-C25	-180.00	0.84
C23-C24-C25-H25	-180.00	0.85
C23-C24-C25-C26	0.00	0.94
H24-C24-C25-H25	0.00	1.38
H24-C24-C25-C26	180.00	0.88
C24-C25-C26-C21	0.01	0.87
H25-C25-C26-C21	-180.00	0.82
C24-C25-C26-H26	180.00	0.78
H25-C25-C26-H26	-0.01	1.25
P-C31-C36-H36	3.44	0.79
P-C31-C36-C35	-176.55	0.36
P-C31-C32-H32	-3.34	0.67
P-C31-C32-C33	176.65	0.33

C32-C31-C36-H36	-180.00	0.60
<b>Àtoms</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>e.s.d.</b>
C32-C31-C36-C35	0.00	0.67
C36-C31-C32-C33	-0.01	0.63
C36-C31-C32-H32	-180.00	0.53
C31-C32-C33-H33	-179.99	0.59
C31-C32-C33-C34	0.00	0.65
H32-C32-C33-H33	0.00	0.88
H32-C32-C33-C34	179.99	0.54
C32-C33-C34-H34	180.00	0.65
C32-C33-C34-C35	0.00	0.70
H33-C33-C34-H34	-0.01	1.01
H33-C33-C34-C35	180.00	0.61
C33-C34-C35-H35	180.00	0.61
C33-C34-C35-C36	0.00	0.72
H34-C34-C35-H35	0.00	1.02
H34-C34-C35-C36	-180.00	0.66
C34-C35-C36-C31	0.00	0.70
H35-C35-C36-C31	180.00	0.60
C34-C35-C36-H36	-179.99	0.62
H35-C35-C36-H36	0.00	0.97
H3C-C3-C4-O1	114.70	0.81
H3B-C3-C4-O1	-125.29	0.79
H3A-C3-C4-O1	-5.30	0.99
H3C-C3-C4-C5	-60.00	0.85
H3B-C3-C4-C5	60.00	0.85
H3A-C3-C4-C5	-180.00	0.68
C3-C4-C5-H5A	-180.00	0.56
O1-C4-C5-H5A	5.35	0.80
C3-C4-C5-H5B	60.00	0.71
O1-C4-C5-H5B	-114.65	0.69
C3-C4-C5-H5C	-60.00	0.68
O1-C4-C5-H5C	125.34	0.64

Nombre d'angles de torsió: 132

## Dades cristal·logràfiques del complex 2.

## Taula 7.2.a:

Coordenades cristal·logràfiques dels àtoms de l'estructura de 2; 53 àtoms, incloent hidrògens orgànics en posicions calculades.

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Pd	0.01320(5)	0.86839(4)	0.16986(1)
S	0.01309(23)	0.72773(14)	0.11000(5)
Cl	0.04692(23)	1.00247(8)	0.23513(6)
P	-0.13293(19)	1.01831(14)	0.12966(5)
C11	0.00563(44)	1.13478(36)	0.10167(13)
C12	-0.04560(45)	1.20108(42)	0.06206(14)
H12	-0.15240(0)	1.18670(0)	0.04974(0)
C13	0.06278(60)	1.28887(41)	0.04089(14)
H13	0.02850(0)	1.33322(0)	0.01439(0)
C14	0.22240(54)	1.31036(42)	0.05931(17)
H14	0.29492(0)	1.36910(0)	0.04514(0)
C15	0.27364(42)	1.24407(47)	0.09892(17)
H15	0.38043(0)	1.25845(0)	0.11124(0)
C16	0.16525(49)	1.15628(41)	0.12009(13)
H16	0.19953(0)	1.11192(0)	0.14659(0)
C21	-0.27148(43)	1.11428(35)	0.16699(14)
C22	-0.39099(51)	1.04920(30)	0.19351(15)
H22	-0.39276(0)	0.95919(0)	0.19388(0)
C23	-0.50786(47)	1.11866(44)	0.21950(13)
H23	-0.58781(0)	1.07511(0)	0.23724(0)
C24	-0.50522(54)	1.25319(44)	0.21895(14)
H24	-0.58341(0)	1.29966(0)	0.23634(0)
C25	-0.38571(62)	1.31827(29)	0.19243(17)
H25	-0.38395(0)	1.40829(0)	0.19207(0)
C26	-0.26884(49)	1.24882(35)	0.16645(15)
H26	-0.18889(0)	1.29236(0)	0.14870(0)
C31	-0.27066(42)	0.96438(37)	0.08247(11)

APENDIX II

C32	-0.44537(44)	0.96849(40)	0.08615(11)
Atom	X/a	Y/b	Z/c
H32	-0.49549(0)	1.00007(0)	0.11308(0)
C33	-0.54518(34)	0.92539(44)	0.04956(14)
H33	-0.66208(0)	0.92814(0)	0.05202(0)
C34	-0.47028(47)	0.87819(41)	0.00930(12)
H34	-0.53705(0)	0.84936(0)	-0.01517(0)
C35	-0.29556(49)	0.87408(40)	0.00562(10)
H35	-0.24545(0)	0.84249(0)	-0.02131(0)
C36	-0.19575(35)	0.91717(40)	0.04221(13)
H36	-0.07885(0)	0.91442(0)	0.03975(0)
C1	0.37967(78)	0.66149(59)	0.15545(23)
C2	0.21358(65)	0.61964(57)	0.17599(22)
H2	0.23439(0)	0.54434(0)	0.19590(0)
C3	0.08105(77)	0.58436(56)	0.14204(24)
H3A	-0.01448(0)	0.54679(0)	0.15821(0)
H3B	0.12465(0)	0.52030(0)	0.12051(0)
C4	0.59853(86)	0.60503(82)	0.10355(31)
H4A	0.60024(0)	0.68937(0)	0.08873(0)
H4B	0.68282(0)	0.60430(0)	0.12798(0)
C5	0.63533(98)	0.50400(81)	0.06944(30)
H5A	0.74422(0)	0.51935(0)	0.05593(0)
H5B	0.55104(0)	0.50524(0)	0.04549(0)
H5C	0.63490(0)	0.42107(0)	0.08450(0)
O1	0.45644(57)	0.75429(49)	0.16817(19)
O2	0.43126(53)	0.57952(44)	0.12315(19)
N	0.14951(64)	0.72618(46)	0.20569(17)
H0A	0.23762(0)	0.76409(0)	0.21996(0)
H0B	0.08286(0)	0.69215(0)	0.22787(0)



**Taula 7.2.b:**

Paràmetres de desplaçament tèrmic U per l'estructura de 2. Tots els àtoms pesants han estat refinats anisotròpicament. Els valors son llistats segons l'expressió:

$$U(I,J) \times 10^{4} \exp(2 \cdot \pi i \cdot (U_{11} \cdot h^{2} \cdot (a^{*})^{2} + \dots + 2 \cdot U_{12} \cdot h \cdot k \cdot (a^{*}) \cdot (b^{*}) + \dots))$$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	336(2)	327(2)	307(2)	-3(2)	-2(2)	8(2)
S	476(8)	435(7)	382(7)	-92(6)	-79(8)	59(8)
Cl	657(12)	621(10)	445(9)	-182(7)	-88(8)	174(9)
P	325(7)	329(7)	325(8)	-3(6)	-22(6)	-6(6)
C11	376(27)	389(27)	371(27)	-16(22)	52(26)	-1(39)
C12	499(41)	523(38)	556(41)	137(32)	-155(32)	-87(30)
H12	632(0)					
C13	855(58)	537(43)	549(45)	142(35)	-103(39)	-151(37)
H13	776(0)					
C14	635(50)	484(42)	904(62)	54(42)	180(45)	-151(36)
H14	809(0)					
C15	434(38)	580(45)	841(58)	162(42)	31(38)	-150(35)
H15	742(0)					
C16	455(35)	526(42)	568(45)	124(33)	-11(31)	-41(30)
H16	620(0)					
C21	379(27)	404(32)	338(30)	-69(30)	-86(26)	18(25)
C22	495(38)	503(39)	434(38)	-60(30)	61(30)	-72(29)
H22	573(0)					
C23	426(33)	938(51)	411(32)	-42(34)	18(31)	33(52)
H23	710(0)					
C24	590(43)	868(51)	464(37)	-175(34)	-46(41)	294(51)
H24	769(0)					
C25	789(52)	509(41)	546(45)	-37(34)	-8(40)	196(38)
H25	738(0)					
C26	557(35)	425(35)	458(38)	-31(33)	-34(36)	42(29)
H26	576(0)					
C31	343(30)	346(31)	369(32)	25(26)	-18(25)	-38(24)
C32	438(37)	506(37)	460(37)	-22(30)	-5(28)	-19(27)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
H32	562(0)					
C33	413(38)	683(44)	532(41)	-48(33)	-76(31)	-38(30)
H33	651(0)					
C34	620(41)	498(34)	440(33)	-37(29)	-218(31)	-41(37)
H34	623(0)					
C35	617(41)	458(36)	396(35)	-18(32)	-12(27)	39(35)
H35	588(0)					
C36	421(34)	486(36)	363(35)	1(27)	-38(25)	9(27)
H36	508(0)					
C1	377(30)	428(36)	478(40)	66(28)	-50(27)	11(26)
C2	382(28)	341(29)	478(36)	66(30)	-24(25)	7(25)
H2	480(0)					
C3	360(31)	348(30)	531(40)	-50(27)	67(27)	-51(23)
H3A	495(0)					
H3B	495(0)					
C4	397(36)	628(51)	860(61)	59(43)	178(36)	-39(34)
H4A	754(0)					
H4B	754(0)					
C5	530(43)	737(55)	824(60)	-68(46)	300(41)	2(41)
H5A	1046(0)					
H5B	1046(0)					
H5C	1046(0)					
O1	576(28)	616(28)	708(33)	-88(27)	75(28)	-232(24)
O2	334(23)	464(27)	735(35)	-41(23)	102(22)	-38(18)
N	460(28)	391(27)	288(27)	28(21)	30(21)	5(23)
H0A	456(0)					
H0B	456(0)					

Taula 7.2.c:

Distàncies d'enllaç (en Angstrom). Correccions segons:

Busing &amp; Levy, Acta Cryst.(1964).17,142.

	Uncorrected distance	Lower bound	Upper bound	Riding motion	non-correlated motion
Pd-S	2.2532(15)	2.2539	2.3252	2.2604	2.2895
Pd-Cl	2.3486(18)	2.3514	2.4325	2.3639	2.3919
Pd-P	2.2535(16)	2.2535	2.3116	2.2537	2.2826
Pd-N	2.0949(49)	2.0950	2.1622	2.0976	2.1286
S-C3	1.8258(63)	1.8258	1.9135	1.8281	1.8696
P-C11	1.8174(40)	1.8176	1.8953	1.8210	1.8564
P-C21	1.8284(40)	1.8285	1.9037	1.8314	1.8661
P-C31	1.8292(36)	1.8292	1.9055	1.8304	1.8674
C11-C12	1.3902(55)	1.3923	1.5259	1.4072	1.4591
C11-C16	1.3899(53)	1.3912	1.5187	1.4027	1.4549
C12-H12	0.9299(37)				
C12-C13	1.3899(60)	1.3906	1.5727	1.4009	1.4816
C13-H13	0.9300(41)				
C13-C14	1.3899(64)	1.3899	1.5699	1.3910	1.4799
C14-H14	0.9301(44)				
C14-C15	1.3902(67)	1.3902	1.5587	1.3911	1.4744
C15-H15	0.9299(37)				
C15-C16	1.3899(59)	1.3909	1.5797	1.4033	1.4853
C16-H16	0.9301(39)				
C21-C22	1.3900(54)	1.3915	1.5071	1.4036	1.4493
C21-C26	1.3900(51)	1.3910	1.5134	1.4008	1.4522
C22-H22	0.9300(31)				
C22-C23	1.3902(56)	1.3909	1.5518	1.4008	1.4713
C23-H23	0.9299(39)				
C23-C24	1.3899(64)	1.3904	1.5245	1.3974	1.4574
C24-H24	0.9301(43)				
C24-C25	1.3900(62)	1.3900	1.5354	1.3919	1.4627
C25-H25	0.9301(30)				
C25-C26	1.3900(60)	1.3911	1.5556	1.4037	1.4734

	Uncorrected distance	Lower bound	Upper bound	Riding motion	non-correlated motion
C26-H26	0.9300(40)				
C31-C32	1.3900(49)	1.3907	1.5097	1.3991	1.4502
C31-C36	1.3900(49)	1.3905	1.4985	1.3972	1.4445
C32-H32	0.9298(34)				
C32-C33	1.3902(50)	1.3907	1.5472	1.3993	1.4689
C33-H33	0.9300(28)				
C33-C34	1.3899(53)	1.3901	1.5332	1.3946	1.4617
C34-H34	0.9298(36)				
C34-C35	1.3900(54)	1.3901	1.5166	1.3918	1.4533
C35-H35	0.9298(33)				
C35-C36	1.3902(49)	1.3902	1.5272	1.3936	1.4587
C36-H36	0.9300(28)				
C1-C2	1.5068(83)	1.5068	1.6172	1.5087	1.5620
C1-O1	1.1931(79)	1.1970	1.3847	1.2206	1.2909
C1-O2	1.3220(81)	1.3227	1.4554	1.3317	1.3891
C2-H2	0.9800(60)				
C2-C3	1.4802(86)	1.4802	1.5853	1.4803	1.5327
C2-N	1.4830(77)	1.4830	1.5850	1.4836	1.5340
C3-H3A	0.9699(63)				
C3-H3B	0.9701(63)				
C4-H4A	0.9701(86)				
C4-H4B	0.9699(80)				
C4-C5	1.4619(121)	1.4627	1.6398	1.4731	1.5512
C4-O2	1.4651(85)	1.4658	1.6534	1.4768	1.5596
C5-H5A	0.9600(79)				
C5-H5B	0.9600(82)				
C5-H5C	0.9600(84)				
N-H0A	0.9000(50)				
N-H0B	0.9000(49)				

Nombre de distàncies: 58

Taula 7.2d:

Angles entre àtoms (en graus). Errors (e.s.d.) segons Cruickshank, Internat. Tables, II, 1959, p.331.

	Angle	e.s.d.
P-Pd-N	178.54	0.14
Cl-Pd-N	87.79	0.14
Cl-Pd-P	93.64	0.06
S-Pd-N	85.64	0.14
S-Pd-P	92.91	0.06
S-Pd-Cl	172.49	0.06
Pd-S-C3	97.88	0.21
Pd-P-C31	118.59	0.13
Pd-P-C21	112.34	0.13
Pd-P-C11	111.81	0.14
C21-P-C31	104.03	0.18
C11-P-C31	103.51	0.18
C11-P-C21	105.34	0.18
P-C11-C16	119.16	0.28
P-C11-C12	120.84	0.29
C12-C11-C16	119.99	0.34
C11-C12-C13	120.00	0.37
C11-C12-H12	119.99	0.37
H12-C12-C13	120.02	0.39
C12-C13-C14	120.01	0.41
C12-C13-H13	119.99	0.41
H13-C13-C14	120.00	0.44
C13-C14-C15	120.00	0.40
C13-C14-H14	120.00	0.43
H14-C14-C15	120.00	0.45
C14-C15-C16	119.99	0.42
C14-C15-H15	119.99	0.40
H15-C15-C16	120.02	0.36
C11-C16-C15	120.01	0.35

	Angle	e.s.d.
C15-C16-H16	119.99	0.41
C11-C16-H16	119.99	0.38
P-C21-C26	121.77	0.28
P-C21-C22	118.02	0.29
C22-C21-C26	120.00	0.33
C21-C22-C23	120.00	0.37
C21-C22-H22	120.01	0.33
H22-C22-C23	119.99	0.35
C22-C23-C24	119.99	0.38
C22-C23-H23	119.99	0.38
H23-C23-C24	120.01	0.43
C23-C24-C25	120.01	0.38
C23-C24-H24	119.99	0.44
H24-C24-C25	120.00	0.42
C24-C25-C26	120.00	0.43
C24-C25-H25	119.99	0.35
H25-C25-C26	120.00	0.33
C21-C26-C25	120.00	0.33
C25-C26-H26	120.00	0.41
C21-C26-H26	120.00	0.36
P-C31-C36	118.05	0.26
P-C31-C32	121.95	0.26
C32-C31-C36	120.00	0.30
C31-C32-C33	119.99	0.31
C31-C32-H32	120.01	0.34
H32-C32-C33	120.00	0.34
C32-C33-C34	120.01	0.35
C32-C33-H33	120.00	0.30
H33-C33-C34	120.00	0.31
C33-C34-C35	120.00	0.32
C33-C34-H34	120.00	0.36
H34-C34-C35	120.00	0.36
C34-C35-C36	119.99	0.33

	Angle	e.s.d.
C34-C35-H35	120.00	0.35
H35-C35-C36	120.00	0.31
C31-C36-C35	120.00	0.33
C35-C36-H36	120.00	0.31
C31-C36-H36	120.00	0.31
O1-C1-O2	124.91	0.60
C2-C1-O2	111.24	0.52
C2-C1-O1	123.79	0.56
C1-C2-N	108.21	0.46
C1-C2-C3	115.62	0.48
C1-C2-H2	108.05	0.52
C3-C2-N	108.64	0.49
H2-C2-N	108.06	0.50
H2-C2-C3	108.05	0.52
S-C3-C2	110.06	0.44
C2-C3-H3B	109.65	0.57
C2-C3-H3A	109.66	0.53
S-C3-H3B	109.64	0.44
S-C3-H3A	109.65	0.47
H3A-C3-H3B	108.15	0.62
C5-C4-O2	108.10	0.61
H4B-C4-O2	110.09	0.59
H4B-C4-C5	110.08	0.78
H4A-C4-O2	110.08	0.66
H4A-C4-C5	110.08	0.76
H4A-C4-H4B	108.41	0.80
C4-C5-H5C	109.47	0.76
C4-C5-H5B	109.47	0.76
C4-C5-H5A	109.47	0.73
H5B-C5-H5C	109.47	0.82
H5A-C5-H5C	109.47	0.80
H5A-C5-H5B	109.47	0.76
C1-O2-C4	115.81	0.53

	Angle	e.s.d.
Pd-N-C2	114.43	0.35
C2-N-H0B	108.65	0.47
C2-N-H0A	108.65	0.46
Pd-N-H0B	108.65	0.37
Pd-N-H0A	108.65	0.38
H0A-N-H0B	107.60	0.51

Nombre d'angles: 101.

Taula 7.2e:

Càlcul del pla promig (ajustat per mínims quadrats, ponderat) format per àtoms indicats amb estrella (programa Parst95, segons Nardelli, Musatti, Domiano & Andreotti Ric.Sci.(1965),15(II-A),807).

Equació del pla:  $m_1 \cdot X + m_2 \cdot Y + m_3 \cdot Z = d$

Plane 1

$m_1 = 0.85244(0.00034)$

$m_2 = 0.37830(0.00054)$

$m_3 = -0.36087(0.00057)$

$D = 1.73134(0.00570)$

Àtom	d	s	d/s	(d/s)**2
Pd*	-0.0120	0.0006	-21.190	449.032
S*	0.0005	0.0018	33.206	1102.640
N*	-0.0184	0.0050	-3.668	13.454
Cl*	0.0622	0.0019	33.398	1115.447
P*	0.0035	0.0015	2.265	5.130
C2	0.3066	0.0054	56.308	3170.619
C3	-0.3746	0.0062	-60.557	3667.153
Sum((d/s)**2) for starred atoms				2685.703

Chi-squared at 95% for 2 degrees of freedom: 5.99

The group of atoms deviates significantly from planarity



Taula 7.2f

Angles de torsió (en graus) (right-hand rule, Klyne & Prelog.(1960). *Experientia*,16,521)  
(e.s.d. following Stanford & Waser, *Acta Cryst.*(1972).A28,213)

	Angle	e.s.d.
P-Pd-N-H0A	126.95	5.37
Cl-Pd-N-H0A	-42.56	0.38
S-Pd-N-H0A	133.79	0.39
P-Pd-N-H0B	-116.26	5.43
Cl-Pd-N-H0B	74.23	0.38
S-Pd-N-H0B	-109.42	0.38
P-Pd-N-C2	5.34	5.84
Cl-Pd-N-C2	-164.17	0.37
S-Pd-N-C2	12.19	0.36
Cl-Pd-P-C11	82.02	0.15
S-Pd-P-C11	-94.31	0.15
Cl-Pd-P-C21	-36.17	0.15
S-Pd-P-C21	147.50	0.15
Cl-Pd-P-C31	-157.66	0.15
S-Pd-P-C31	26.01	0.15
Cl-Pd-S-C3	42.91	0.56
P-Pd-S-C3	-166.35	0.21
N-Pd-S-C3	13.82	0.25
N-Pd-P-C31	32.84	5.60
N-Pd-P-C21	154.33	5.56
N-Pd-P-C11	-87.47	5.58
Pd-S-C3-H3A	80.48	0.47
Pd-S-C3-H3B	-160.92	0.44
Pd-S-C3-C2	-40.23	0.43
Pd-P-C31-C32	108.88	0.29
Pd-P-C31-C36	-70.54	0.31
Pd-P-C21-C22	-57.22	0.33
Pd-P-C21-C26	128.08	0.30
Pd-P-C11-C12	154.42	0.28
Pd-P-C11-C16	-24.95	0.35

	Angle	e.s.d.
C21-P-C31-C32	-16.73	0.35
C11-P-C31-C32	-126.64	0.31
C21-P-C31-C36	163.85	0.29
C11-P-C31-C36	53.94	0.32
C11-P-C21-C22	-179.17	0.30
C11-P-C21-C26	6.12	0.37
C21-P-C11-C16	97.34	0.33
C21-P-C11-C12	-83.28	0.35
C31-P-C11-C16	-153.73	0.31
C31-P-C11-C12	25.64	0.36
C31-P-C21-C26	-102.43	0.34
C31-P-C21-C22	72.27	0.33
P-C11-C16-H16	-0.62	0.56
P-C11-C16-C15	179.39	0.32
P-C11-C12-H12	0.64	0.57
P-C11-C12-C13	-179.38	0.32
C12-C11-C16-H16	-180.00	0.38
C12-C11-C16-C15	0.01	0.59
C16-C11-C12-C13	-0.01	0.59
C16-C11-C12-H12	-179.99	0.38
C11-C12-C13-H13	180.00	0.40
C11-C12-C13-C14	0.02	0.63
H12-C12-C13-H13	-0.02	0.70
H12-C12-C13-C14	180.00	0.41
C12-C13-C14-H14	179.99	0.43
C12-C13-C14-C15	-0.02	0.66
H13-C13-C14-H14	0.01	0.75
H13-C13-C14-C15	180.00	0.43
C13-C14-C15-H15	180.00	0.43
C13-C14-C15-C16	0.02	0.66
H14-C14-C15-H15	-0.02	0.75
H14-C14-C15-C16	-179.99	0.43
C14-C15-C16-C11	-0.01	0.63

	Angle	e.s.d.
H15-C15-C16-C11	-179.99	0.41
C14-C15-C16-H16	179.99	0.41
H15-C15-C16-H16	0.02	0.71
P-C21-C26-H26	-5.38	0.58
P-C21-C26-C25	174.60	0.32
P-C21-C22-H22	5.21	0.55
P-C21-C22-C23	-174.81	0.30
C22-C21-C26-H26	-179.99	0.38
C22-C21-C26-C25	0.00	0.59
C26-C21-C22-C23	-0.01	0.58
C26-C21-C22-H22	-179.99	0.38
C21-C22-C23-H23	180.00	0.38
C21-C22-C23-C24	0.02	0.60
H22-C22-C23-H23	-0.03	0.66
H22-C22-C23-C24	180.00	0.39
C22-C23-C24-H24	-180.00	0.41
C22-C23-C24-C25	-0.02	0.63
H23-C23-C24-H24	0.03	0.70
H23-C23-C24-C25	-180.00	0.41
C23-C24-C25-H25	-179.99	0.42
C23-C24-C25-C26	0.01	0.64
H24-C24-C25-H25	-0.01	0.73
H24-C24-C25-C26	179.99	0.42
C24-C25-C26-C21	0.00	0.62
H25-C25-C26-C21	-180.00	0.40
C24-C25-C26-H26	179.99	0.41
H25-C25-C26-H26	-0.01	0.70
P-C31-C36-H36	-0.57	0.51
P-C31-C36-C35	179.44	0.28
P-C31-C32-H32	0.59	0.53
P-C31-C32-C33	-179.41	0.29
C32-C31-C36-H36	-180.00	0.35
C32-C31-C36-C35	0.01	0.54

	Angle	e.s.d.
C36-C31-C32-C33	-0.01	0.54
C36-C31-C32-H32	-180.00	0.35
C31-C32-C33-H33	-180.00	0.36
C31-C32-C33-C34	0.00	0.56
H32-C32-C33-H33	0.00	0.63
H32-C32-C33-C34	179.99	0.37
C32-C33-C34-H34	180.00	0.37
C32-C33-C34-C35	0.00	0.57
H33-C33-C34-H34	-0.01	0.65
H33-C33-C34-C35	180.00	0.37
C33-C34-C35-H35	179.99	0.37
C33-C34-C35-C36	0.01	0.56
H34-C34-C35-H35	-0.01	0.63
H34-C34-C35-C36	-179.99	0.37
C34-C35-C36-C31	-0.01	0.55
H35-C35-C36-C31	-179.99	0.35
C34-C35-C36-H36	180.00	0.36
H35-C35-C36-H36	0.02	0.61
O1-C1-O2-C4	2.36	0.95
C2-C1-O2-C4	-175.10	0.54
O1-C1-C2-N	12.08	0.83
O1-C1-C2-C3	134.15	0.66
O1-C1-C2-H2	-104.68	0.72
O2-C1-C2-N	-170.42	0.49
O2-C1-C2-C3	-48.36	0.72
O2-C1-C2-H2	72.81	0.66
C1-C2-C3-S	-67.73	0.60
C1-C2-N-Pd	85.19	0.48
C3-C2-N-Pd	-41.06	0.55
H2-C2-N-Pd	-158.05	0.38
H2-C2-C3-S	171.10	0.42
C1-C2-N-H0A	-36.41	0.63
C1-C2-N-H0B	-153.20	0.49

	Angle	e.s.d.
C1-C2-C3-H3A	171.57	0.53
C1-C2-C3-H3B	52.96	0.74
N-C2-C3-S	54.11	0.55
C3-C2-N-H0A	-162.66	0.49
H2-C2-N-H0A	80.35	0.61
C3-C2-N-H0B	80.55	0.59
H2-C2-N-H0B	-36.44	0.67
H2-C2-C3-H3A	50.41	0.72
H2-C2-C3-H3B	-68.21	0.70
N-C2-C3-H3B	174.79	0.50
N-C2-C3-H3A	-66.59	0.66
C5-C4-O2-C1	178.85	0.60
H4B-C4-O2-C1	58.58	0.86
H4A-C4-O2-C1	-60.88	0.86
H4B-C4-C5-H5A	-60.24	0.99
H4A-C4-C5-H5A	59.21	0.99
H4B-C4-C5-H5B	179.76	0.73
H4A-C4-C5-H5B	-60.79	0.99
H4B-C4-C5-H5C	59.76	0.99
H4A-C4-C5-H5C	179.21	0.73
O2-C4-C5-H5C	-60.52	0.88
O2-C4-C5-H5B	59.48	0.88
O2-C4-C5-H5A	179.48	0.65

Nombre d'angles de torsió: 152

# AIII. TAULES DE CATÀLISI

Taula 8.1: Hidrocarboxilació de 4-*tert*-butilestirè.

Entrada	Sis. Catalític	Precursor	Temp (°C)	Conv <sup>b</sup> . (%)	Regios <sup>c</sup> . (%)
37	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	80	90	89
38	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	100	86	85
39	A	1	60	18	>99
40	A	1	80	46	98
41	A	1	100	19	98
42	A	1	120	15	99
43	A	2	60	62	99
44	A	2	80	80	95
45	A	2	100	60	95
46	A	2	120	39	92

<sup>a</sup>Relació molar PPh<sub>3</sub> / metall. <sup>b</sup>Percentatge d'olefina convertida a àcid respecte la quantitat inicial. <sup>c</sup>Percentatge d'àcid 2-(4-*tert*-butilfenil)propioníc respecte a la quantitat total d'àcid format. En tots els casos la quimioselectivitat és >99%.

La relació molar PPh<sub>3</sub> / metall és igual a 1 en tots els casos. Quan s'utilitza el sistema A la fosfina està inclosa al complex.

Condicions de reacció: 2.0 mmol de 4-*tert*-butilestirè, 0.04 mmol de precursor, 2.5 mmol d'àcid oxàlic dihidratat, 10 mL de DME, P(CO)=30bar, t = 24 h.

Taula 8.2: Hidrocarboxilació d'estirè.

Entrada	Sis. Catalític	Precursor	Temp (°C)	Temps (h)	Conv <sup>a</sup> . (%)	Regios <sup>b</sup> .(%)
1	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	80	2	25	98
2	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	100	2	26	97
3	A	2	60	2	0.6	-
4	A	2	80	2	7	98
5	A	2	100	2	12	97
6	A	2	120	2	16	97
7	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	80	24	90	91
8	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	100	24	86	88
9	A	1	60	24	17	98
10	A	1	80	24	55	96
11	A	1	100	24	70	95
12	A	1	120	24	16	94
13	A	2	60	24	30	98
14	A	2	80	24	75	98
15	A	2	100	24	68	97
16	A	2	120	24	67	96
17	A	3	80	24	17	93
18	A	3	100	24	40	79

<sup>a</sup> Percentatge d'olefina convertida a àcid respecte la quantitat inicial. <sup>b</sup> Percentatge d'àcid 2-fenilpropanoic respecte a la quantitat total d'àcid format. En tots els casos la quimioselectivitat és >99%.

La relació molar PPh<sub>3</sub> / metall és igual a 1 en tots els casos. Quan s'utilitza el sistema A la fosfina està inclosa al complex.. El precursor 3 incorpora PPh<sub>2</sub>Me en comptes de PPh<sub>3</sub>.

Condicions de reacció: 2.0 mmol d'estirè, 0.04 mmol de precursor, 2.5 mmol d'àcid oxàlic dihidratat, 10 mL de DME, P(CO)=30bar.

Taula 8.3: Hidrocarboxilació d'acenaftilè.

Entrada	Sis.Cat.	Catalitzador	Fosfina	[PR <sub>3</sub> ]/[Pd] <sup>a</sup>	Temp (°C)	Àcid <sup>b</sup> (%)	Polim <sup>c</sup> (%)
47	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	1	80	60	11
48	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	1	100	45	18
49	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	1	80	41	30
50	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	1	100	35	20
51	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	2	80	81	15
52	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	2	100	76	14
53	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	2	80	56	25
54	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	2	100	41	42
55	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	3	80	60	27
56	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	3	100	66	25
57	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	3	80	65	17
58	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	3	100	37	49
59	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	4	80	35	40
60	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	4	100	42	47
61	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	4	80	26	20
62	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>p</i> -F) <sub>3</sub>	4	100	25	22
63	A	1	(PPh <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	(1) <sup>d</sup>	80	21	12
64	A	1	(PPh <sub>3</sub> )	(1)	100	41	22
65	A	2	(PPh <sub>3</sub> )	(1)	80	50	10
66	A	2	(PPh <sub>3</sub> )	(1)	100	32	15

<sup>a</sup>Relació molar PR<sub>3</sub> / metall. <sup>b</sup>Percentatge d'olefina convertida a àcid respecte la quantitat inicial. <sup>c</sup>Percentatge d'olefina convertida a polímer respecte a la quantitat inicial. <sup>d</sup>Fosfina inclosa al complex.

Condicions de reacció: 2.0 mmol d'acenaftilè, 0.04 mmol de precursor, 2.5 mmol d'àcid oxàlic dihidratat, 10 mL de DME, P(CO)=30bar, t = 24 h.



Taula 8.4: Hidrocarboxilació de *trans*-anetol amb els sistemes catalítics C i D.

Entrada	Sis. Cat.	Precursor	[PPh <sub>3</sub> ]/[Pd] <sup>a</sup>	Temp (°C)	Àcid <sup>b</sup> (%)	Regios <sup>c</sup> (%)	Isom <sup>d</sup> (%)
78	C	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	3	80	70	89	5
79	C	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	3	100	16	93	6
80	C	2	3+(1) <sup>f</sup>	80	90	98	2
81	C	2	3+(1)	100	4	-	4
82	D	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	3	80	98	95	0
83	D	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	1	80	83	94	0
84	D	2	(1)	80	85	>99	0

<sup>a</sup>Relació molar PPh<sub>3</sub> / metall. <sup>b</sup>Percentatge d'olefina convertida a àcid respecte la quantitat inicial. <sup>c</sup>Percentatge d'àcid 2-(4-metoxifenil)butíric respecte a la quantitat total d'àcid format. <sup>d</sup>Percentatge d'olefina isomeritzada respecte a la quantitat inicial. <sup>f</sup>Fosfina inclosa al complex.

Condicions de reacció: 2.0 mmol d'anetol, 0.04 mmol de precursor, (0.12 mmol de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O al sistema C), 0.72 mmol de HCl conc., 20 mmol d'H<sub>2</sub>O, 10 mL de DME, P(CO)=30bar, t = 24 h.

Taula 8.5: Hidrocarboxilació de 2-vinilnaftalè.

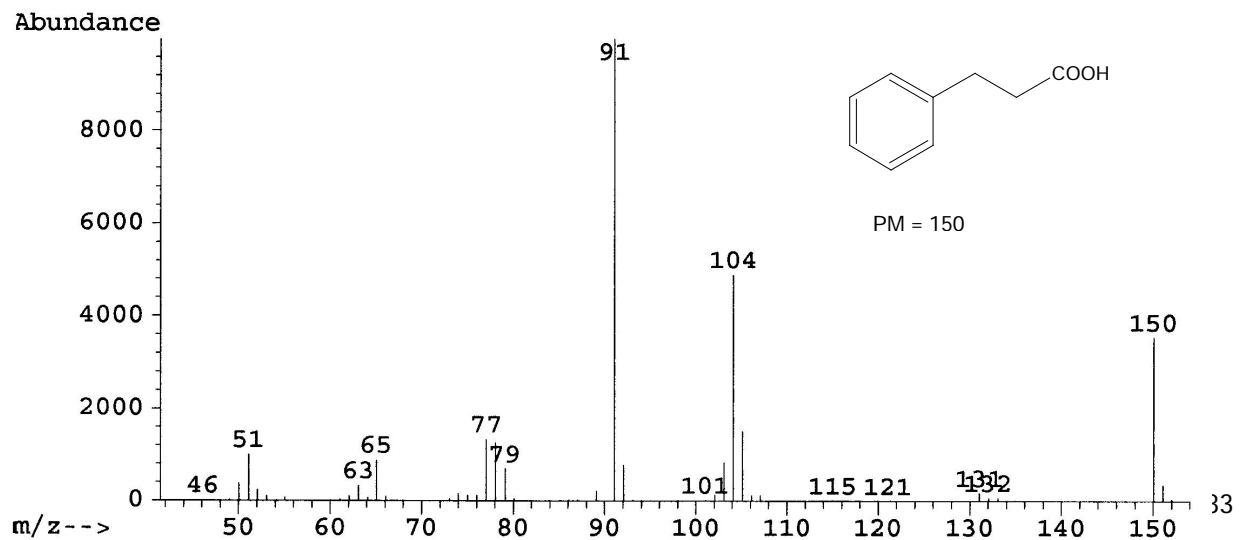
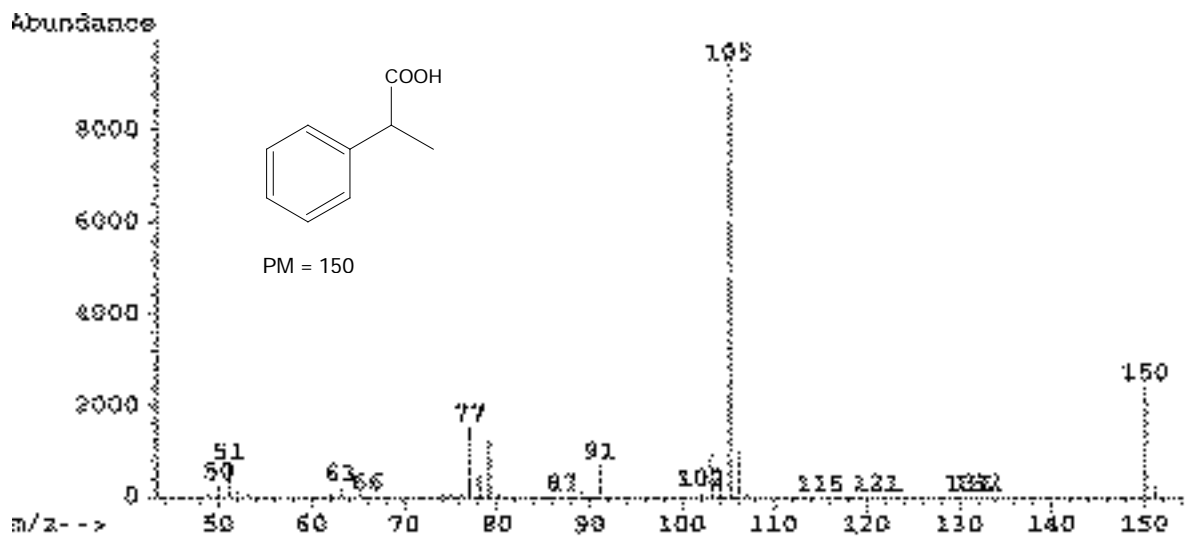
Entrada	Sis.Catalític	Precursor	Temp (°C)	Temps (h)	Conv <sup>a</sup> . (%)	Regios <sup>b</sup> .(%)
23	A	2	60	2	0.6	-
24	A	2	80	2	7	98
25	A	2	100	2	12	97
26	A	2	120	2	16	97
27	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	80	24	83	90
28	B	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	100	24	86	87
29	A	1	60	24	14	97
30	A	1	80	24	45	94
31	A	1	100	24	34	96
32	A	1	120	24	12	93
33	A	2	60	24	30	94
34	A	2	80	24	62	97
35	A	2	100	24	63	92
36	A	2	120	24	30	90

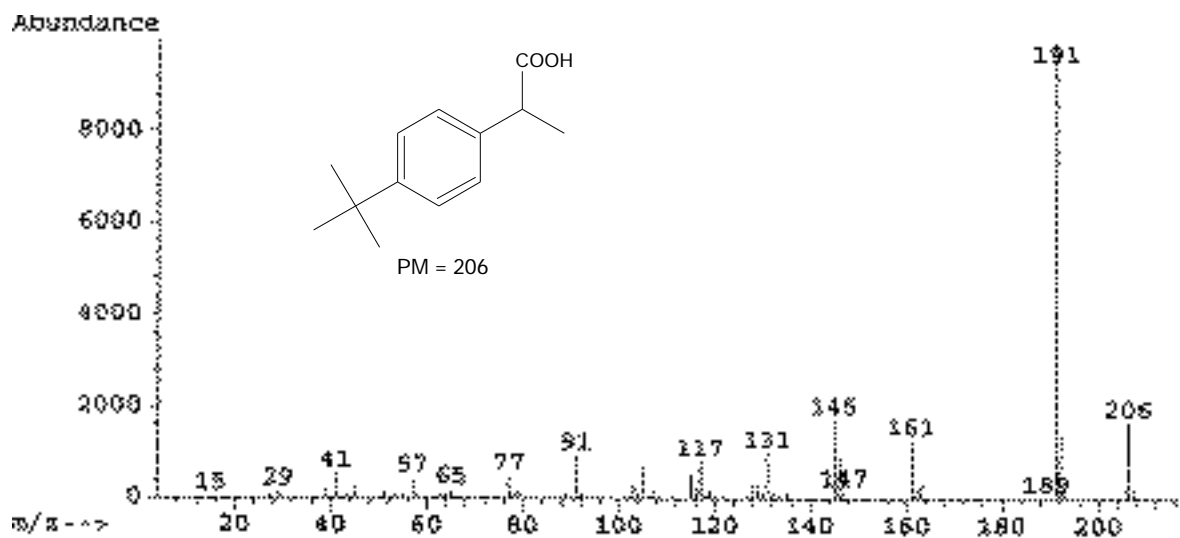
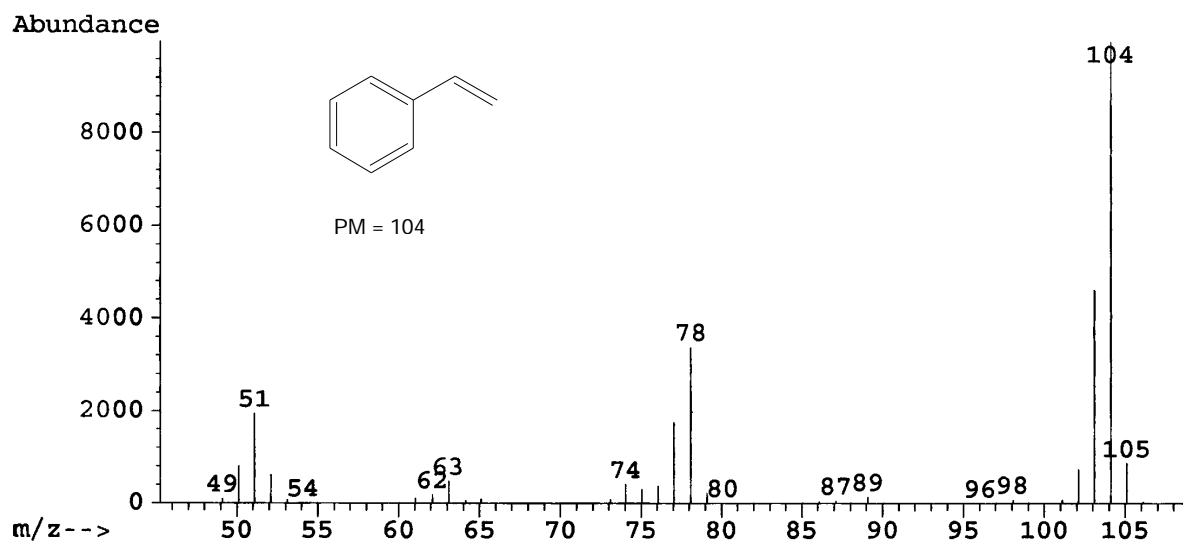
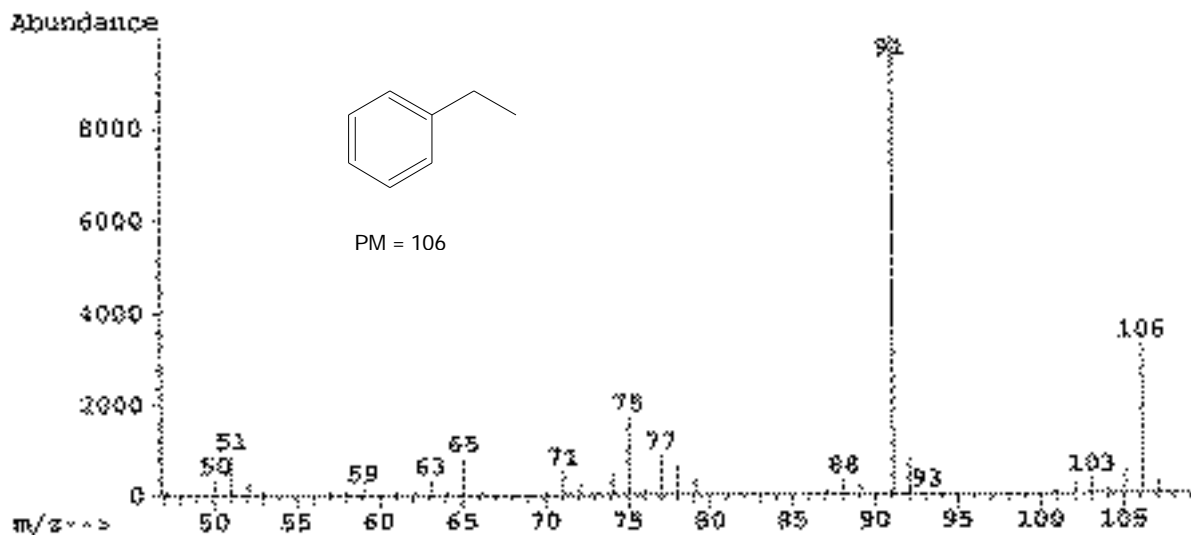
<sup>a</sup>Percentatge d'olefina convertida a àcid respecte la quantitat inicial. <sup>b</sup>Percentatge d'àcid 2-naftalen-2-il-propioníc respecte a la quantitat total d'àcid format. En tots els casos la quimioselectivitat és >99%. La relació molar PPh<sub>3</sub> / metall és igual a 1 en tots els casos. Quan s'utilitza el sistema A la fosfina està inclosa al complex.

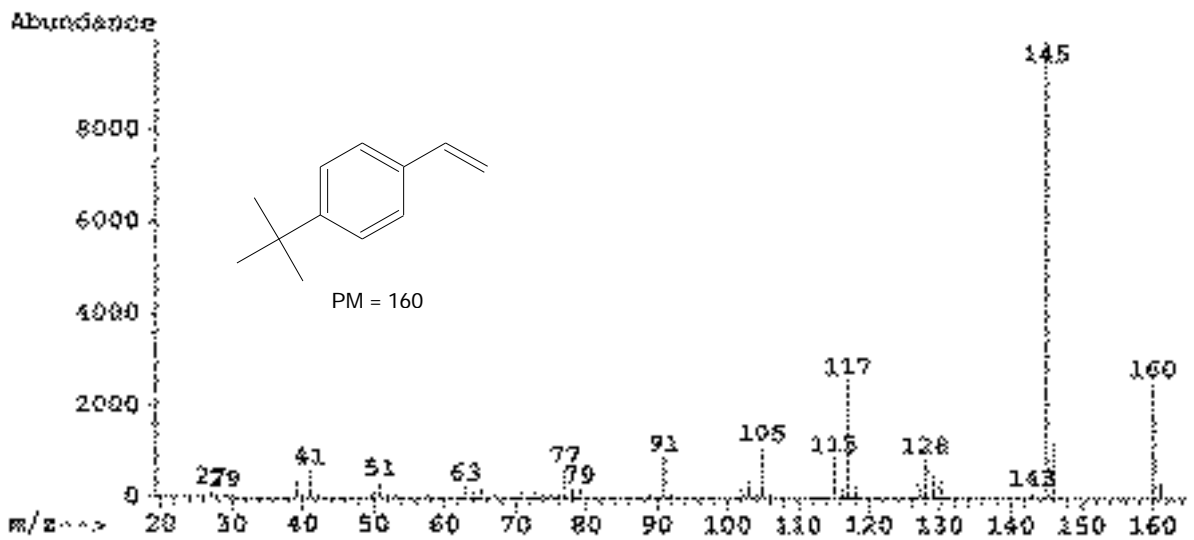
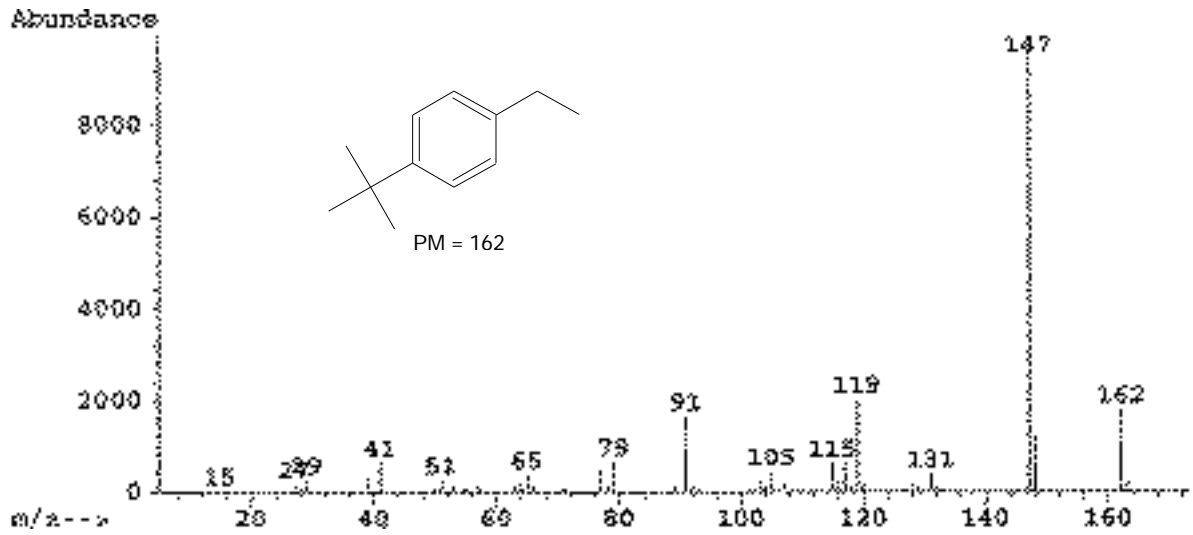
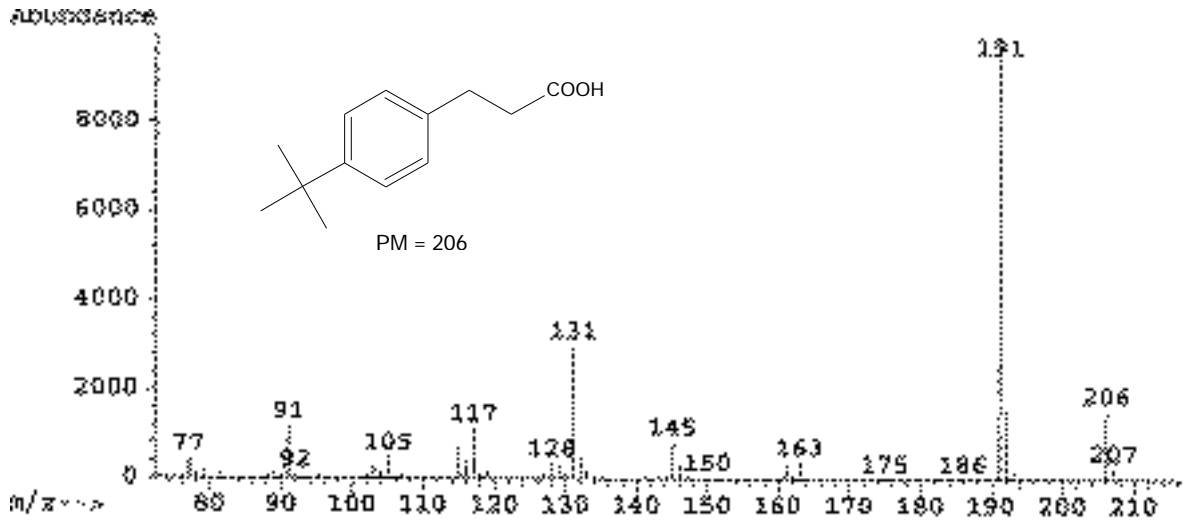
Condicions de reacció: 2.0 mmol de 2-vinilnaftalè, 0.04 mmol de precursor, 2.5 mmol d'àcid oxàlic dihidratat, 10 mL de DME, P(CO)=30bar.

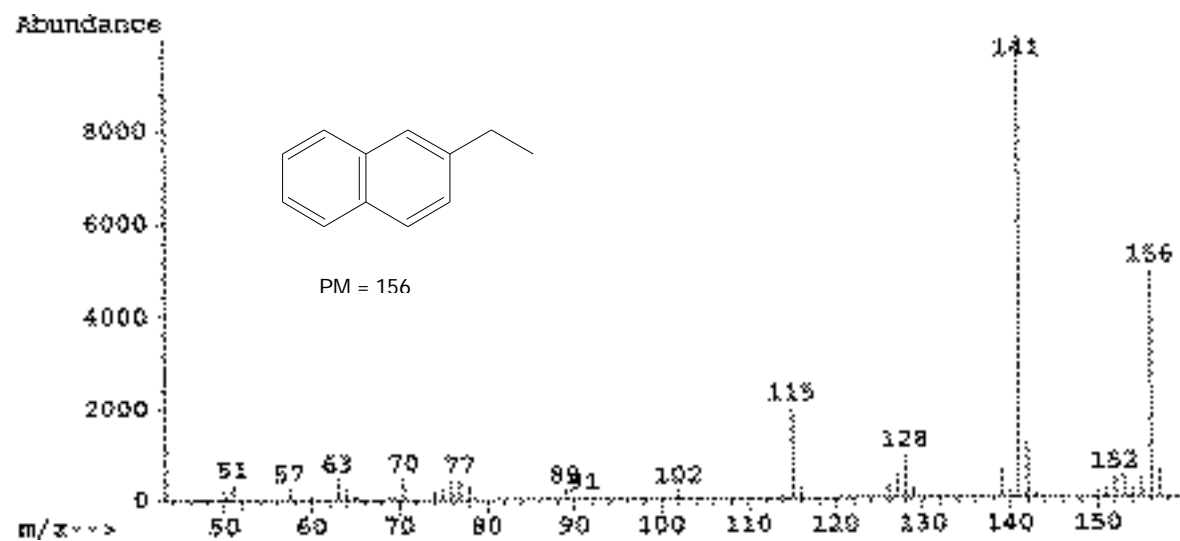
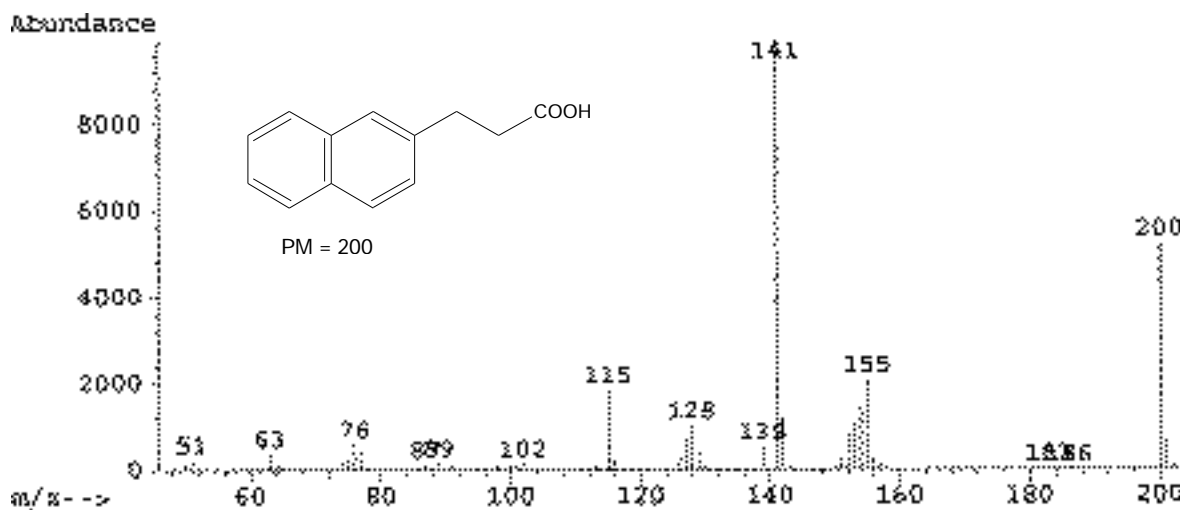
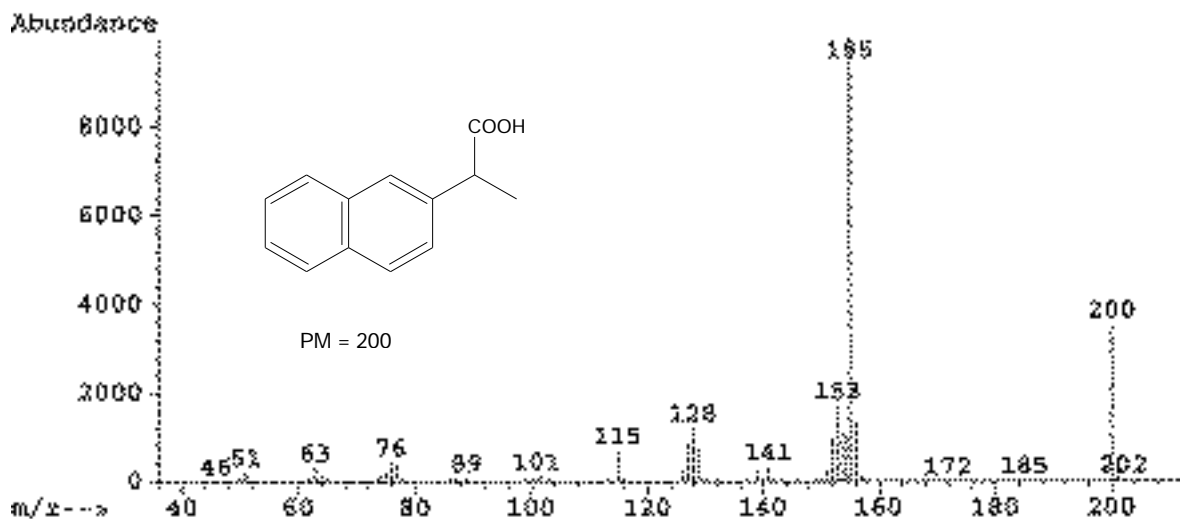
# AIV. ESPECTRES DE MASSES

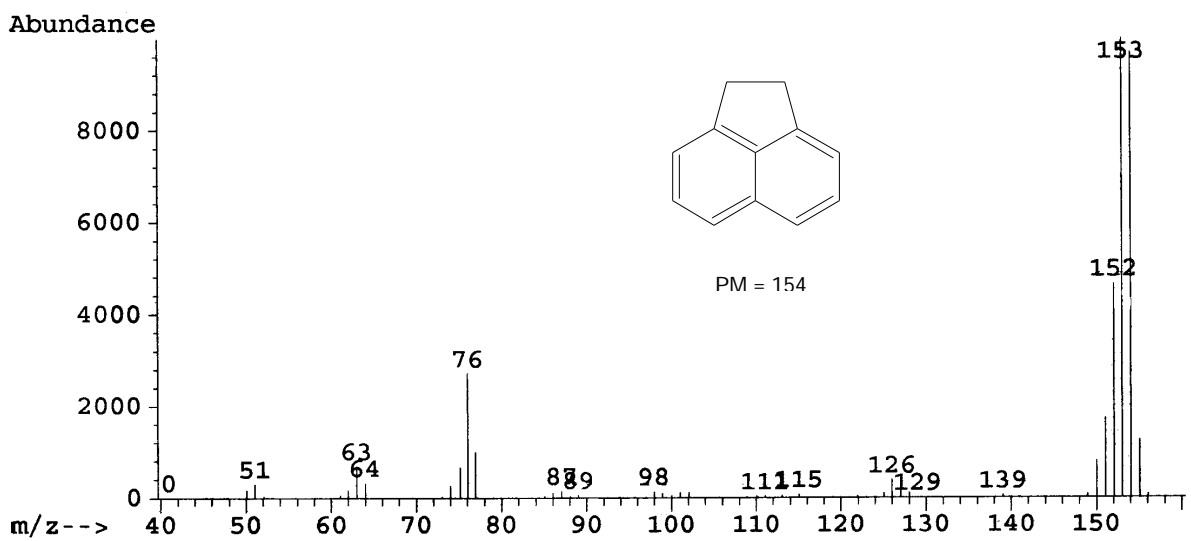
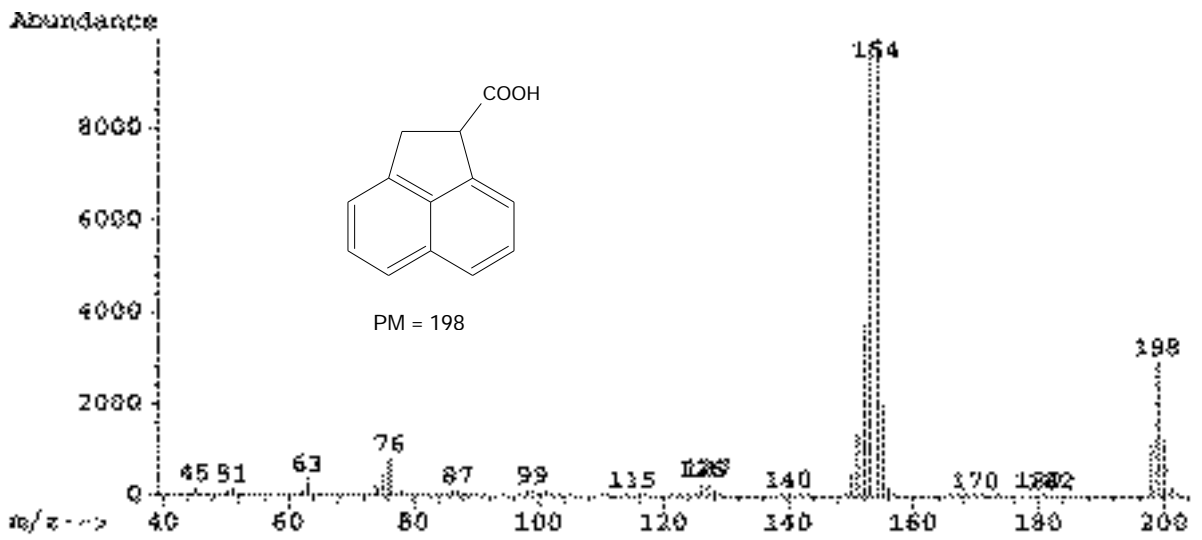
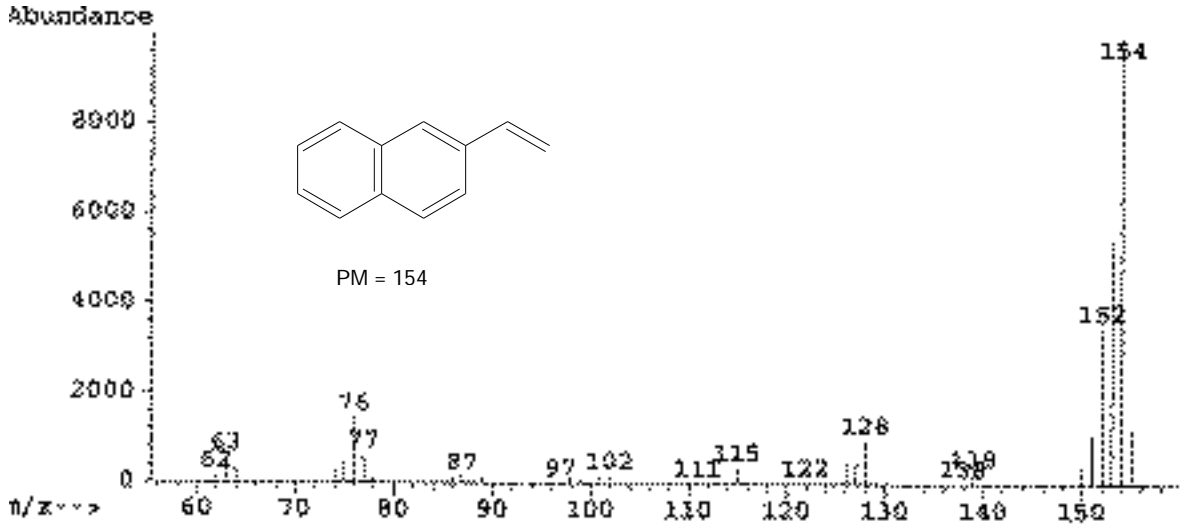
## Espectres de Masses.

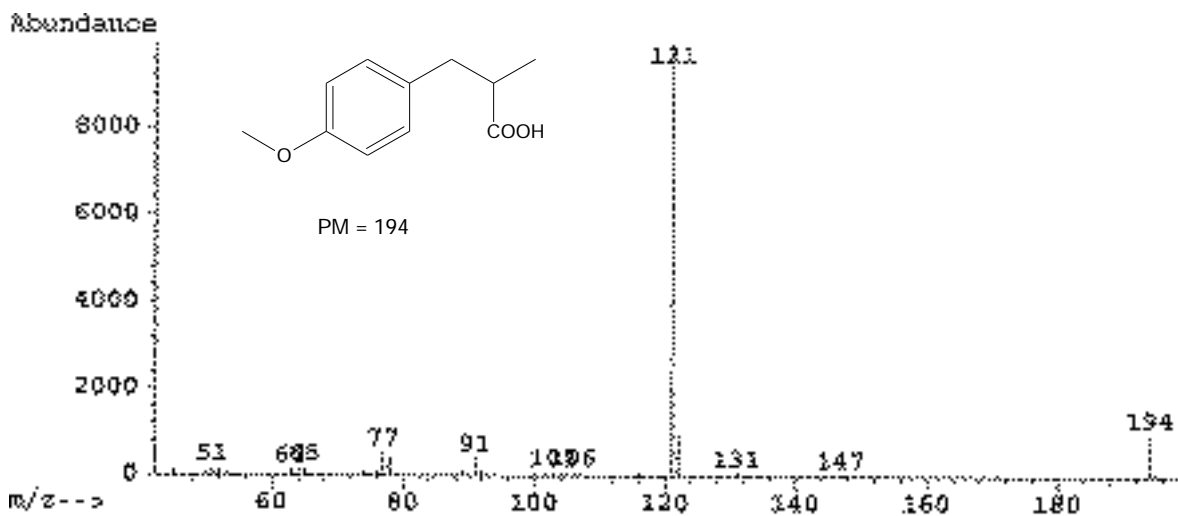
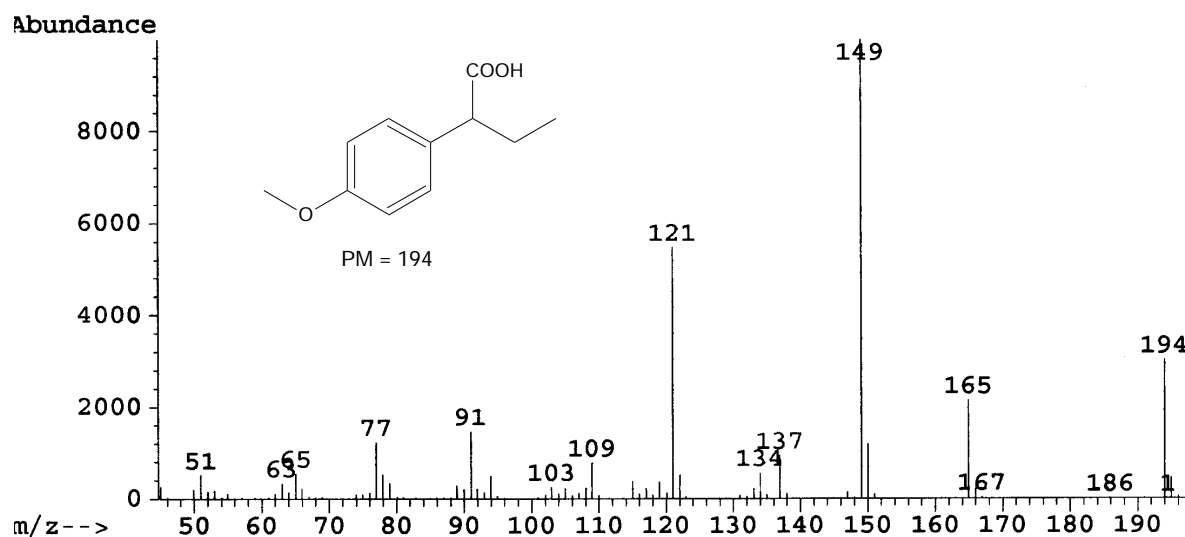
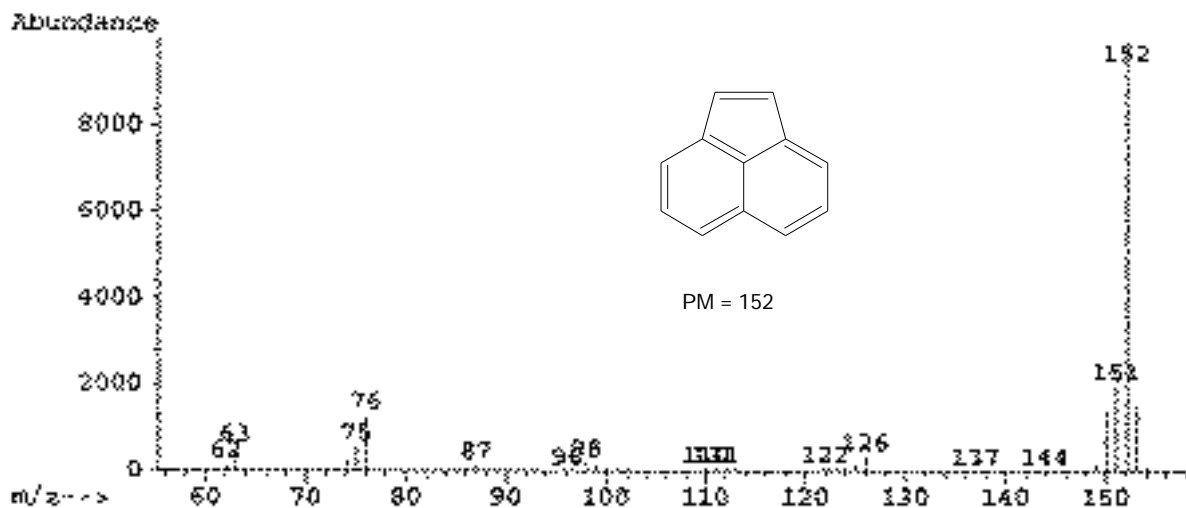


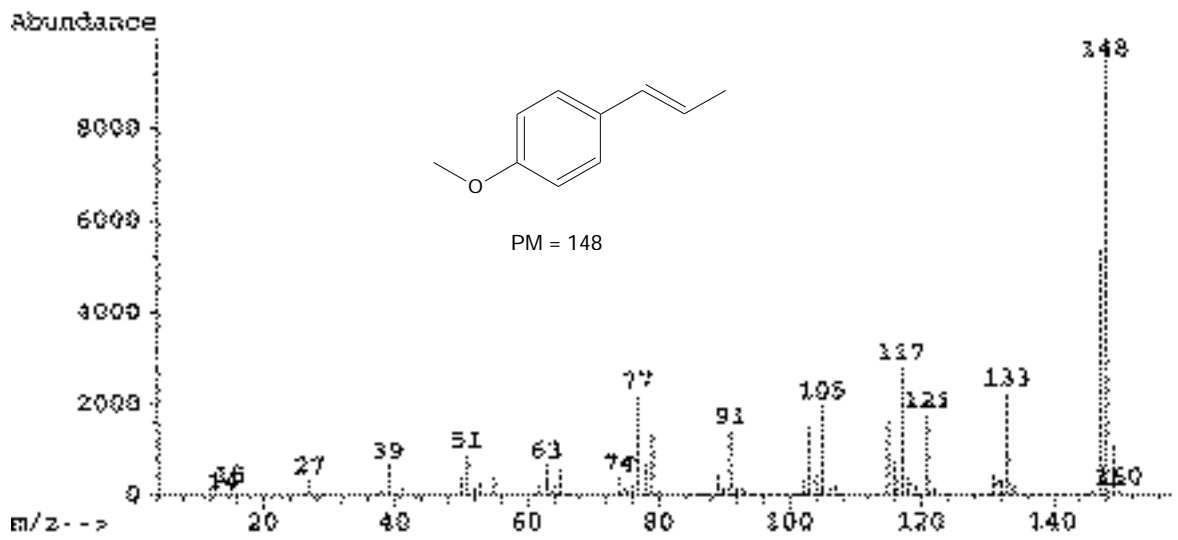
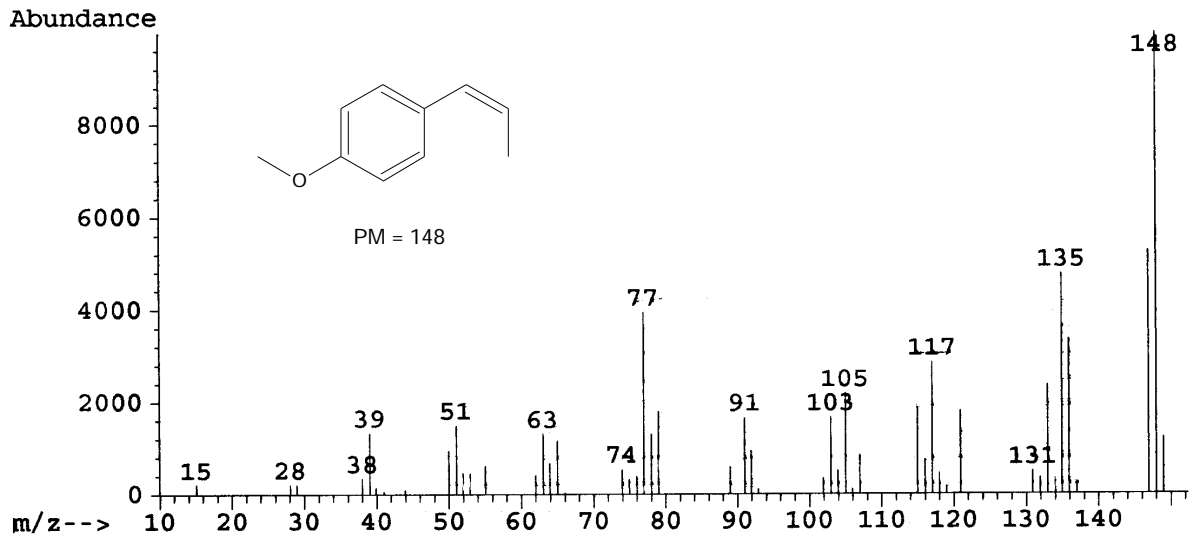




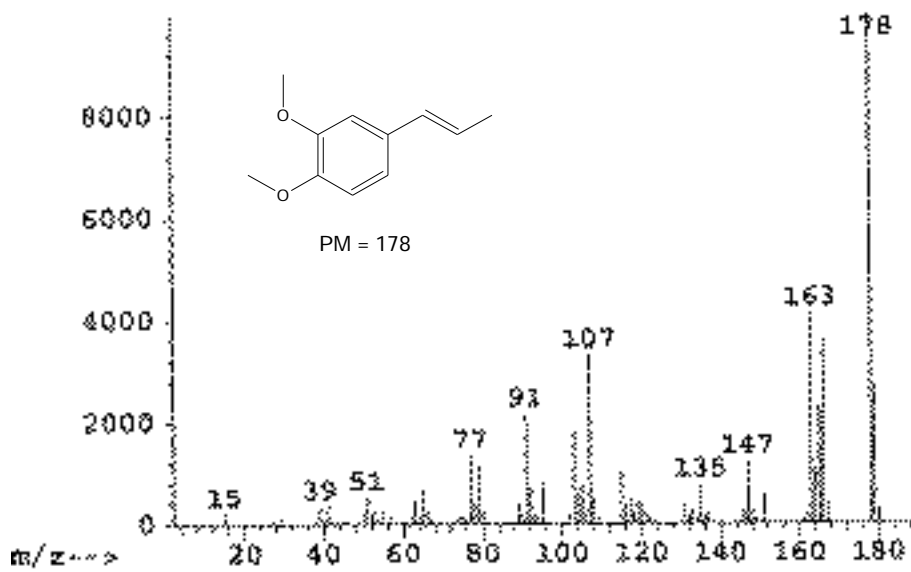
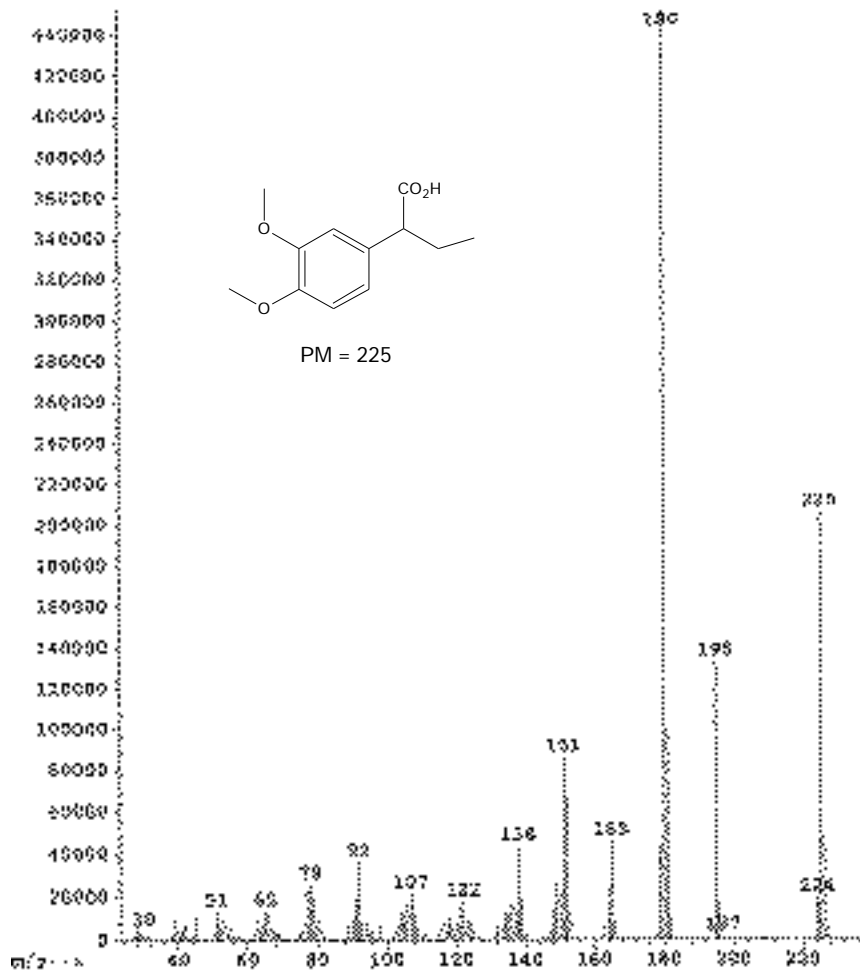


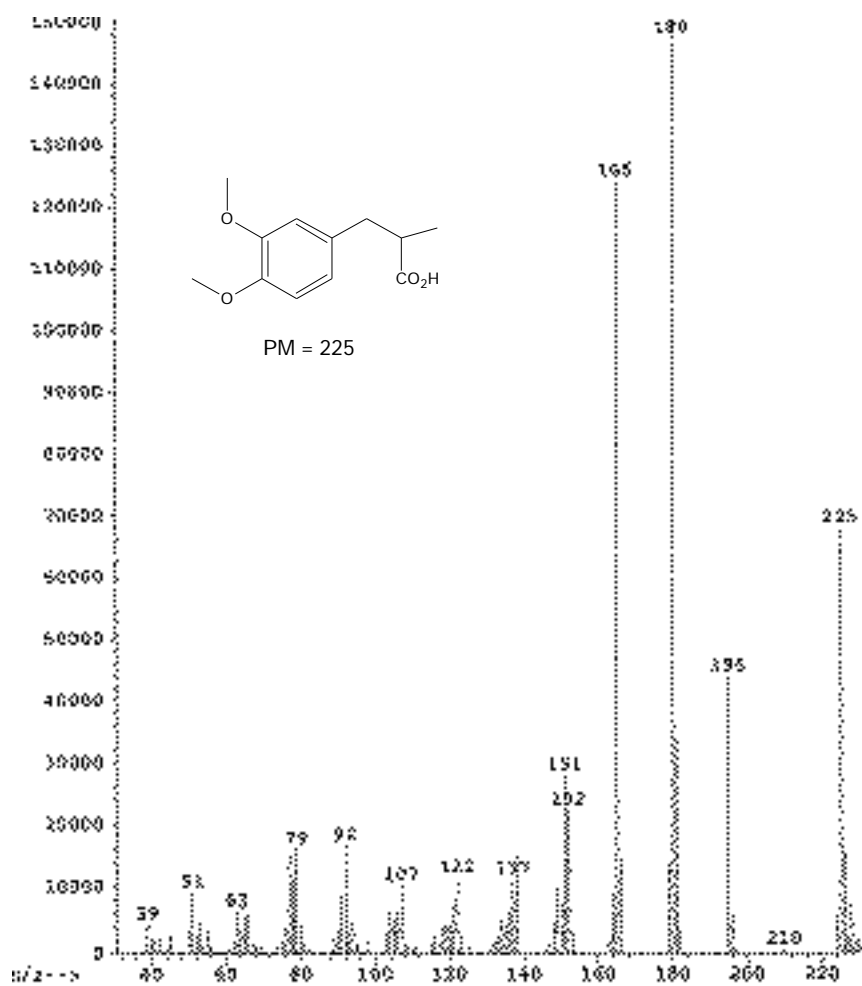


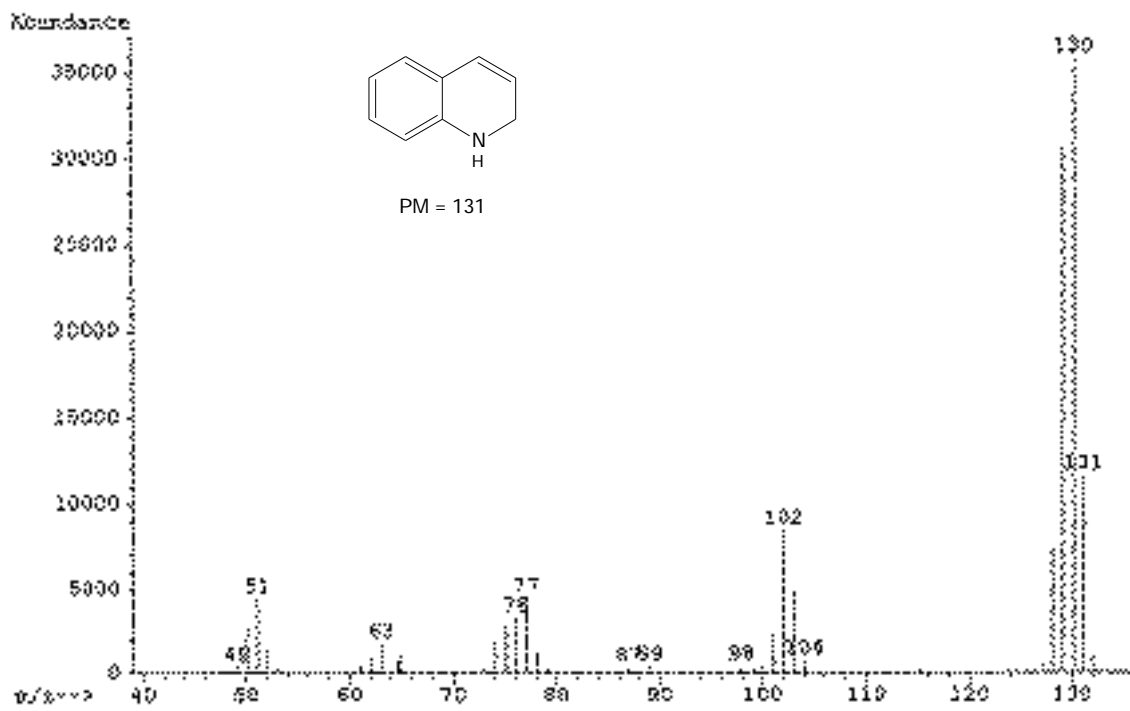
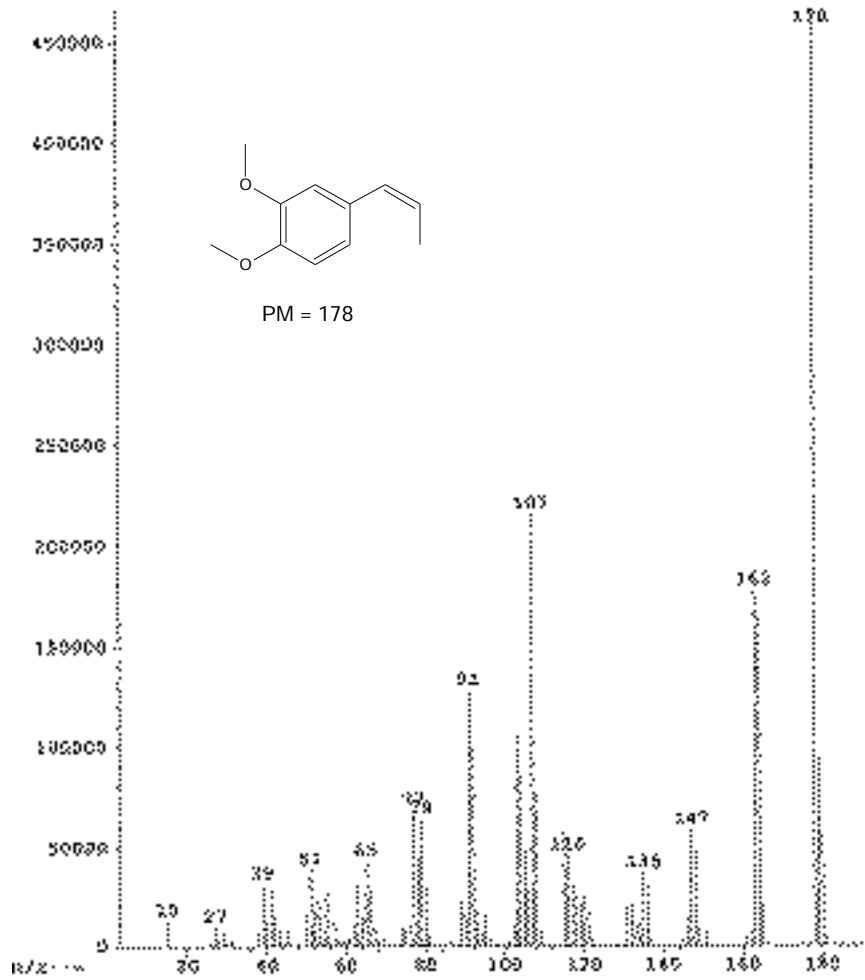


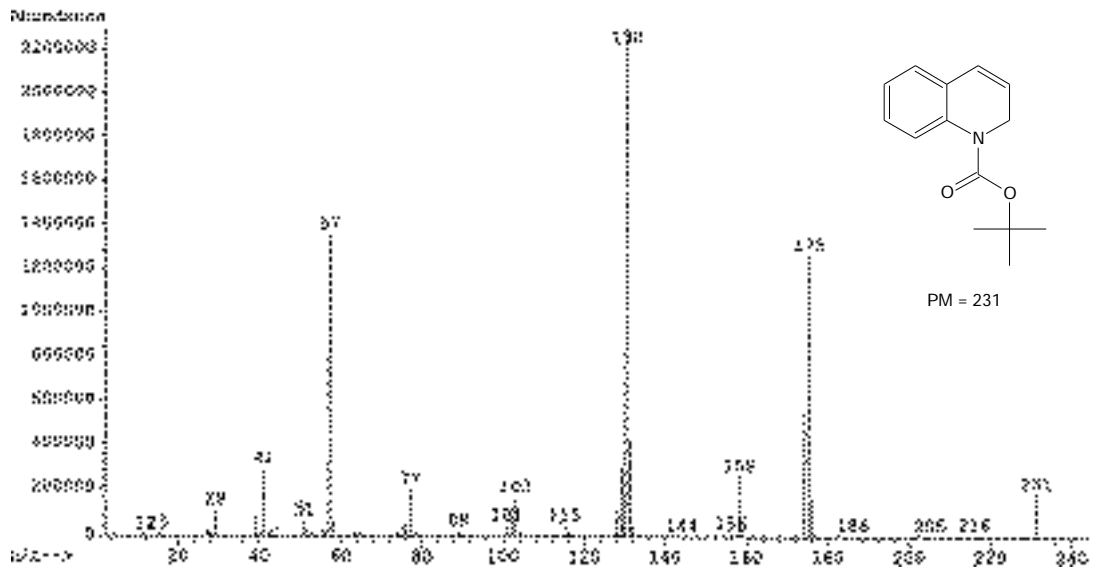
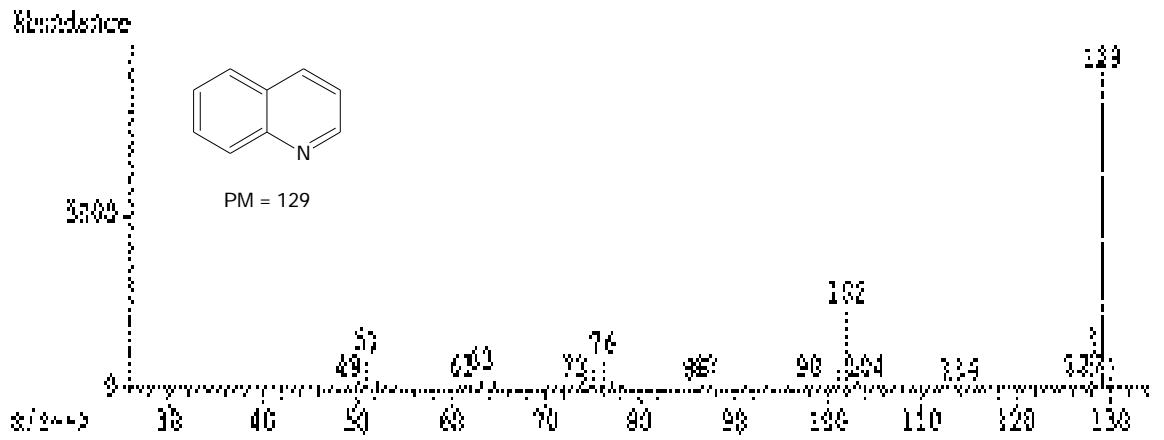
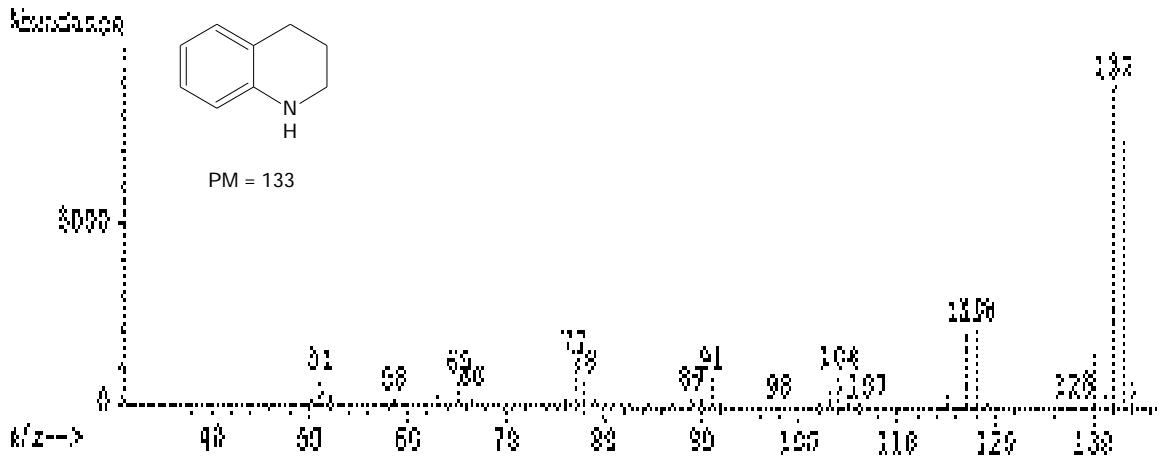


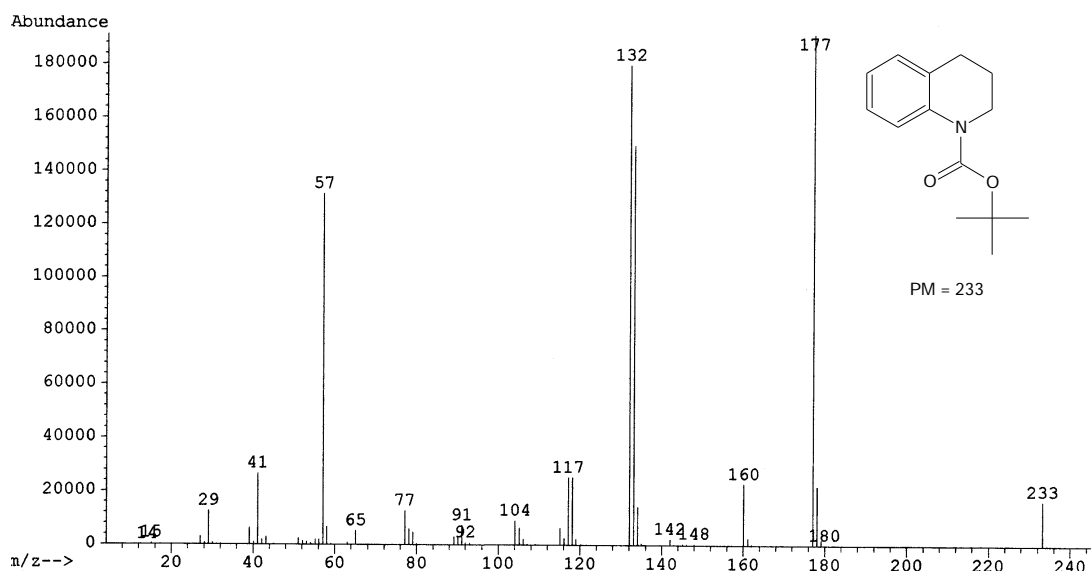








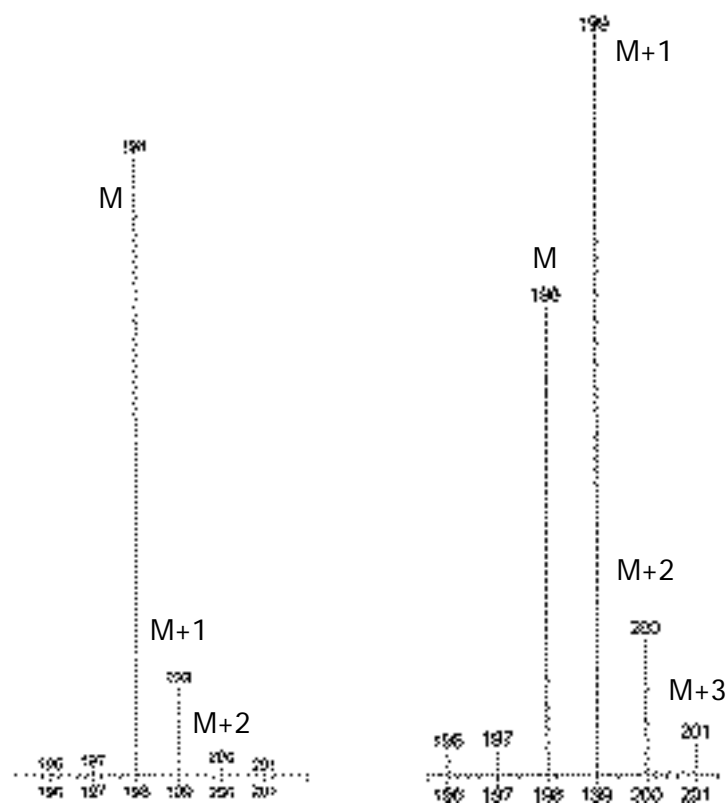




### Càlcul de la proporció d'isotopòmers presents als àcids deuterats aïllats.

En aquesta part del treball s'han fet servir les tècniques utilitzades en les quals queden palesos els diferents isotopòmers presents als àcids obtinguts mitjançant la deuteriocarboxilació, per tal d'obtenir més informació sobre la seva proporció relativa. Així, fent servir els espectres de masses i els de RMN de  $^2\text{D}$ , s'ha dissenyat un procediment a partir del qual s'han pogut obtenir els valors de la proporció de cada un dels isotopòmers presents i, fins i tot, la relació entre la incorporació selectiva *cis* o *trans*-carbonil en cada cas. Per a fer-ho s'han pres els valors de les intensitats dels senyals d'uns i altres i s'han realitzat els càlculs que es detallen a continuació.

En primer lloc, es descriu el procés mitjançant el qual s'obtenen dades partint dels espectres de masses dels àcid deuterats aïllats.



Àcid acenafè-1-carboxílic obtingut a partir d'hidrocarboxilació

Àcid acenafè-1-carboxílic obtingut a partir de deuteriocarboxilació.

Figura 9.1: Espectres de masses (ampliats a la zona del pic M) de l'àcid obtingut per hidrocarboxilació (esquerra) i per deuteriocarboxilació (dreta).

Si sabem que,

$M$  = Pes molecular de l'àcid en qüestió obtingut per hidrocarboxilació, llavors,

$M+1$  = Pes molecular de l'àcid en qüestió, amb un deuteri en lloc d'un dels hidrògens, obtingut per deuteriocarboxilació

i

$M+2$  = Pes molecular de l'àcid en qüestió, amb dos deuteris en lloc de dos dels hidrògens, obtingut per deuteriocarboxilació.

Llavors,

$$d_0 = M$$

$$d_1 = M+1$$

$$d_2 = M+2$$

Però cal tenir en compte l'efecte de distribució isotòpica, que en aquests casos ve donat per la presència estadística d'àtoms de  $^{13}\text{C}$  a la molècula d'àcid. De manera que un àcid que no presenta cap àtom de deuteri mostra una distribució en  $M$  i  $M+1$  definida segons la quantitat de carbonis presents a la molècula i que en aquest cas es calcula seguint el programa *Isotopes Calculator*.<sup>1</sup> Així, si s'observa la Figura 9.1 (esquerra) on es presenta el masses de l'àcid acenaftè-1-carboxílic obtingut per hidrocarboxilació catalítica, és pot veure el senyal de  $M = 198$ , a la intensitat del qual se li dona una referència de 100, i un senyal de  $M+1 = 199$  amb una intensitat relativa de 14.7.

Si es fa l'espectre de masses de l'àcid acenaftè-1-carboxílic obtingut per deuteriocarboxilació catalítica, s'obté l'espectre que es mostra a la Figura 9.1 (dreta). En aquest veiem tres senyals principals a la zona del pes molecular de l'àcid:  $M = 198$ ,  $M+1 = 199$  i  $M+2 = 200$ . Segons la conclusió a la que s'havia arribat al principi, les intensitats de  $M$ ,  $M+1$  i  $M+2$  correspondrien respectivament a les proporcions presents a l'àcid de les espècies  $d_0$ ,  $d_1$  i  $d_2$ . No obstant, s'acaba de veure que té lloc un efecte de distribució isotòpica en tota molècula que presenti àtoms de carboni, així com altres àtoms que mostrin diferents proporcions mesurables dels seus isòtops en el seu estat natural. D'aquesta manera, cal fer una correcció a la relació que s'estableix entre les intensitats dels

---

<sup>1</sup> NIST Mass Spectral Database (ISOFORM 1.02).

senyals dels espectres de masses i la proporció relativa de les diferents espècies deuterades (veure Taula 9.1).

Taula 9.1: Intensitats relatives calculades dels isotopòmers als espectres de masses.

AntCO <sub>2</sub> H	M(194)	M+1(195)	M+2(196)	M+3(197)
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	12.6 (x)	1.3 (y)	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	12.6 (x)	1.3 (y)
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	12.6 (x)
AntmCO <sub>2</sub> H	M(224)	M+1(225)	M+2(226)	M+3(227)
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	13.7	1.7	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	13.7	0
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	13.7
AnCO <sub>2</sub> H	M(198)	M+1(199)	M+2(200)	M+3(201)
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	14.7	1.4	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	14.7	1.4
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	14.7
EstCO <sub>2</sub> H	M(150)	M+1(151)	M+2(152)	M+3(153)
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	10.2	0.9	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	10.2	0.9
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	10.2
ButCO <sub>2</sub> H	M(206)	M+1(207)	M+2(208)	M+3(209)
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	14.8	1.4	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	14.8	1.4
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	14.8
VinilCO <sub>2</sub> H	M(200)	M+1(201)	M+2(202)	M+3(203)
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , <i>d</i> <sub>0</sub>	100	14.7	1.4	0
<i>d</i> <sub>1</sub>	0	100	14.7	1.4
<i>d</i> <sub>2</sub>	0	0	100	14.7

Finalment, les expressions que permeten expressen la quantitat de cada isotopòmer són les següents:



$$d_0 = iM$$

$$d_1 = iM+1 - x d_0$$

$$d_2 = iM+2 - x d_1 - y d_0$$

Fins aquest punt es mostra la informació que s'extreu a partir dels espectres de masses dels àcid aïllats.

Per altra banda, és possible conjuguar aquests valors amb els que s'obtenen a partir dels espectres de RMN de  $^2\text{D}$  mitjançant la seva simulació (Figura 9.2).<sup>2</sup> Cal tenir en compte que aquests espectres permeten veure en quina posició entra l'àtom de deuteri (*cis* o *trans* respecte al grup carbonil) però en els casos en que hi ha entrada parcial a les dues posicions no és possible saber, a partir tan sols de l'espectre de RMN, si aquesta doble incorporació representa mono o bideuteració o ambdues. No obstant, combinant la informació obtinguda dels espectres de masses de les proporcions de  $d_0$ ,  $d_1$  i  $d_2$  amb els valors de les intensitats relatives dels senyals de RMN de  $^2\text{D}$  aconseguits a partir de la simulació (ja que l'espectre presenta una amplada de banda gran i superposicions entre senyals que fan més difícil la integració directa), és possible obtenir, fins i tot, la proporció relativa d'incorporació de deuteri en posició selectiva *cis* o *trans* dins de l'àcid monodeuterat.

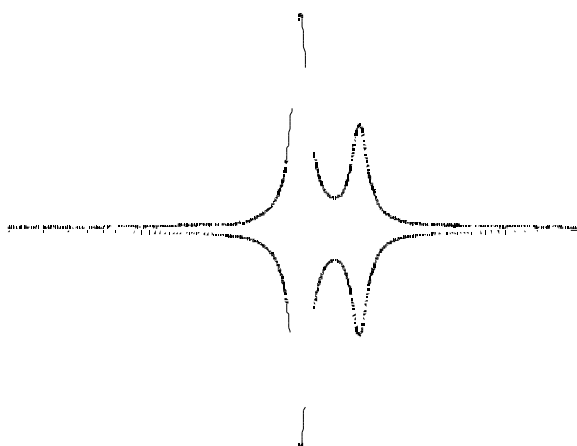
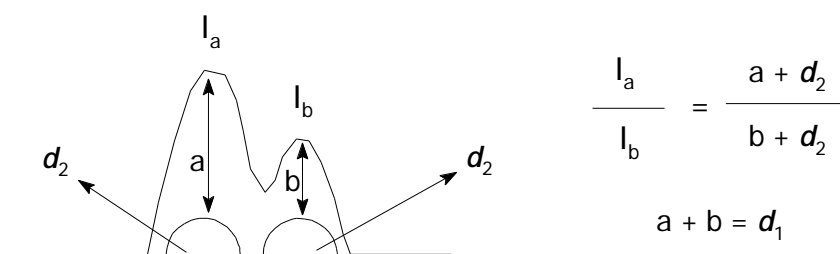


Figura 9.2: Espectre experimental de  $^2\text{H}$  (dalt) i la seva simulació (a baix).

Cal assenyalar que ha esta possible fer les mesures i els conseqüents càlculs de la proporció d'entrada en posició *cis* o *trans* en els casos dels àcids que

presenten un patró de RMN de  $^1\text{H}$  (i de  $^2\text{D}$ ) on els hidrògens (deuteris) en posició no són equivalents i per tant mostren desplaçaments químics diferents. Així, en els casos dels vinilarens, donada l'equivalència dels tres protons  $\alpha$ -carbonílics i per tant l'obtenció d'un sol senyal a l'espectre de RMN de  $^2\text{D}$ , no ha estat possible obtenir-ne cap informació. Tot i això, si que s'ha calculat la proporció dels isotopòmers presents ( $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ) a partir dels seus espectres de masses. Així mateix, tot i que no se n'han extret valors numèrics, s'ha observat la presència o l'absència de bideuteració a partir dels espectres de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  i  $^{13}\text{C}$  tant en aquest casos com a la resta.

Un cop obtinguts els valors de les intensitats relatives a partir dels



espectres de RMN de  $^2\text{D}$ , es procedeix a fer el següent càlcul:

Així, utilitzant aquest sistema de dues equacions, s'obtenen els valors d' $a$  i  $b$ , els quals representen els valors d'incorporació selectiva en posició *cis* o *trans*, respectivament.

A continuació s'exposa un exemple d'un dels casos calculats:

- EXEMPLE.

Es parteix d'un espectre de masses d'un dels àcids 2-(3,4-dimetoxifenil)butíric deuterat aïllat. D'aquest s'obtenen els següents valors:

$$iM(224) = 2882$$

$$iM+1(225) = 31022$$

$$iM+2(226) = 9237$$

S'apliquen les expressions que permeten calcular la quantitat de cada isotopòmer:

---

<sup>2</sup> Programa gNMR

$$\begin{aligned}
 d_0 &= iM = 2882, & d_0 &= 8\% \\
 d_1 &= iM+1 - x d_0 = 31022 - 0.137 \times 2882 = 30627, & d_1 &= 79\% \\
 d_2 &= iM+2 - x d_1 - y d_0 = 9237 - 0.137 \times 30627 - 0.017 \times 2882 = 4992, & d_2 &= 13\%
 \end{aligned}$$

A continuació, es procedeix a fer la simulació de l'espectre de RMN <sup>2</sup>D d'aquest àcid i se n'obté la següent relació d'intensitats:

$$I_a / I_b = 0.16$$

$$d_2 \text{ (calculat anteriorment)} = 13\%$$

S'apliquen les expressions deduïdes anteriorment:

$$\left. \begin{aligned}
 I_a / I_b &= a + d_2 / b + d_2 = a + 13 / b + 13 = 0.16 \\
 a + b &= d_1; \quad b = d_1 - a = 79 - a
 \end{aligned} \right\}$$

$$a + 13 = 0.16 (79 - a + 13)$$

$$1.16a = 1.72$$

$$a = 1.5$$

$$b = 77.5$$

Així, el total de l'àcid aïllat de la deuteriocarboxilació en aquest experiment presenta aquesta proporció:

$$d_0 = 8\%, \quad d_1 \text{ (a, trans)} = 1.5\%, \quad d_1 \text{ (b, cis)} = 77.5\%, \quad d_2 = 13\%$$

I si només es considera la part de l'àcid que ha sofert incorporació de deuteri, tenim:

$$d_1 \text{ (a, trans)} = 2\%, \quad d_1 \text{ (b, cis)} = 84\%, \quad d_2 = 14\%$$

Taula 9.2: Intensitats dels isotopòmers observades als espectres de masses.

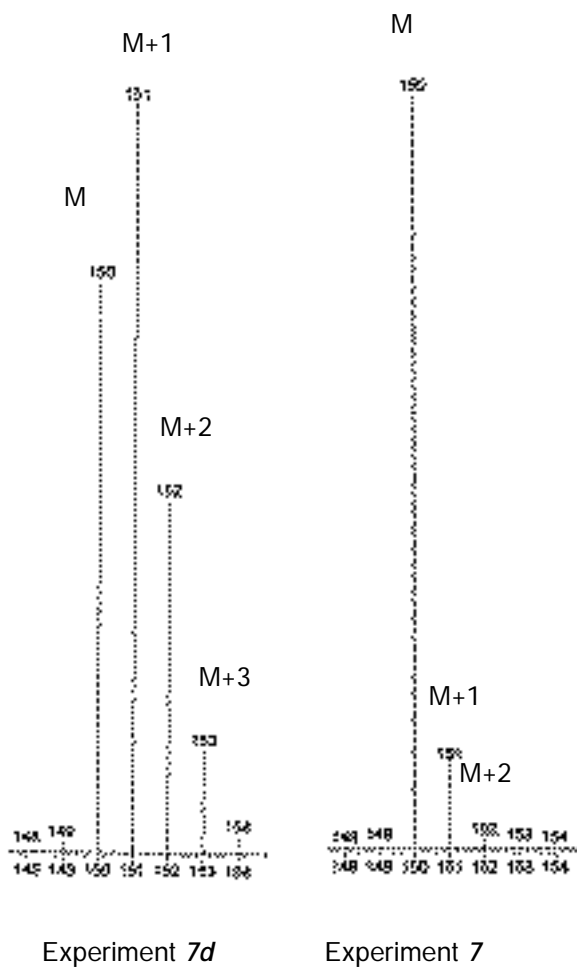
	Experiment	M(194)	M+1(195)	M+2(196)	M+3(197)
AntCO <sub>2</sub> H	<i>78</i>	1000	144	16	2
	<i>78d</i> <sup>§</sup>	236	1000	615	74
	<i>82d</i>	112	1000	781	100
	<i>83d</i>	182	1000	600	73
	<i>80d</i>	164	1000	721	94
	<i>84d</i>	265	1000	484	71
	Experiment	M(224)	M+1(225)	M+2(226)	M+3(227)
AntmCO <sub>2</sub> H	<i>86</i>	115070	15155	1987	199
	<i>86d</i>	2694	20706	12293	1865
	<i>87d</i>	3155	25012	11681	1699
	<i>88d</i>	2453	21057	8356	1201
	<i>85d</i>	5488	23073	8696	1266
	<i>90d</i>	3893	34067	13642	1981
	<i>89d</i>	2882	31022	9237	1293
	<i>92d</i>	3455	32526	9236	1303
	<i>91d</i>	4320	27422	8307	1185
	<i>94d</i>	176	1000	537	76
	<i>93d</i>	90	1000	220	30
	<i>96d</i>	188	1000	645	101
	<i>95d</i>	105	1000	233	32
	Experiment	M(198)	M+1(199)	M+2(200)	M+3(201)
AnCO <sub>2</sub> H	<i>47</i>	3360	459	42	2
	<i>47d</i>	358	1000	160	19
	<i>48d</i>	588	1000	170	20
	<i>49d</i>	442	1000	170	22
	<i>50d</i>	574	1000	169	20
	<i>51d</i>	425	1000	164	19
	<i>52d</i>	587	1000	172	21
	<i>53d</i>	472	1000	160	18
	<i>54d</i>	352	1000	201	26

	Experiment	M(150)	M+1(151)	M+2(152)	M+3(153)
2-PP	7	1000	109	13	2
	7d	742	1000	457	135
	Experiment	M(206)	M+1(207)	M+2(208)	M+3(209)
BuArCO <sub>2</sub> H	37	116	16	2	0
	37d	50	96	62	21
	Experiment	M(200)	M+1(201)	M+2(202)	M+3(203)
NpCO <sub>2</sub> H	27	1000	150	18	2
	27d	637	1000	654	225

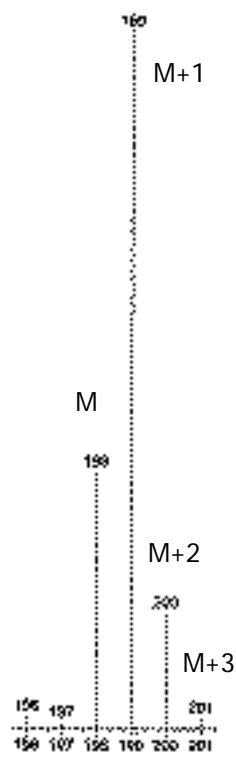
eriment de deuteriocarboxilació.

Espectres de masses (ampliats a la zona del pic M) dels àcids obtinguts als diferents experiments de deuteriocarboxilació.

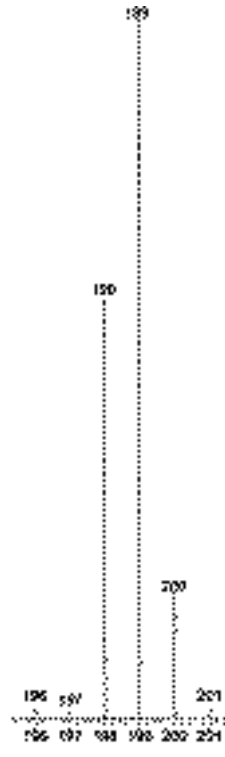
- Àcid 2-fenilpropanoic.



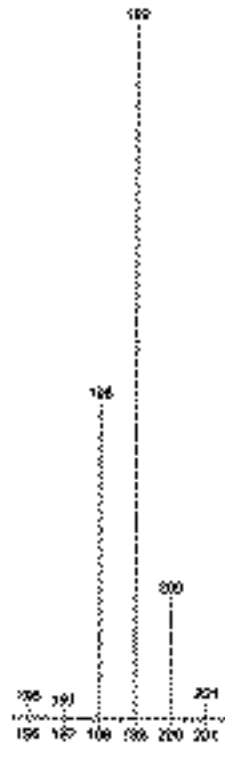
- Àcid acenafè-1-carboxílic.



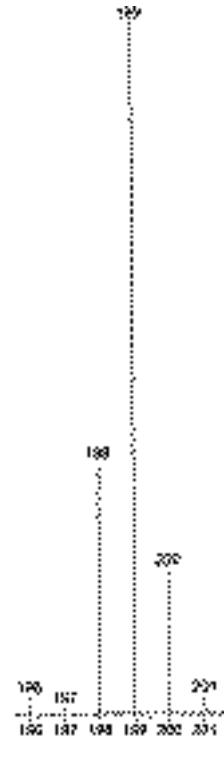
Experiment 47d



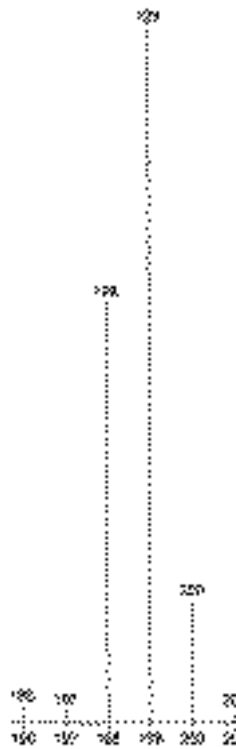
Experiment 52d



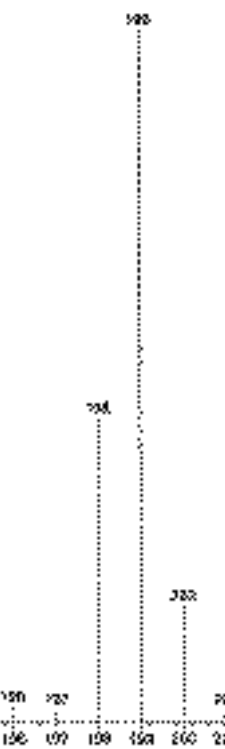
Experiment 49d



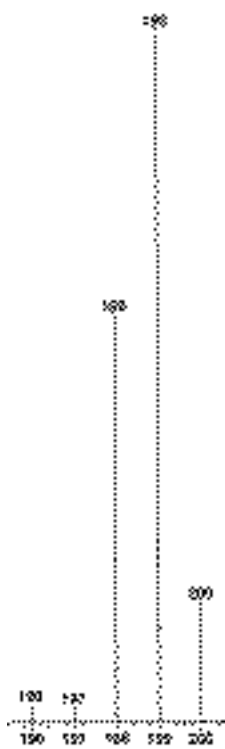
Experiment 54d



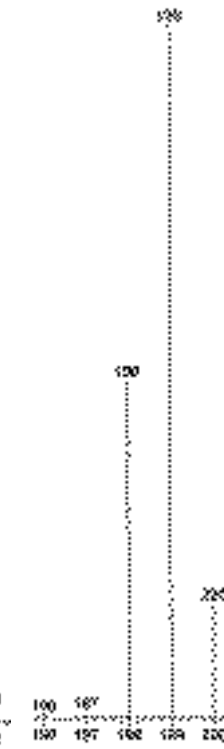
Experiment 48d



Experiment 51d

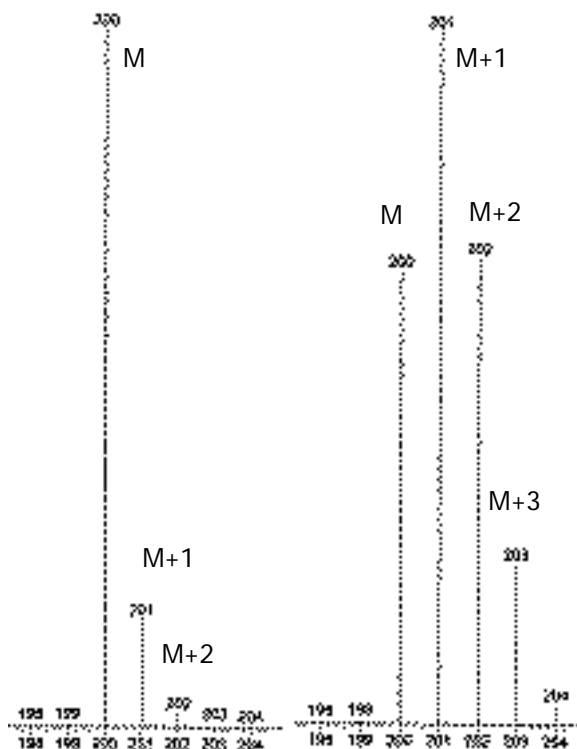


Experiment 50d



Experiment 53d

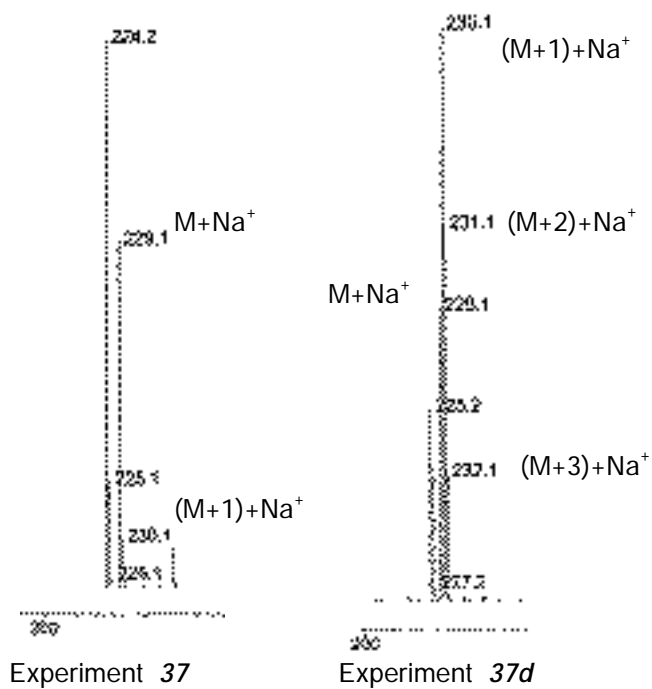
- Àcid 2-naftalen-2-il-propionic



Experiment 27

Experiment 27d

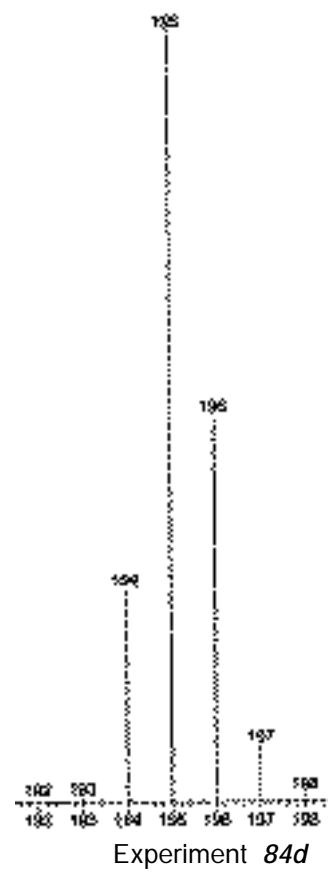
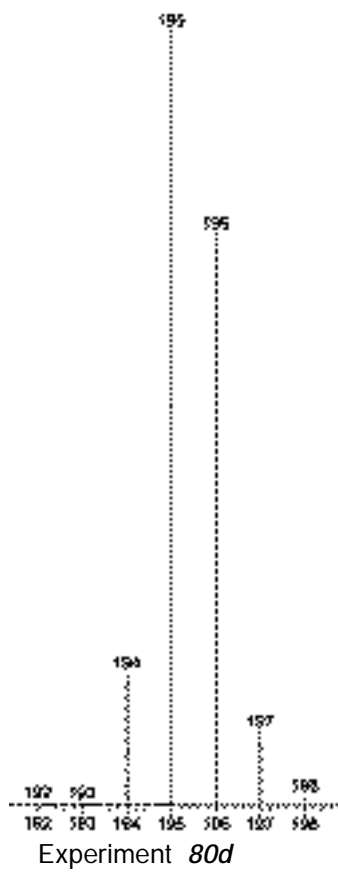
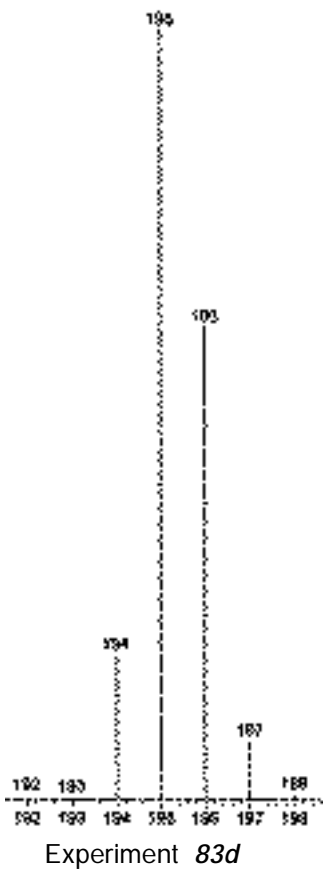
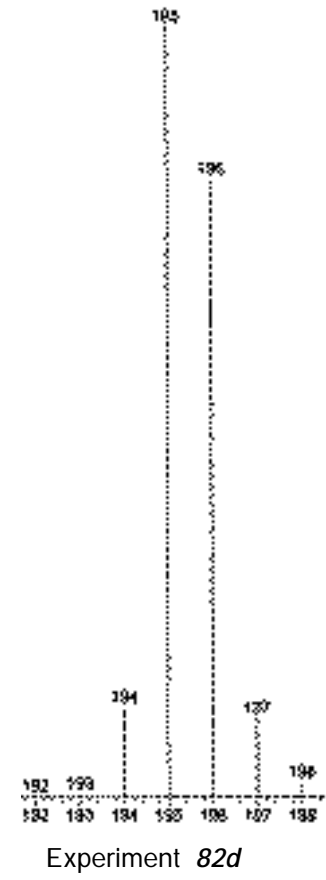
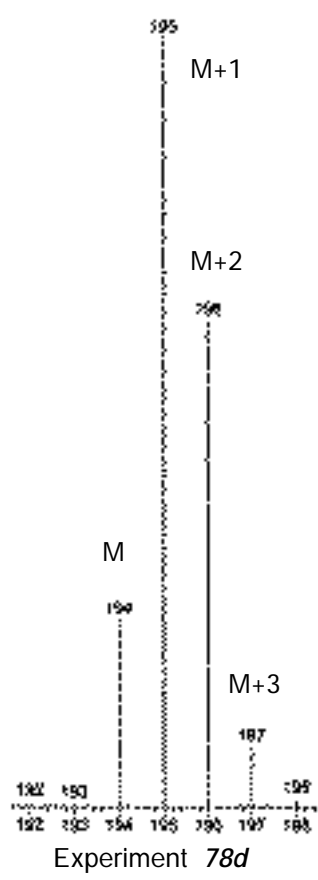
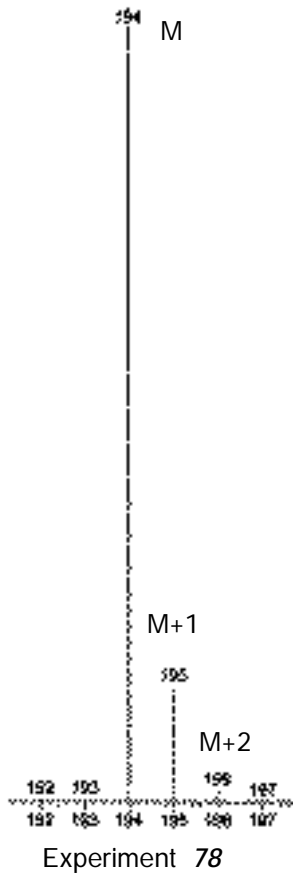
- Àcid 2-(4-*tert*-butilfenil)propionic.



Experiment 37

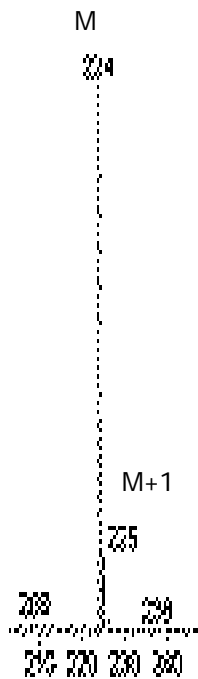
Experiment 37d

- Àcid 2-(4-metoxifenil)butíric.

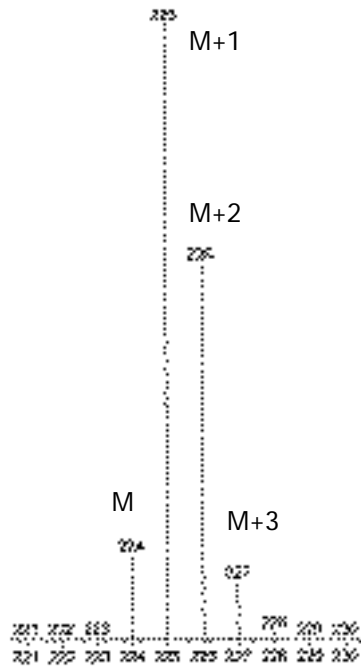




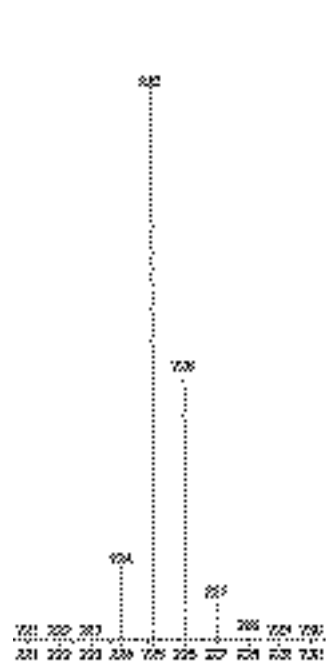
- Àcid 2-(3,4-dimetoxifenil)butíric.



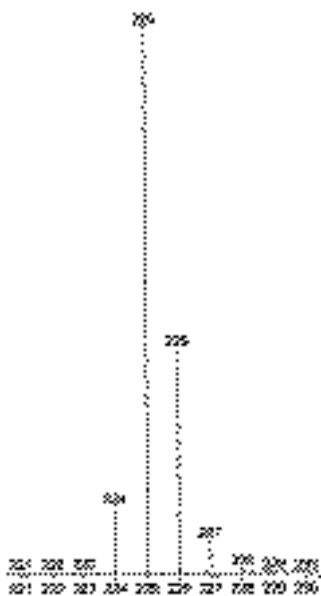
Experiment 86



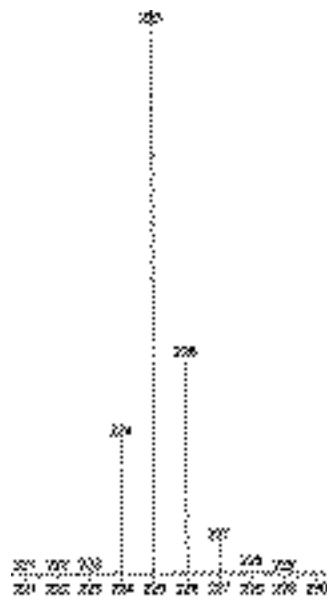
Experiment 86d



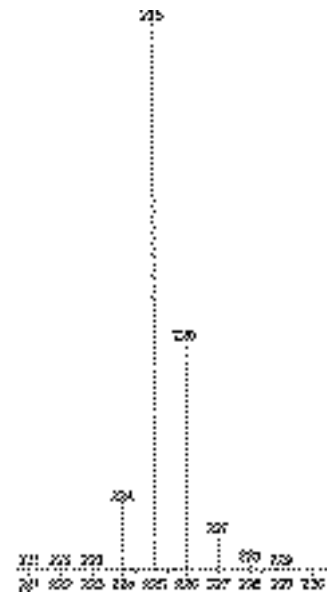
Experiment 87d



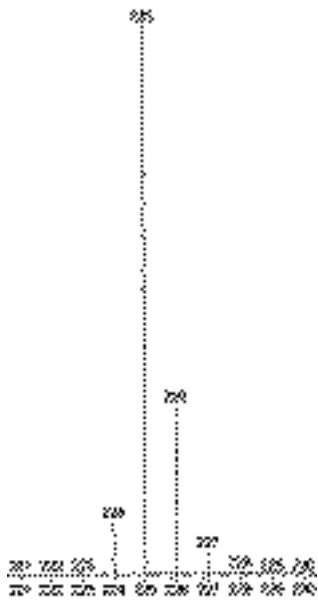
Experiment 88d



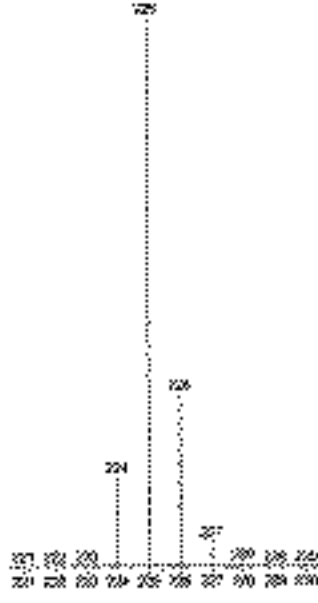
Experiment 85d



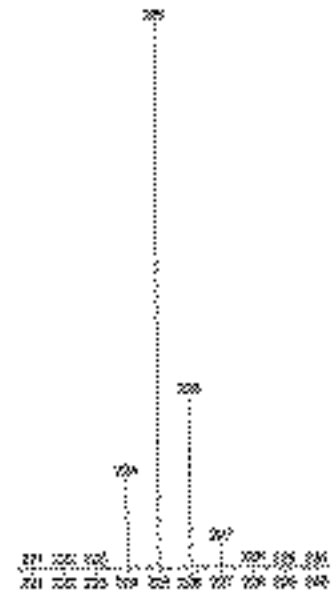
Experiment 90d



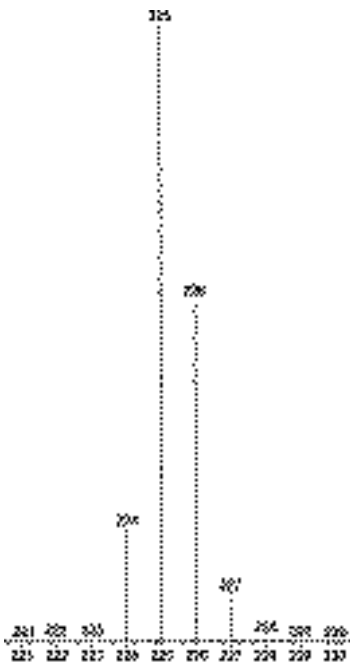
Experiment 89d



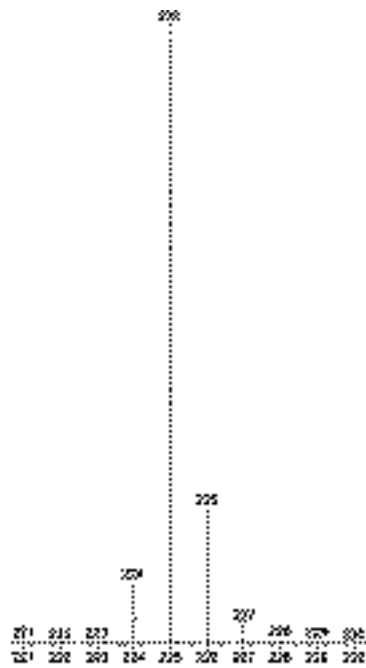
Experiment 92d



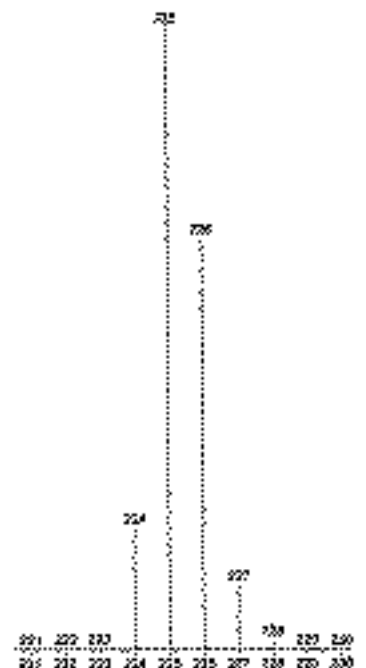
Experiment 91d



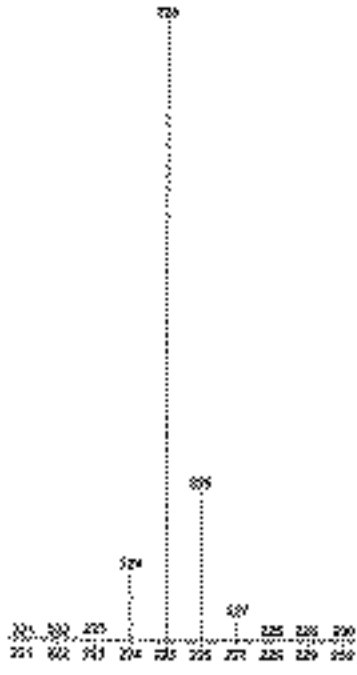
Experiment 94d



Experiment 93d



Experiment 96d



Experiment 95d