



Complexos de ruteni amb l·ligands *P*-,*N*-donadors: Aplicació en catàlisi

Abdoulie Njie Jiménez

Tesi doctoral

Programa de doctorat

Director: Joan Carles Bayón Rueda

Departament de Química

**Facultat de Ciències
2015**

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per

Abdoulie Njie Jiménez

Vist i plau

Joan Carles Bayón Rueda

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra 15 / 01 / 2015

AGRAÏMENTS

Primerament voldria agrair a l'empresa Merquinsa-Lubrizol no tan sols el seu finançament, sinó també la seva confiança en el projecte pel qual he estat contractat tots aquest anys. Aquests agraïments els vull estendre a les persones amb les que he tractat de forma més propera: Jesús Santamaria, Daniel Salvatella i Bàrbara Galisteo. Aquest projecte de col·laboració ha representat l'oportunitat d'aprendre molt sobre dos tipus de química en un principi semblants, en el catalitzador que les anima, però també diferents, en les quantitats amb les que es treballa i en la forma en la que s'encara un problema. Vaig ser un dels primers que va poder participar en aquesta empresa i estic content que amb el pas dels anys més gent del grup se n'hagi beneficiat; espero que en el futur més persones puguin beneficiar-se d'una col·laboració que, sincerament, crec que fa que totes dues parts implicades, empresa i universitat, hi surtin guanyant. També penso que aquest és un model que s'hauria de repetir de forma més assídua, perquè la ciència té molt a compartir i necessita tot l'ajut que pugui aconseguir en aquest país per poder subvencionar-se.

Voldria donar les gràcies a la primera persona que va creure i em va donar l'oportunitat de poder arribar a realitzar el treball que presento en aquest escrit, el meu director de tesi Joan Carles Bayón. Crec que no he conegut a cap professor, al llarg de la meua vida, més dedicat a l'ensenyament i formació de persones que ell.

A continuació, voldria agrair a totes aquelles persones que han realitzat o fet possible l'ús de les tècniques o instrumentació necessàries pel desenvolupament d'aquesta tesi. A les persones dels serveis d'anàlisi química de la UAB (Alba, M^a Jesús, Ignacio...). A la gent del servei de RMN (Eva, Pau, Miriam...). A l'Àngel del servei de difracció de raigs X per tot l'ajut i assistència en el món de la cristal·lografia.

També voldria agrair al personal del secretariat del departament de química el seu bon fer durant tots aquest anys.

Donar les gràcies a la Dra. Iluminada Gallardo i a la Belén per la seva col·laboració en l'estudi electroquímic d'alguns dels complexos d'aquest treball i al Dr. Vicenç Branchadell pels càlculs teòrics de l'estabilitat dels complexos octaèdrics.

No són complerts uns agraïments sense parlar de la gent que comparteix dia a dia els fums i les pudors de les vitrines, les rialles, les històries, la frustració, els nervis,

els tèi i els cafès... Companys que ja van marxar i trobo a faltar: Fran, Nacho, Ori, Joan, Laia, Meri, Gemma, Artur... Companys que trobaré a faltar: Maria, Miriam, Dani P, Dani H, Merche, Jose, Jordi, Joao... També m'agradaria nombrar a professors de la planta amb els que he tingut més relació dins i fora del laboratori i de qui guardaré bon record: el Juli Real i la Tere Flor.

Per últim, però no menys important, agrair a la família i als amics en general que durant tots aquests anys hagin estat sempre al meu costat, com se sol dir, en els bons i mals moments. Als meus companys de Bang!: Francisco, Palmer, Bagan i Manu. A gent de la carrera que s'han fet amics: Eva, Julen, Monti, Sedu, Lisi i Toni. Als "domingueros" del "puño": Alberto, Padilla, Juan i Roberto. Als membres de l'aliança "bajo la cascada": Prosi, Rubi, Frana, Mon, Alexis i Sergio.

A la meua mare Carmen i al meu pare Madi per donar-me sempre tot el suport i assegurar-se de que no em faltés mai de res. Als meus germans Mbye i Landing per fer-me riure sempre que estudiava a l'habitació. Records a la meua avia allà on sigui; et trobaré a faltar yaya. A la meua tia Mari per la seva ajuda i preocupació, i al meu cosí Albert per les bones estones. A la resta de tiets, tietes i consins/es, gràcies per estar a les agredolces reunions familiars (Candi, Ana, Tamara, Juan, M^aCarmen, Irene, Fermin, Santi, Kiko, Cristian). A la Oti i al Francesc per les històries durant els dinars i per la part que em toca. A la Elena i al Leo, la meua família, gràcies per tot.

ABREVIATURES GENERALS

RMN	ressonància magnètica nuclear
IR	Infraroig
MS	espectrometria de masses
GC	cromatografia de gasos
FID	detector d'ionització per flama
EMAR-IES	espectrometria de masses d'alta resolució amb ionització per electroesprai
DRX	difracció per raigs X
TOF	<i>turnover frequency</i> : mols de substrat convertits dividit per mols de catalitzador i unitat de temps
Ph	fenil
cp	ligand ciclopentadienil
cod	1,5-ciclooctadiè
qn	quinoleïna
Me	metil
Et	etil
ⁱPr	isopropil
^tBu	<i>tert</i> - butil
py	piridina
THF	tetrahidrofurà
DMF	dimetilformamida
TMS	tetrametilsilà

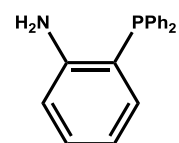
RMN

J	constant d'acoblament
s	singlet
sa	singlet ample
d	doblet
t	triplet
dd	doble doblet
hep	heptuplet
m	multiplet

LLIGANDS

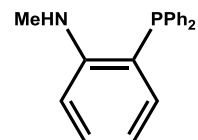
Pan

2-(difenilfosfino)anilina



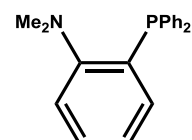
PanNMe

N-metil-2-(difenilfosfino)anilina



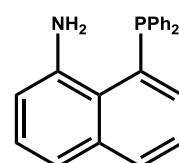
PanNMe₂

N,N-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina



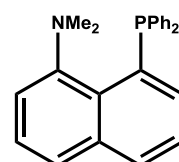
Pnaph

1-(8-difenilfosfino)naftilamina



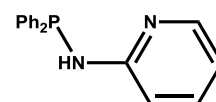
PnaphNMe₂

1-(8-difenilfosfino)-*N,N*-dimetilnaftilamina



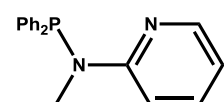
PNHpy

N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina



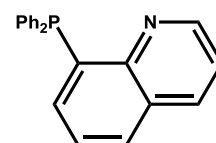
PNMepy

N-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina



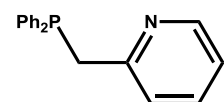
Pqn

8-(difenilfosfino)quinoleína



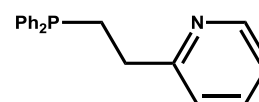
PCH₂py

2-(difenilfosfino)metilpiridina

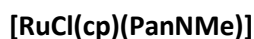
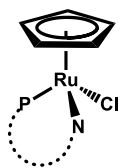


PCH₂CH₂py

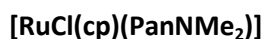
2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina



COMPLEXOS AMB LLIGAND CICLOPENTADIENIL NEUTRES



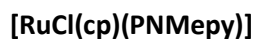
η^5 -ciclopentadienilocloro(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



η^5 -ciclopentadienilocloro(*N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



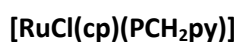
η^5 -ciclopentadienilocloro(1-(8-difenilfosfino)*N,N*-dimetilnaftilamina- κ^2PN)ruteni(II)



η^5 -ciclopentadienilocloro(*N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- κ^2PN)ruteni(II)



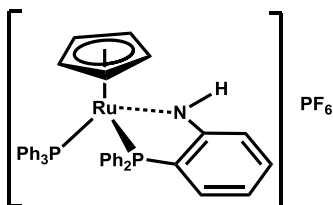
η^5 -ciclopentadienilocloro(8-(difenilfosfino)quinoleina- κ^2PN)ruteni(II)



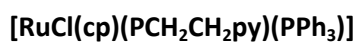
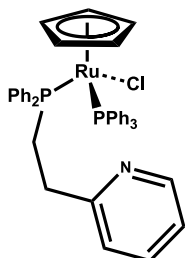
η^5 -ciclopentadienilocloro(2-((difenilfosfino)metil)piridina - κ^2PN)ruteni(II)



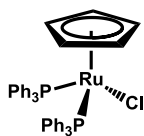
η^5 -ciclopentadienilocloro((2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina- κ^2PN)ruteni(II)



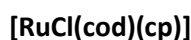
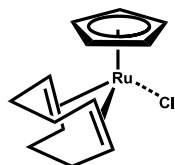
η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilido- κ^2PN)trifenilfosfinaruteni(II)



η^5 -ciclopentadienilocloro((2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina- κ^1P)trifenilfosfinaruteni(II)

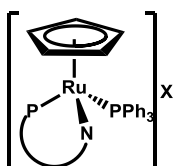


η^5 -ciclopentadieniloclorobis(trifenilfosfina)ruteni(II)



1,5-ciclooctadiè- η^5 -ciclopentadieniloclororuteni(II)

COMPLEXOS AMB LLIGAND CICLOPENTADIENIL CATIÒNICS



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)trifenilfosfinaruteni(II)



Hexafluorofosfat de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(1-(8-difenilfosfino)naftilamina- κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)

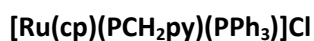


Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- κ^2PN)

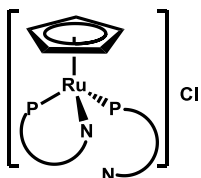
trifenilfosfinaruteni(II)



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(8-(difenilfosfino)quinoleina- κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)



Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-((difenilfosfino)metil)piridina - κ^2PN) trifenilfosfinaruteni(II)



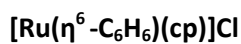
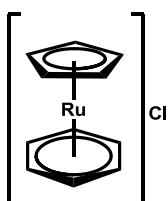
Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- κ^1P)

(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



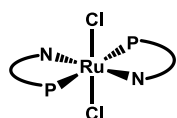
Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- κ^1P)

(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- κ^2PN)ruteni(II)

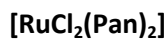


Clorur de η^6 -benzè- η^5 -ciclopentadieniloruteni(II)

COMPLEXOS OCTAÈDRICS



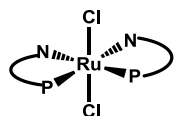
Cl-trans, N-trans, P-trans



(OC-6-12)-diclorobis(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



(OC-6-12)-diclorobis(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



Cl-trans, N-cis, P-cis



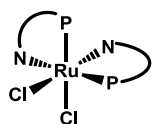
(OC-6-13)-diclorobis(*N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)



(OC-6-13)-diclorobis(2-(difenilfosfino)metilpiridina - κ^2PN)ruteni(II)



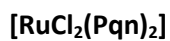
(OC-6-13)-diclorobis(2-(2-(difenilfosfino)etilpiridina- κ^2PN)ruteni(II)



Cl-cis, N-cis, P-cis



(OC-6-23)-diclorobis(1-(8-difenilfosfino)*N,N*-dimetilnaftilamina-κ²*PN*)ruteni(II)

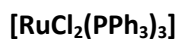
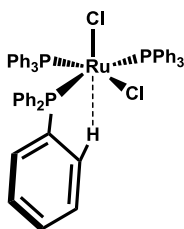


(OC-6-23)-diclorobis(8-(difenilfosfino)quinoleina-κ²*PN*)ruteni(II)



(OC-6-23)-diclorobis(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina-κ²*PN*)ruteni(II)

ALTRES



Diclorotris(trifenilfosfina)ruteni(II)

ÍNDIX

1. Introducció general	1
1.1. Generalitats	3
1.2. Catàlisi	3
1.3. Catàlisi Homogènia.....	7
1.4. Lligands fosfina.....	8
1.5. Lligands <i>N</i> -donadors.....	13
1.6. Lligands heterobidentats <i>P</i> -, <i>N</i> -donadors	14
1.7. Lligand ciclopentadienil.....	17
1.8. Complexos de ruteni	18
1.9. Referències.....	19
2. Objectius	21
3. Lligands	25
3.1. Síntesi de la 2-(difenilfosfino)anilina [Pan]	27
3.2. Síntesi del lligand <i>N</i> -metil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe]	29
3.3. Síntesi del lligand <i>N,N</i> -dimetil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe ₂]	30
3.4. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)naftilamina [Pnaph]	31
3.5. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)- <i>N,N</i> -dimetilnaftilamina [PnaphNMe ₂]	32
3.6. Síntesi de la <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNHpy] i la <i>N</i> -metil- <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNMepy]	33
3.7. Síntesi de la 8-(difenilfosfino)quinoleína [Pqn]	34
3.8. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)metilpiridina [PCH ₂ py]	34
3.9. Síntesi del lligand 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina [PCH ₂ CH ₂ py]	36
3.10. Referències.....	37
4. Complexos	39
4.1. Complexos amb lligand ciclopentadienil formats a partir del complex [RuCl(cp)(PPh ₃) ₂]	41
4.2. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PPh ₃) ₂].....	43
4.3. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	43
4.4. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	47
4.5. Síntesi del complex [Ru(cp)(PanNMe)(PPh ₃)]Cl i [RuCl(cp)(PanNMe)]	49
4.6. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PanNMe ₂)]	51
4.7. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh ₃)]Cl	52
4.8. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PnaphNMe ₂)]	53
4.9. Síntesi del complex [Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	54

4.10. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNMepy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PNMepy})]$	55
4.11. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$	57
4.12. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$	59
4.13. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$	59
4.14. Complexos amb lligand ciclopentadienil formats a partir dels complexos $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ i del $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$	61
4.15. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})_2]\text{Cl}$	64
4.16. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$	65
4.17. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$	67
4.18. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PnaphNMe}_2)]$	68
4.19. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$	68
4.20. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$	69
4.21. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$	70
4.22. Resum de la síntesi, estructura i dades espectroscòpiques dels complexos amb lligands ciclopentadienil i <i>P,N</i> -donadors	71
4.23. Complexos octaèdrics amb dos lligands bidentats	76
4.24. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	77
4.25. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$	77
4.26. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$	79
4.27. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$	81
4.28. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2]$	83
4.29. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2]$	84
4.30. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$	85
4.31. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$	87
4.32. Estudi teòric sobre l'estabilitat dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$	87
4.33. Resum de la síntesi, estructura i dades espectroscòpiques dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ (<i>PN</i> = lligand <i>P,N</i> -donador).....	91
4.34. Referències.....	92
5. Estudis electroquímics	93
Reaccions d'oxidació del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$	95
6. Transferència d'hidrogen i hidrogenació catalítica	103
6.1. Introducció de transferència d'hidrògen	105
6.2. Resultats de transferència d'hidrogen	111
6.2.1. Assaig general de catalitzadors	111
6.2.2. Optimització de les condicions de reacció	120

6.2.2.1. Selecció de catalitzador més actiu	120
6.2.2.2. Efecte de la concentració de base.....	123
6.2.2.3. Aplicació de la reacció a altres substrats	126
6.2.3. Discussió del mecanisme.....	126
6.3. Introducció d'hidrogenació catalítica	129
6.4. Resultats d'hidrogenació catalítica	133
6.5. Conclusions	136
6.6. Referències	137
7. Alquilació d'amines amb alcohols	139
7.1. Introducció	141
7.2. Resultats	148
7.2.1. Metilació de ciclohexilamina amb metanol	148
7.2.2. Alquilació de l'anilina amb alcohol benzílic	152
7.2.3. Alquilació de la benzilamina amb 2-feniletanol	156
7.3. Conclusions	158
7.4. Referències.....	159
8. Conclusions generals	161
9. Experimental	165
9.1. Instrumentació i purificació de dissolvents.....	167
9.1.1. Espectroscòpia de RMN	167
9.1.2. Espectroscòpia de masses d'alta resolució (EMAR-IES)	167
9.1.3. Anàlisi elemental	167
9.1.4. Espectroscòpia d'Infraroig	168
9.1.5. Difracció de RX	168
9.1.6. Reactor i instal·lació de gasos a alta pressió	168
9.1.7. Cromatografia de gasos	170
9.1.8. Espectroscòpia de masses	170
9.1.9. Purificació i tractament de dissolvents i reactius.....	170
9.2. Síntesi de lligands	171
9.2.1. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)anilina [Pan]	171
9.2.2. Síntesi del lligand <i>N</i> -metil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe]	173
9.2.3. Síntesi del lligand <i>N,N</i> -dimetil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe ₂]	174
9.2.4. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)naftilamina [Pnaph]	175
9.2.5. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)- <i>N,N</i> -dimetilnaftilamina [PnaphNMe ₂]	176

9.2.6. Síntesi del lligand <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNHpy]	177
9.2.7. Síntesi del lligand <i>N</i> -metil- <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNMepy]	178
9.2.8. Síntesi del lligand 8-(difenilfosfino)quinoleina [Pqn]	179
9.2.9. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)metilpiridina [PCH ₂ py]	180
9.2.10. Síntesi del lligand 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina [PCH ₂ CH ₂ py]	180
9.3. Síntesi de complexos	182
9.3.1. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PPh ₃) ₂]	182
9.3.2. Síntesi del complex [RuCl(cod)(cp)]	182
9.3.3. Síntesi del complex [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	184
9.3.4. Síntesi del complex [Ru(η ⁶ -C ₆ H ₆)(cp)]Cl	185
9.3.5. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	186
9.3.6. Síntesi del complex [Ru(cp)(PanNH)(PPh ₃)]	187
9.3.7. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	187
9.3.8. Síntesi del complex [Ru(cp)(PanNH)(PPh ₃)]PF ₆	188
9.3.9. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pan) ₂]Cl	189
9.3.10. Síntesi del complex [Ru(cp)(PanNMe)(PPh ₃)]Cl	189
9.3.11. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PanNMe)]	190
9.3.12. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PanNMe ₂)]	191
9.3.13. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh ₃)]Cl	192
9.3.14. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PnaphNMe ₂)	193
9.3.15. Síntesi del complex [Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	194
9.3.16. Síntesi del complex [Ru(cp)(PNHpy) ₂]Cl	195
9.3.17. Síntesi dels complexos [Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl i [RuCl(cp)(PNMepy)]	195
9.3.18. Síntesi del complex [Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	197
9.3.19. Síntesi del complex [Ru(cp)Cl(Pqn)]	197
9.3.20. Síntesi del complex [Ru(cp)(PCH ₂ py)(PPh ₃)]Cl	198
9.3.21. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PCH ₂ py)]	199
9.3.22. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)(PPh ₃)]	200
9.3.23. Síntesi del complex [RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)]	201
9.3.24. Síntesi del complex [RuCl ₂ (Pan) ₂]	202
9.3.25. Síntesi del complex [RuCl ₂ (PanNMe) ₂]	203
9.3.26. Síntesi del complex [RuCl ₂ (PanNMe ₂) ₂]	203
9.3.27. Síntesi del complex [RuCl ₂ (PnaphNMe ₂) ₂]	204
9.3.28. Síntesi del complex [RuCl ₂ (Pqn) ₂]	205
9.3.29. Síntesi del complex [RuCl ₂ (PCH ₂ py) ₂]	205

9.3.30. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$	206
9.4. Reaccions catalítiques	207
9.4.1. Transferència d'hidrogen	207
9.4.2. Hidrogenació catalítica	207
9.4.3. Metilació d'amines amb MeOH	208
9.4.4. Benzilació d'anilina amb alcohol benzílic	208
9.4.5. Alquilació de la benzilamina amb 2-feniletanol	208
9.5. Referències	209

INTRODUCCIÓ GENERAL



1.1. Generalitats

Una de les definicions més actuals de *química* contempla aquesta ciència com la dedicada “a l’estudi de la matèria i els canvis que implica”.¹ Aquesta definició d’alguna forma emfatitza l’amplitud i diversitat d’aquesta disciplina que ha contribuït de forma substancial a la comprensió tant de la matèria dels éssers vius, com de tot el que ens envolta, i és responsable de manera fonamental del benestar de la nostra societat.

En l’actualitat la química és una ciència multidisciplinar, molt diversificada en l’àmbit acadèmic i amb un enorme impacte industrial. La indústria química converteix els materials bàsics (petroli, minerals, aire, etc.) en més de 70000 productes intermedis o comercials. No és, per tant, sorprenent que el pes de la indústria en l’economia dels països desenvolupats sigui al voltant del 10%, que en el conjunt de la UE la indústria química suposi un negoci de més de $3 \cdot 10^9$ € anuals i generi més d’un milió de llocs de feina directes,² dins de sectors tan diversos com l’energia i petroquímica, adobs i agroquímica, polímers, detergents, cosmètics i fàrmacs entre de molts d’altres.

1.2. Catàlisi

El 80% dels productes químics manufacturats requereix com a mínim d’una etapa catalítica per a la seva preparació. Per tant, la catàlisi química és una disciplina clau en una societat tecnològicament avançada, ja que avui dia és indispensable per a una producció sostenible i competitiva, essent un dels pilars del que s’ha anomenat la Química Verda.³

Un catalitzador és una substància capaç d’augmentar la velocitat a la que s’arriba a un equilibri en una reacció química, sense consumir-se en aquesta reacció. El catalitzador es combina amb els reactius per generar compostos intermedis, a través de les etapes que conformen un cicle catalític, que d’aquesta forma facilita la transformació d’aquests en els productes, que d’altra manera no serien cinèticament accessibles o, simplement, serien energèticament més costosos. A la Figura 1.1 es pot

veure de forma general una coordenada de reacció típica per a una reacció catalítica en comparació amb la mateixa reacció sense catalitzador.⁴

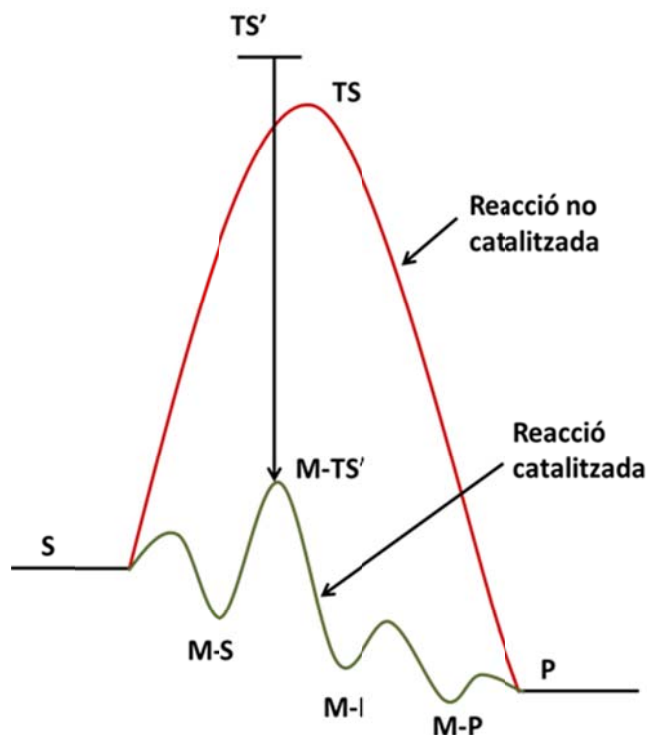


Figura 1.1. Un catalitzador redueix l'energia d'activació per a una reacció química. Diferència entre una coordenada de reacció per un substrat (S) fins a un producte (P) en una reacció química no catalitzada i una altra catalitzada per un metall (M) a través de tres intermedis de reacció.

En general, els avantatges d'una reacció catalítica són l'augment de la velocitat de reacció, que en alguns casos comporta la possibilitat de que la reacció tingui lloc en un temps útil en termes pràctics, com en el cas de la hidrogenació de compostos insaturats catalitzada per Ni, descoberta per Paul Sabatier, en un treball pioner en l'àrea de la catàlisi i pel que va rebre el premi Nobel en 1912.⁵ La catàlisi possibilita també treballar en condicions més suaus (temperatura i pressió), amb el consegüent estalvi energètic. Normalment en una reacció química és més fàcil assolir una elevada selectivitat per un producte determinat a través d'una reacció catalítica que mitjançant una reacció no catalitzada. Per tant, la catàlisi permet disminuir la quantitat de productes no desitjats que han de ser gestionats. Impulsat per la creixent preocupació de la societat pels temes mediambientals, actualment en la indústria química, a banda dels conceptes clàssics com la productivitat i el rendiment, es considera que l'economia atòmica d'una reacció química és un factor determinant en la viabilitat de

la seva aplicació industrial. Un exemple d'economia atòmica perfecte és aquell on tots els àtoms de reactius involucrats en una transformació acaben per formar part del producte desitjat. A la Figura 1.2 es mostra la comparació entre una ruta clàssica no catalítica i una ruta que utilitza un catalitzador, en la reacció d'epoxidació d'etilè.⁶

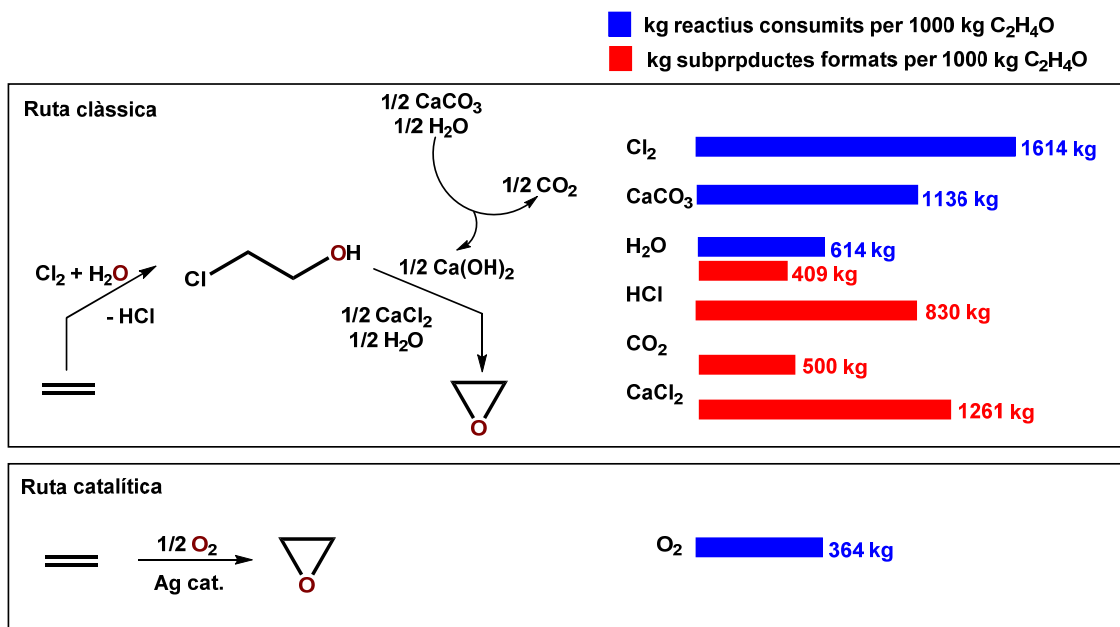


Figura 1.2. Reactius consumits i residus produïts, per cada 1000 kg de d'òxid d'etilè en una síntesi convencional i en una altra catalítica.

Com es pot veure en la Figura 1.2, la ruta catalítica, en aquest cas i en general, és molt més eficient en termes d'economia atòmica.

Una forma de mesurar l'activitat d'un catalitzador és a través del TOF (*turnover frequency*). El TOF representa la velocitat de reacció catalítica, expressada com el nombre de mols d'un producte catalitzats per un mol de catalitzador per unitat de temps. D'altra banda, el TON (*turnover number*) representa el nombre de mols de producte obtinguts per mol de catalitzador i es una mesura de l'estabilitat del catalitzador en les condicions de reacció. Un catalitzador eficient ha de tenir un TOF i un TON elevats.

Atenent a les fases en els quals es troben els catalitzadors, els reactius i productes, existeixen dos tipus de catàlisis. Els catalitzadors heterogenis treballen en una fase diferent que aquella en què es troben reactius i productes. Són generalment

catalitzadors sòlids amb substrats líquids o gasosos. Els catalitzadors homogenis són aquells que es troben en la mateixa fase que els productes i reactius, generalment en fase líquida. Tots dos tipus de catàlisi presenten avantatges i inconvenients. En termes generals, els principals avantatges dels catalitzadors heterogenis són la seva estabilitat tèrmica i la facilitat de separació del catalitzador després de la reacció, però els TOFs i les selectivitats són menors que en els catalitzadors homogenis. La major selectivitat dels catalitzadors homogenis deriva de que són normalment un sol tipus d'espècie química, per exemple un complex metàl·lic dissolt, i que per tant evoluciona a través d'un únic, o un nombre limitat, de camins de reaccions, conduint a un producte únic o majoritari, és a dir, són en el que en la terminologia anglosaxona es denominen *single site*. Per contra, en els catalitzadors heterogenis, si són sòlids com és el cas més freqüent, la reacció transcorre en la superfície del catalitzador i aquesta presenta diferents entitats químiques. Es pot considerar a títol d'exemple una superfície metàl·lica, que presentarà àtoms de metall amb diferents nombres de coordinació a causa dels defectes del cristall. Per aquest motiu es considera que els catalitzadors heterogenis són generalment *multisite*. En definitiva, en últim terme, la major selectivitat dels catalitzadors homogenis deriva del fet que tots els centres catalítics són entitats moleculars idèntiques, mentre que aquest no és el cas general dels catalitzadors heterogenis. El major inconvenient de la catàlisi homogènia és la separació del catalitzador de la mescla reacció i, eventualment, la seva reutilització, tot i que actualment ja existeixen alternatives i estratègies en catàlisi homogènia per millorar aquest problema, com la catàlisi bifàsica o els catalitzadors suportats en matrius insolubles, entre d'altres, que combinen els avantatges d'un i altre tipus de catàlisi. A la Taula 1.1 es mostra un quadre resum comparatiu de les característiques més importants d'un catalitzador homogeni i d'un heterogeni.⁷

Taula 1.1. Comparació entre algunes característiques de catàlisi homogènia i heterogènia.

	Homogènia	Heterogènia
Condicions de reacció	Suaus	Enèrgiques
Separació de productes	Difícil	Fàcil
Recuperació catalitzador	Costós	Fàcil
Estabilitat tèrmica	Baixa	Alta
Temps de vida del catalitzador	Variable	Alta
Activitat	Alta	Baixa
Sensibilitat a l'enverinament	Baixa	Alta
Possibilitat de modificació	Fàcil	Difícil
Comprensió del mecanisme	Possible	Difícil
Problemes de difusió	Pocs	Importants

1.3. Catàlisi Homogènia

La catàlisi homogènia, en la seva definició restrictiva i comunament acceptada en l'actualitat, és la disciplina que estudia els catalitzadors constituïts per complexos de metalls de transició que actuen en la mateixa fase que els reactius.⁸ Es pot considerar que aquesta disciplina va néixer com una subdisciplina de la catàlisi heterogènia i va ser desenvolupada, en els seus inicis, pels mateixos científics que havien treballat en la catàlisi heterogènia amb òxids metàl·lics, metalls suportats sobre sílica, alumina, etc.; és a dir, químics més experts en la química de l'estat sòlid que en la química molecular. No és sorprenent, per tant, que en els seus inicis els complexos emprats com a catalitzadors foren extremadament simples i innocents atenent als lligands utilitzats. Per exemple, el catalitzador d'hidroformilació descobert accidentalment per Roelen, a finals dels anys 30, mentre treballava amb catalitzadors heterogenis pel procés Fischer-Tropsch, és el complex $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$. En sentit estricte, el carbonil i l'hidrur són lligands en aquest complex, però en realitat ho són també els reactius (CO i H_2). Per tant, aquest catalitzador no conté un lligand espectador com és habitual en les noves generacions de catalitzadors. Així, el procés Ruhrchemie/Rhône-Poulenc utilitza avui dia pel mateix procés d'hidroformilació el catalitzador $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2]$, on TPPTS és la sal sòdica d'un lligand trifenilfosfina trisulfonada,

que permet operar en condicions molt més suaus i amb molta millor selectivitat que l'antic catalitzador de cobalt. A més, el caràcter hidrofílic del lligand facilita la separació del catalitzador al final del procés mitjançant decantació. El procés Wacker, desenvolupat a finals de la dècada dels 50 per a l'oxidació d'etilè a acetaldehid, és també un exemple d'un procés amb un catalitzador "sense lligands", ja que els lligands del complex $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ són els contraions necessaris. Algunes aplicacions recents de la reacció Wacker per productes de química fina utilitzen complexos de Pd amb lligands oxazolina quirals, la qual cosa permet induir estereoselectivitat en el procés.⁹ La substitució del catalitzador heterogeni Ziegler-Natta, descobert al voltant de 1960 i que és, en essència, clorur de Ti(III) amb un agent alquilant, pels complexos dels metalls del grup 4 amb lligands metal·locens, amb arquitectures moleculars molt elaborades, juntament amb els exemples abans descrits i molts d'altres, mostren que el concepte de lligand "auxiliar" en el catalitzador no va ser incorporat a la metodologia de la catàlisi homogènia fins que els químics amb formació organometàl·lica es varen incorporar a aquesta disciplina. Probablement, el descobriment per Wilkinson i col·laboradors del catalitzador $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ per a la hidrogenació d'alquens¹⁰ suposa el punt d'inflexió de la catàlisi homogènia i l'inici de la seva època més fèrtil. No és arriscat afirmar, per tant, que el nucli d'aquesta disciplina el constitueix avui dia el disseny de nous lligands o les aplicacions de lligands ja coneguts en noves reaccions.

1.4. Lligands fosfina

Actualment, dintre del món dels lligands espectadors per catàlisi, les fosfines (PR_3) i els compostos relacionats de fòsfor trivalent (fosfits, fosfamides, etc.) ocupen una posició privilegiada. La raó d'aquesta importància és que els compostos trivalenets de fòsfor, sovint anomenats fosfans, constitueixen una família de lligands en la qual les propietats electròniques i estèriques poden ser modulades, de forma predicable i sistemàtica en un ampli ventall, mitjançant modificacions dels substituents de l'àtom de fòsfor.¹¹ D'aquesta forma és possible amb aquests lligands modular l'entorn estèric i electrònic del metall.

Les fosfines estan considerades lligands σ -donadors i π -acceptors degut a que posseeixen un parell d'electrons lliures sobre l'àtom de fòsfor, que pot ser donat a un

metall *via* un enllaç σ , i perquè tenen també orbitals π buits de baixa energia amb la simetria adient per acceptar densitat electrònica dels orbitals d del metall. Aquests orbitals són els σ^* , centrats essencialment sobre els enllaços P-C en el cas de les fosfines o els enllaços P-heteroàtom (O per els fosfits, N per una fosfinoamida, etc). Per tant, l'acidesa π de la fosfina depèn dels substituents dels fòsfor R, i aquesta es pot modular atenent a l'electronegativitat de l'àtom unit al fòsfor, o més exactament del grup substituent dels fòsfor. Així, les alquil fosfines son poc π -acceptores mentre que el trifenilfosfit ho és molt, Figura 1.3.

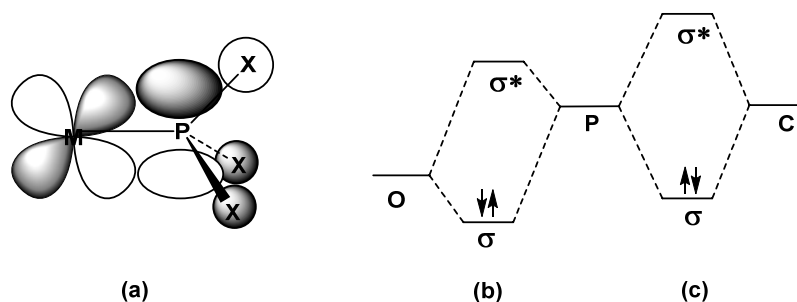
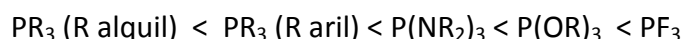


Figura 1.3. (a) Interacció dels orbitals σ^* (P-C) d'una fosfina amb l'orbital d del metall. Fragment de diagrama d'OM qualitatiu i simplificat que mostra com la major electronegativitat de l'àtom unit a fòsfor disminueix l'energia de l'orbital σ^* en un fosfit (b) respecte a una fosfina (c).

Com es pot veure a la Figura anterior, l'energia de l'orbital σ^* de l'enllaç entre el fòsfor i els seus substituents disminueix, fent-lo més accessible a la transferència d'electrons des dels orbitals d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} del metall, a mesura que l'àtom unit al fòsfor es fa més electronegatiu. Així, l'escala de caràcter π -acceptor dels compostos trivalents de fòsfor segueix l'ordre:



La segona característica modulable d'una fosfina és el seu volum i, en conseqüència, l'impediment estèric que genera en l'esfera del metall. Aquest és un efecte molt important, ja que, per exemple, usant fosfines molt voluminoses es pot afavorir la formació de complexos metàl·lics amb un nombre de coordinació baix, que poden ser més reactius per una determinada reacció. No obstant, l'àrea on l'impediment estèric de les fosfines és més rellevant és el de la catàlisi asimètrica. Per a aquest tipus de transformacions químiques s'han descrit un nombre enorme de fosfines i, en especial, difosfines quirals.

Tolman va quantificar l'efecte estèric que imposaven les fosfines coordinades a un metall mitjançant l'*angle cònic* o *angle de Tolman*, Figura 1.4.

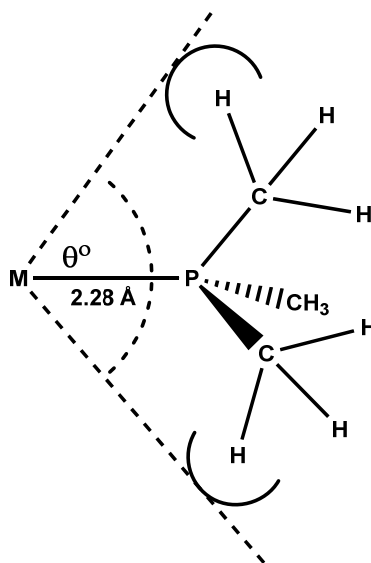


Figura 1.4. Angle cònic de Tolman (θ°) per a la trimetilfosfina.

Tolman va quantificar també el caràcter donador/acceptor de les fosfines amb el paràmetre electrònic, mesurat a partir de la freqüència de vibració d'un lligand CO en un complex metàl·lic del tipus $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$. Quan la fosfina és fortament electrodonadora, el níquel esdevé més ric en electrons, la retrodonació cap als orbitals π del CO augmenta i la freqüència de vibració d'aquest disminueix. Les dades van ser representades de forma que els efectes electrònics i estèrics quedaven relacionats, Figura 1.5. Aquest tipus de representacions han ajudat a racionalitzar el comportament de les fosfines en moltes reaccions i, en particular, en els processos catalítics en els que aquestes participen.¹²

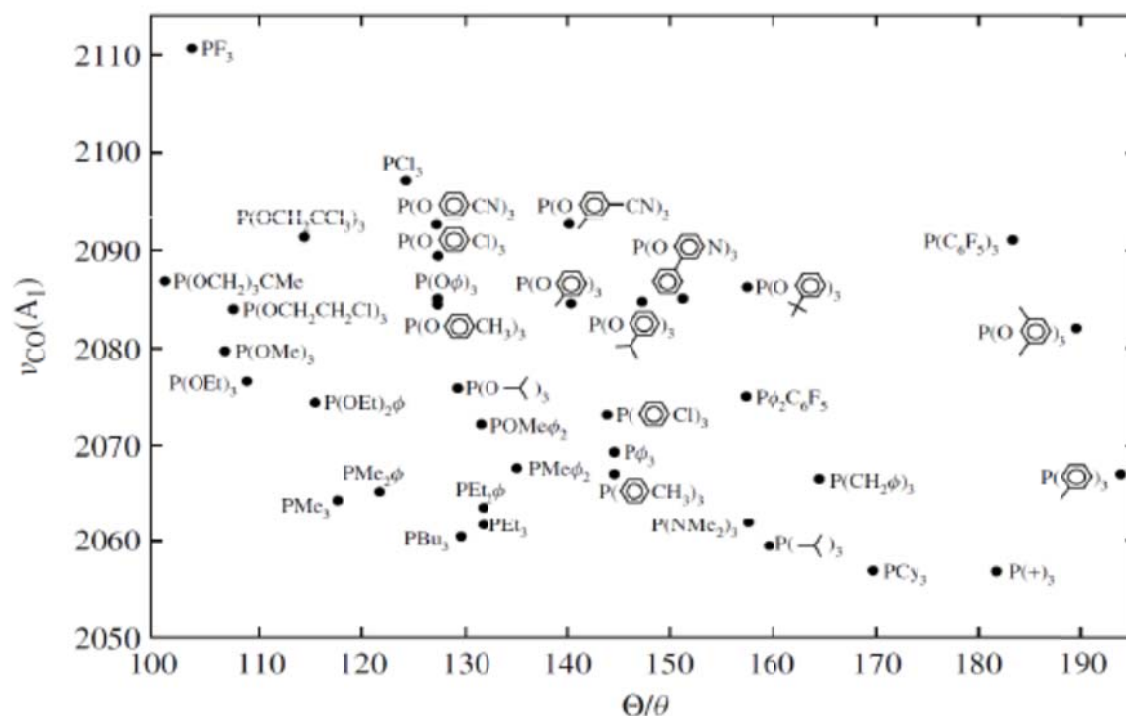


Figura 1.5. Representació de paràmetre electrònic de Tolman front a l'angle cònic de Tolman per una sèrie de fosfines

Es coneixen lligands difosfina, com per exemple la sèrie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=2,4$), que poden actuar com a lligands quelats, normalment amb una disposició *cis*. L'estabilitat de l'efecte del quelat evita o disminueix la tendència a la dissociació d'aquests lligands quelat. Els quelats es poden diferenciar per l'angle de mossegada (o *bite angle*) entre P-M-P. Casey *et al.*¹³ van definir el concepte d'angle natural de quelatació (*natural bite angle*) com l'angle predilecte d'un lligand quelat, determinat només per la restricció de l'esquelet del lligand. Aquest angle pot ser calculat mitjançant mecànica molecular. Molts lligands difosfina quelat com la bis(difenilfosfinaetà) (dppe) o la bis(difenilfosfinapropà) (dppp) mostren angles naturals de quelatació propers a 90° , adients per a una coordinació *cis* en coordinacions pla-quadrades o octaèdriques, i també axial-equatorial en coordinació bipiramidal-trigonal. Altres lligands han estat dissenyats específicament per disposar d'un angle quelat natural major, en una àrea de la química que es pot considerar com arquitectura molecular. Per exemple, la sèrie de difosfines xantphos, tenen angles pròxims a 120° , adients per a la coordinació en posicions equatoria-equatorial en coordinació bipiramidal-trigonal, una situació que comporta una diferència molt

marcada en la hidroformilació de 1-alkens.¹⁴ Un grup reduït de lligands mostren angles naturals de quelatació propers a 180° , com la difosfina Spanphos.¹⁵ En aquests casos és possible observar coordinació en posicions *trans* en complexos pla-quadrats. La Figura 1.6 mostra alguns dels lligands esmentats en aquest apartat.

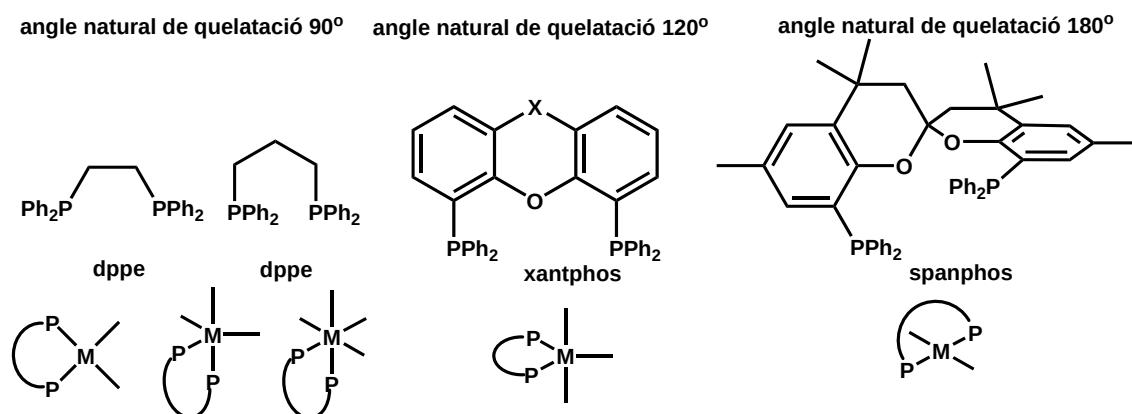


Figura 1.6. Difosfines amb diferents angles naturals de quelatació

La disposició dels lligands al voltant del metall és una de les claus per a assolir una alta selectivitat en reaccions catalítiques i encara més per una alta enantioselectivitat en catàlisi asimètrica. Una de les fosfines més emprades per catàlisi asimètrica és potser la 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP), que s'ha emprat amb diferents metalls com a catalitzadors, per donar alguns dels millors resultats assolits en hidrogenació d'àcids α -(acilamino)acrílics,¹⁶ hidrogenació de grups carbonil i olefines,¹⁷ entre d'altres. A la Figura 1.7 es mostren alguns lligands P-donadors quelat que han estat emprats en catàlisi asimètrica donant bons resultats.

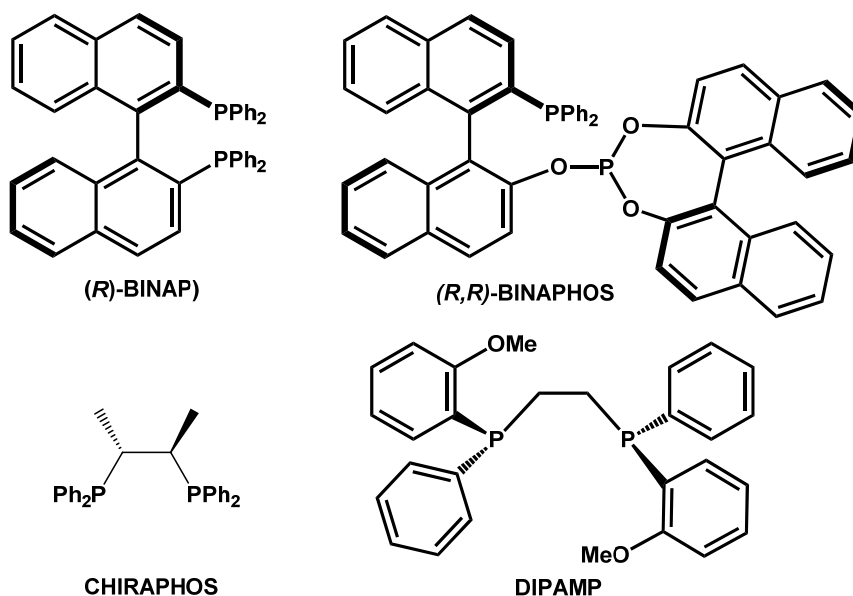


Figura 1.7. Alguns dels lligands fosfina més utilitzats en catàlisi asimètrica.

1.5. Lligands *N*-donadors

Els lligands amina o imina són lligands *N*-donadors clàssics, més bàsics que les fosfines. Mentre que les amines són lligands exclusivament σ -donadors, les imines poden actuar formalment tant com donadors o acceptors π , a causa del sistema π en el qual participa l'àtom de nitrogen. No obstant això, la posició, per exemple, del lligand piridina en la sèrie espectroquímica, molt a prop o per darrera de l'amoniac, permet suposar que la contribució π a l'enllaç entre els nitrògens d'imines i un metall és molt petita i en tot cas és un π -donador feble. La situació és una mica més complexa si aquest nitrogen d'imina forma part d'un lligand quelat, com en el cas de la bipyridina o la fenatrolina, perquè llavors la posició en la sèrie espectroquímica, molt per sobre de l'amoniac i propera a alguns lligands π -acceptors, permet suposar que en aquesta situació de formació de quelats els lligands imina podrien augmentar la seva capacitat π -acceptora. Aquest tema ha suscitat algun debat a la xarxa recentment.¹⁸

Malgrat que l'ús dels lligand *N*-donadors en catàlisi no ha estat tan ample com en el cas de del lligands *P*-donadors, els primers han estat aplicats en diferents reaccions catalítiques.¹⁹ Probablement els lligands *N*-donadors més emprats en catàlisi són aquells en qu el nitrogen donador forma part d'un heterocicle, freqüentment amb un segon àtom donador formant un lligand quelat. Aquests lligands han estat aplicats en reaccions d'epoxidació,²⁰ ciclopropanació,²¹ dihidroxilació d'alquens²² i

polimerització del norbornè,²³ entre moltes d'altres. D'aquests heterocicles, els més emprats són les piridines i les oxazolines, encara que en algun cas també s'utilitzen lligands amina.²⁴ A la Figura 1.8 es poden veure alguns exemples dels complexos emprats en aquestes transformacions.

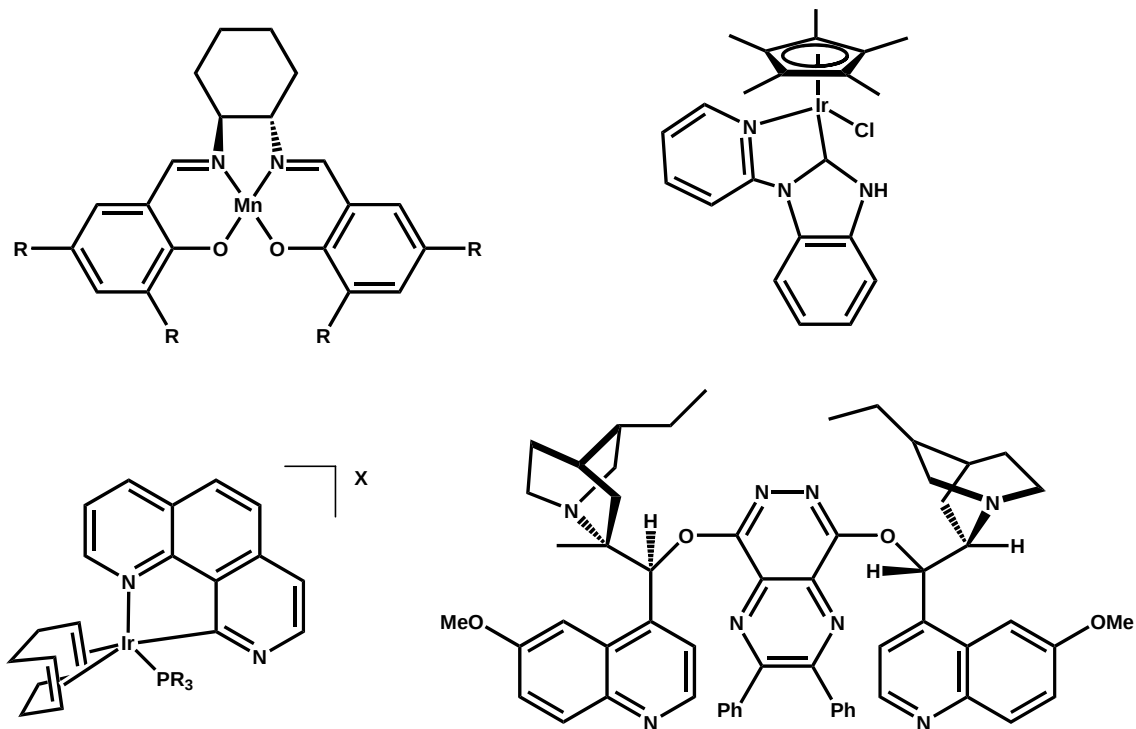
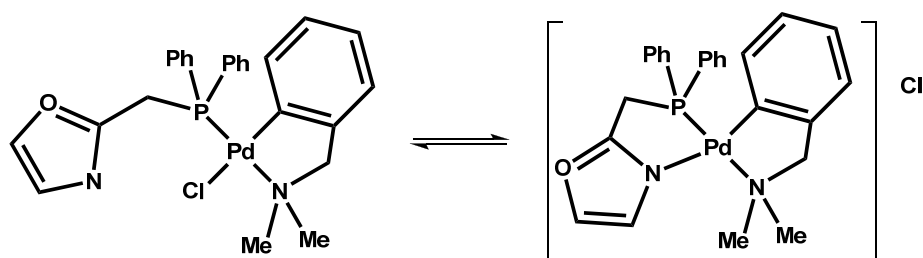


Figura 1.8. Exemple de lligands i complexos metàl·lics formats amb heterocicles de N.

1.6. Lligands heterobidentats *P*-,*N*-donadors

A la vista de les propietats exhibides pels lligands *P*- i *N*-donadors, resulta evident considerar que l'ús dels lligands heterobidentats *P*,*N*-donadors pot ser avantatjós en alguns casos, perquè poden proporcionar la basicitat que no es pot arribar a assolir amb els substituents en les difosfines o, pel contrari, poden proporcionar un major caràcter π -acceptor que el que pot tenir un quelat amb dos àtoms de nitrogen donadors. Per aquest motiu, aquests lligands heterobidentats han despertat un creixent interès en els darrers anys, més encara quan s'ha trobat que aquests lligands híbrids mostraven unes característiques úniques i no simplement la suma o mitjana de les propietats que presenten les diïmines o diamines i les difosfines.²⁵ Una de les propietats més importants per alguns tipus d'aquests lligands heterobidentats és la hemilabilitat, és a dir, la possibilitat de que un dels àtoms donadors, en aquest cas el

nitrogen, es dissocia del metall per la presència d'altre lligand, mentre l'altre àtom donador del quelat, el fòsfor, resta coordinat al metall, Esquema 1.1.



Esquema 1.1

És important recalcar que la hemilabilitat no és una propietat estrictament associada a un lligand sinó al parell metall-lligand.²⁵ En una reacció catalítica, l'hemilabilitat pot proporcionar per exemple una vacant de coordinació en l'esfera del metall, permetent l'entrada d'un substrat i, eventualment, afavorint la dissociació del substrat un cop s'ha transformat, amb la formació del quelat. És per això que el concepte d'hemilabilitat ha estat molt útil per a dissenyar estratègies orientades a la catàlisi homogènia i, conjuntament amb altres propietats que presenten els lligands *P,N*-donadors, han donat lloc a estudis de diferents transformacions amb resultats remarcables.²⁶ Aquests treballs han estat, per exemple, l'alquilació de l'acetat cinàmic amb una gran selectivitat,^{26d} l'acoblament de clorurs d'aril amb amines^{26f} i l'oligomerització catalítica d'etilè (Figura 1.9a-c respectivament), entre d'altres.²⁵ També s'han fet servir lligands heterobidentats en catàlisi asimètrica, com per exemple en reaccions d'alquilació al·lílica i aminació d'acetats al·lílics monosubstituïts^{26a} (Figura 1.9d), d'hidrogenació asimètrica d'olefines no funcionalitzades^{26b} (Figura 1.9e-f), d'hidroboració i d'hidrogenació de cetones α,β -insaturades^{26g} (Figura 1.9g-h respectivament).

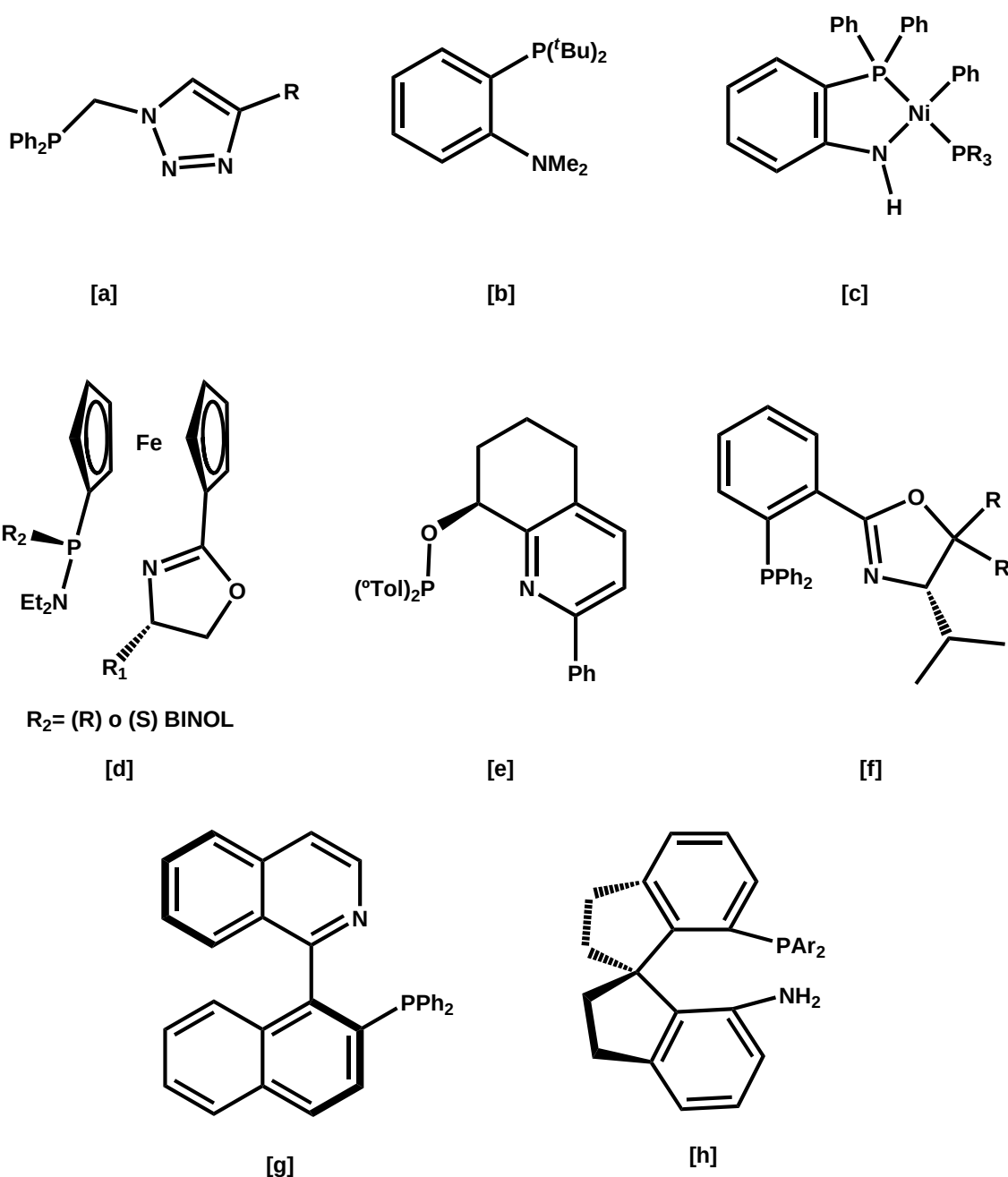


Figura 1.9. Exemples d'alguns lligands *P,N*-donadors i complexos emprats en catàlisi.

En el grup de Catàlisi Homogènia de la UAB s'han emprat una sèrie de lligands bidentats *P,N*-donadors per a investigar reaccions de metoxycarbonilació d'olefines catalitzades per pal·ladi,²⁷ Figura 1.10. Aquesta investigació és l'origen del conjunt d'estudis que conformen aquest treball de tesi doctoral.

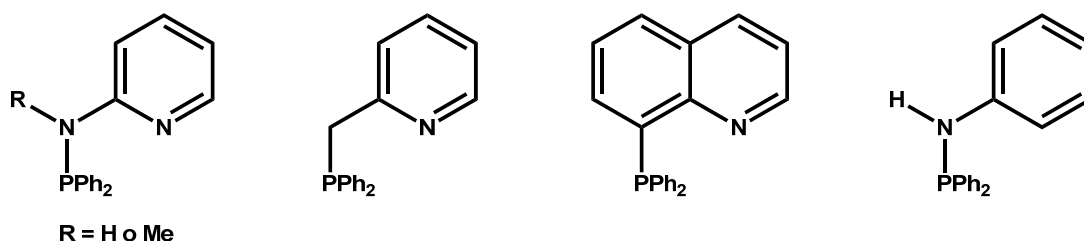


Figura 1.10. Lligands de complexos de pal·ladi per a la metoxycarbonilació d'olefines.

1.7. Lligand ciclopentadienil

El lligand ciclopentadienil és potser el lligand més important de la sèrie dels polienils, perquè és el que s'enllaça més fermament i, també, el més inert a atacs nucleofílics i electrofílics, degut a la seva aromaticitat.²⁸ Per tant, el lligand ciclopentadienil és, quan forma part d'un catalitzador, un excel·lent lligand espectador, que difícilment es transformarà durant el procés catalític. Normalment, pels motius esmentats més amunt, el lligand ciclopentadienil sol trobar-se coordinat η^5 , tot i que en determinats casos pot adoptar altres configuracions. Es pot trobar η^1 -cp quan la resta de lligands estan fortament enllaçats al metall (Figura 1.11).

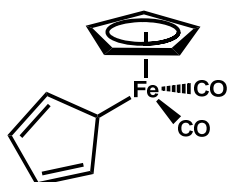


Figura 1.11. Complex de Fe amb un lligand η^1 -cp.

En rares ocasions, el lligand η^5 -cp, mitjançant un moviment que anomenen de "lliscament", pot passar a η^3 -cp o inclús η^1 -cp, durant un estat de transició, quan tenim un complex de 18 e^- i el mecanisme d'una substitució d'un lligand és més favorable energèticament de forma associativa, Figura 1.12.

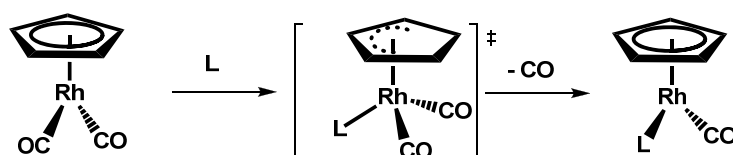


Figura 1.12. Exemple del fenomen de "lliscament" del lligand ciclopentadienil.

1.8. Complexos de ruteni

Des de 1980 amb el catalitzador de Noyori i la seva aplicació en hidrogenació catalítica,¹⁶ la química del ruteni en catàlisi homogènia ha anat guanyant pes. Actualment, el ruteni és un dels metalls de transició més emprats com a catalitzador. Una de les raons més importants de l'extensió del seu ús és el baix preu del ruteni en comparació amb altres elements normalment emprats en catalitzadors homogenis, Figura 1.13.

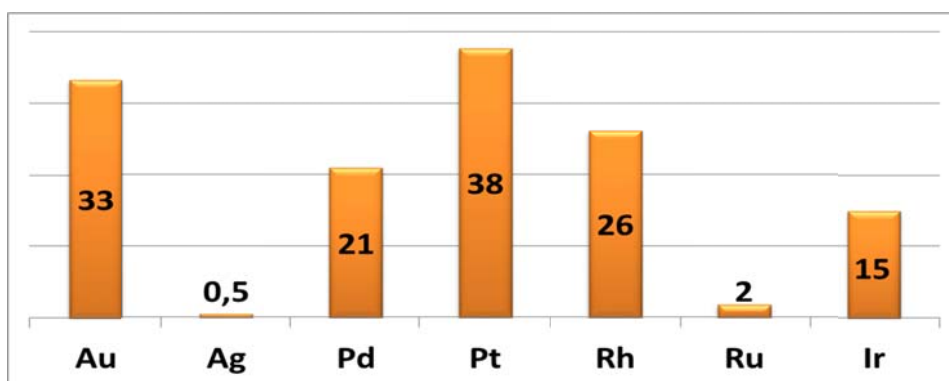


Figura 1.13. Preu de mercat (€/g) d'alguns metalls de transició més emprats en catàlisi (dades obtingudes del mercat bursàtil al maig del 2014).

Tot i que el Ru presenta diversos estats d'oxidació, en els mecanismes proposats, quan el complexos d'aquest metall actuen com a catalitzadors, no es proposen canvis en l'estat d'oxidació, a diferència del que succeeix, per exemple, en el cas dels catalitzadors de Rh i els Pd, o freqüentment es postulen mecanismes en els que el metall es troba en estats d'oxidació +1 i +3 o 0 i +2 respectivament.

1.9. Referències

- ¹ Raymond C. en *Chemistry*, 6^a ed., New York, McGraw Hill, **1998**.
- ² The European Chemical Industrial Council: Facts and Figures: <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/>
- ³ Rothenberg, G., en *Catalysis: concepts and green applications*, Wiley-VCH, 2008.
- ⁴ (a) Moya, S. A. en *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, 2^a ed., Zaragoza, Ed. Luis A. Oro y Eduardo Sola, **2000**, pàg. 1.(b) Crabtree, R. H. en *The organometallic chemistry of transition metals*, 4^a ed., New Jersey, Wiley, **2005**, pàg. 235-8.
- ⁵ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/sabatier-bio.html
- ⁶ Bayón, J. C. en *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, 2^a ed., Zaragoza, Ed. Luis A. Oro y Eduardo Sola, **2000**, pàg. 14-5.
- ⁷ Moya, S. A. en *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, 2^a ed., Zaragoza, Ed. Luis A. Oro y Eduardo Sola, **2000**, pàg. 2.
- ⁸ van Leeuwen P.V.N.M., en *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publisher, **2004**, pàg. 6.
- ⁹ Uozumi Y.; Kyota H.; Kato K.; Ogasawara M.; Hayashi T.; *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1620.
- ¹⁰ Jardine F.H.; Osborn J.A.; Wilkinson G.; Young J.F.; *J. Chem. Soc (A)*, **1966**, 1711-32.
- ¹¹ Crabtree, R. H. en *The organometallic chemistry of transition metals*, 4^a ed., New Jersey, Wiley, **2005**, pàg. 99-104.
- ¹² Komiyama, S. en *Synthesis of organometallic compounds. A practical guide.*, West Sussex, Wiley, **1997**, pàg. 30-1
- ¹³ Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; *Isr. J. Chem.*, **1992**, 30, 299
- ¹⁴ Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; *Organometallics*, **1995**, 14, 3081-9
- ¹⁵ Freixa, Z.; Beentjes, M. S.; Batema, G. D.; Dieleman, C. B.; van Strijdonck, G. P. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Fraanje, J.; Goubitz K.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1284-7
- ¹⁶ Noyori, R.; Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932-4.
- ¹⁷ Noyori, R.; Ohkuma, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40-73
- ¹⁸ http://www.researchgate.net/post/Why_is_pyridine_several_places_to_the_left_from_bipyridine_on_the_spectrochemical_series
- ¹⁹ Ma, D.; Cai, Q.; *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 11, 1450-60.
- ²⁰ Yang, L.; Wu, Z.; Liang, L.; Zhou, X.; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2421-6.
- ²¹ Ko, P.H.; Chen, T.Y.; Zhu, J.; Cheng, K.F.; Peng, S.M.; Che, C.M.; *Dalton Trans.*, **1995**, 2215-9.
- ²² Kolb, H.C.; VanNieuwenhze, M.S.; Sharpless, K.B.; *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2483-547
- ²³ Lee, D.H.; Lee, J.H.; Park, B.K.; Kim, E.Y.; Kim, Y.; Kim, C.; Lee, I.M.; *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 5097-102.
- ²⁴ Ikaraya, T.; Kuwata, S.; *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14290-300.
- ²⁵ Braunstein, P.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3953-67
- ²⁶ (a) Dai, L.-X.; Hou, X.-L.; You, S.-L.; Zhu, X.-Z.; Luo, Y.-M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7471-2. (b) Pfaltz, A.; Bell, S.; Wuestenberg, B.; Kaiser, S.; Menges, F.; Netscher T.; *Science*, **2006**, 311, 642-4. (c) Andersson, P. G.; Kaellstroem, K.; Munslow, I.; *Chem.-Eur. J.*, **2006**, 12, 3194-200. (d) R. J. Retz, S. Heras, Arevalo, R. de Gelder, P.W. N.M. van Leeuwen, H. Hiemstra, J. N. H. Reek and J. H. van Maarseveen, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3227-30. (e) P. J. Guiry; C. P. Saunders; *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 497-537. (f) Stradiotto, M.; Lundgren, R. J.; Sappong-Kumankumah, A.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 1983-91 (g) Guiry, P. J.; Carroll, M. P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 819-33.
- ²⁷ Bayón, J. C.; Aguirre, P. A.; Lagos, C. A.; Moya, S. A.; Zúñiga, C.; Vera-Oyarce, C.; Sola, E.; Peris, G.; *Dalton Trans.*, 2007, 5419-26.
- ²⁸ Crabtree, R. H. en *The organometallic chemistry of transition metals*, 4^a ed., New Jersey, Wiley, **2005**, pàg. 140-2.

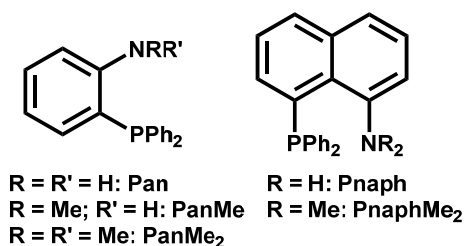
OBJECTIUS



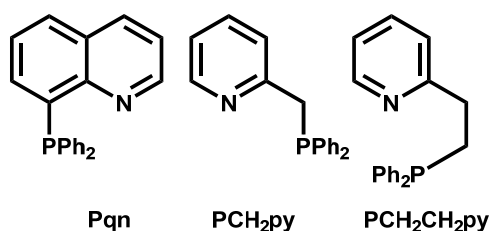
L'objectiu d'aquest treball és la preparació d'una sèrie de complexos de ruteni(II) amb lligands heterobidentats *P*-,*N*-donadors i l'estudi de la seva activitat catalítica en les reaccions de transferència d'hidrogen per a la reducció de cetones amb isopropanol i l'alquilació d'amines amb alcohols.

Els lligands *P*-,*N*-donadors emprats per a la síntesi dels potencials catalitzadors són de tres tipus:

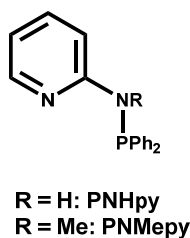
- fosfinoamines: 2-(difenilfosfino)anilina (Pan), *N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina (PanNMe), *N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina (PanNMe₂), 1-(8-difenilfosfino)naftilamina (Pnaph), 1-(8-difenilfosfino)-*N,N*-dimetilnaftilamina (PnaphNMe₂).



- fosfinoimides: 8-(difenilfosfino)quinoleína (Pqn), 2-(difenilfosfino)metilpiridina (PCH₂py) i 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (PCH₂CH₂py).



- amidofosfinoimines: *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (PNHpy), *N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (PNMepy).



Els lligands Pnaph, PnaphNMe₂ i PCH₂CH₂py es coordinen formant anells quelats de sis baules, mentre que la resta de lligands formen anells quelats de cinc membres. Per tant, el conjunt de lligands han estat seleccionats per cobrir una ampla varietat de propietats, tan estèriques com electròniques, per a intentar racionalitzar els resultats catalítics en les reaccions esmentades en relació amb les estructures de lligands i complexos.

Els complexos preparats amb els lligands *P*-,*N*-donadors són de dos tipus. D'una banda, complexos octaèdrics neutres de fórmula [RuCl₂(*P*-,*N*-donador)₂]. Els altres complexos contenen, a més dels lligands *P*-,*N*-donadors, un lligand η⁵-ciclopentadienil i un lligand PPh₃, per formar un complex catiònic [Ru(η⁵-C₅H₅)(*P*-,*N*-donador)(PPh₃)]⁺, o un lligand clor per formar un complex neutre [Ru(η⁵-C₅H₅)Cl(*P*-,*N*-donador)].

Aquests objectius primaris donen lloc, un cop desenvolupats, a una sèrie d'objectius secundaris:

- Establir quins són els paràmetres que governen la formació dels dos tipus de complexos que contenen un lligand ciclopentadienil.
- Racionalitzar les diferents estereoquímiques trobades pels complexos [RuCl₂(*P*-,*N*-donador)₂].
- Estudiar els processos d'oxidació d'alguns dels complexos sintetitzats.

LLIGANDS

Consideracions generals prèvies

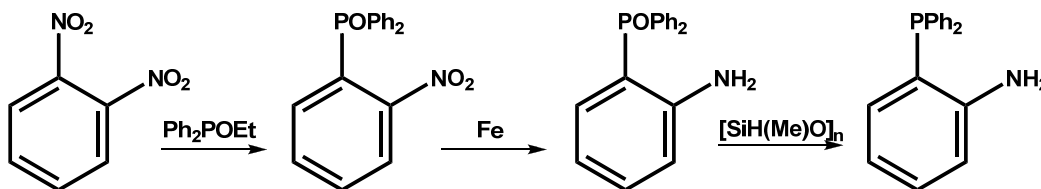
Els lligands *P*-,*N*-donadors utilitzats en aquest treball s'han sintetitzat seguint procediments descrits en la bibliografia i, en alguns casos, protocols desenvolupats al grup de recerca, en treballs precedents recents.¹

Totes les manipulacions, amb excepció de les que s'indiquen expressament, es varen dur a terme sota nitrogen, utilitzant tècniques Schlenk estàndard. Els dissolvents emprats han estat purificats i assecats amb els procediments habituals² i han estat desgasats abans d'ésser usats.

Tots els lligands han estat caracteritzats mitjançant RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P i MS. Les dades d'aquests espectres estan detallades a la part experimental del treball i els espectres es poden trobar a l'annex.

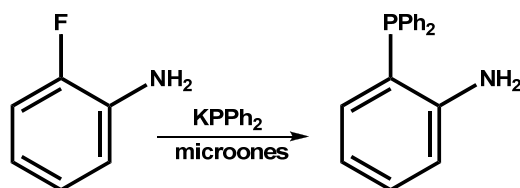
3.1. Síntesi de la 2-(difenilfosfino)anilina [Pan]

S'han descrit diferents síntesis de la Pan. El lligand va ser preparat per primera vegada per Cooper *et al.*³ mitjançant la reducció, amb metilpolisiloxà, de l'òxid d'aquesta fosfina, prèviament sintetitzada a partir de *o*-dinitrobençè i etildifenilfosfinit i posterior reducció del grup nitro amb ferro en pols, Esquema 3.1.



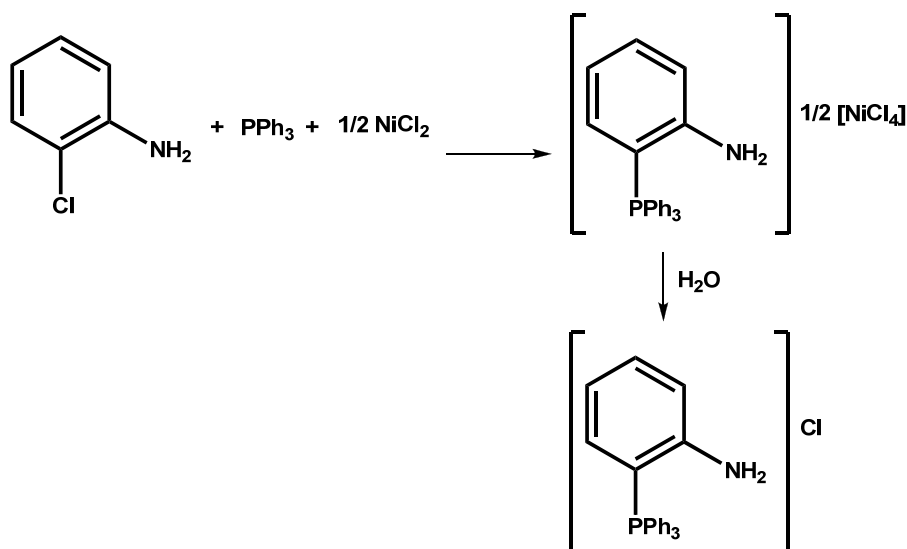
Esquema 3.1

Durant la realització d'aquest treball, s'ha descrit una nova síntesi molt directa i eficient per a la Pan, que permet preparar-la directament a partir de la *o*-fluoroanilina i $KPPh_2$, sota radiació de microones, Esquema 3.2.⁴



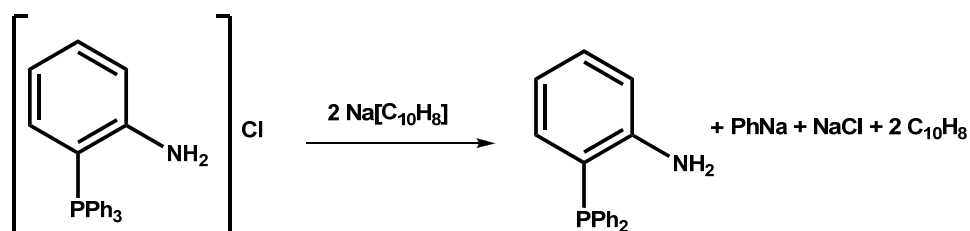
Esquema 3.2

En aquest treball, la Pan s'ha preparat mitjançant un procediment contrastat, descrit a *Inorganic Synthesis*,⁵ que és fàcilment reproduïble i permet treballar des d'una escala de pocs grams fins a més de 100 g de producte. La preparació es fa en dues etapes. Primer, partint de la 2-cloroanilina, la PPh_3 i clorur de níquel anhidre, en una reacció sense solvent i a 200 °C, es prepara el clorur de 2-(2-aminofenil)trifenilfosfoni. Aquesta és una reacció d'acoblament *aryl-P* activada per $NiCl_2$, que comporta probablement l'addició oxidant del cloroaril a un intermedi de $Ni(0)$, que podria estar afavorida per la coordinació de l'amina, seguit d'una eliminació reductora de l'aril i una trifenilfosfina, prèviament coordinada al metall. En principi, en aquesta reacció s'obté la sal de l'aní tetracloroniquelat(II), però aquest s'hidrolitza, formant el clorur de la sal de fosfoni amb un rendiment aproximat del 50%, Esquema 3.3.



Esquema 3.3

La fosfina i la cloroanilina que no han reaccionat s'eliminen rentant amb èter. Posteriorment, s'extreu el clorur de fosfoni amb diclorometà, i es recristalitza en THF. La segona etapa de la síntesi s'inicia preparant una dissolució en THF de l'anió radical del naftalè, a partir del compost aromàtic i Na. L'anió radical del naftalè redueix el clorur de fosfoni i permet obtenir la Pan, previ tractament de la dissolució amb clorur d'amoni aquos, Esquema 3.4.



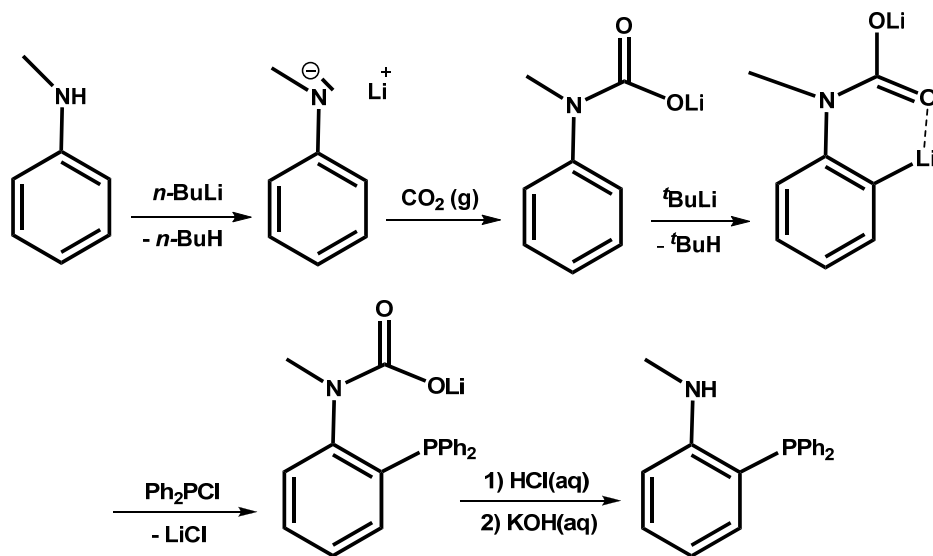
Esquema 3.4

L'aminofosfina es purifica preparant el complex de $[\text{Ni}(\text{Pan})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que és fàcilment recristal·litzable. A partir del complex purificat es segueix un procediment per alliberar la fosfina i separar-la mitjançant una extracció i una posterior cromatografia en columna. Finalment, s'obté la Pan com un sòlid blanc cristal·lí, estable a l'aire, amb un rendiment del 32% respecte a la sal de fosfoni i que es caracteritza en RMN de ^{31}P per un singlet en -19.8 ppm.

3.2. Síntesi del lligand *N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe]

Per a la síntesi d'aquest lligand es pot procedir tal com s'ha fet per a la síntesi de la Pan, a través de la sal de fosfoni corresponent,⁵ però es va decidir seguir un altre procediment descrit a la literatura,⁶ que presenta avantatges tant en el rendiment com en el temps de síntesi. Aquest procediment utilitza la *N*-metilanilina com a reactiu de partida. Primerament, l'amina es dilueix en THF i es desprotona amb un equivalent de *n*-BuLi, molt lentament a baixa temperatura (-78 °C), per a evitar la metal·lació de les posicions de l'anell aromàtic, que com es veurà posteriorment també són reactives. Seguidament es forma el carbamat del producte bombollejant CO_2 a la dissolució. Un cop protegida l'amina, es procedeix a litiar, també a -78 °C i lentament, amb $t\text{BuLi}$ (un reactiu més bàsic i menys nucleofílic que el *n*-BuLi) la posició α respecte al carbamat. El procés està afavorit en aquesta posició degut a que el carbonil del carbamat

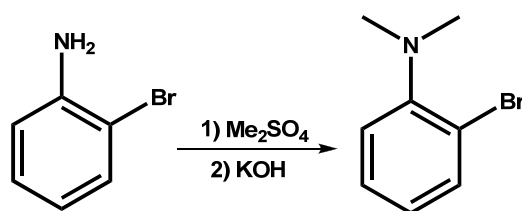
interacciona amb el Li, contribuint a estabilitzar la litiació en aquesta posició. A continuació, s'afegeix clorodifenilfosfina per fosforilar la posició litiada. Finalment, després d'una hidròlisi per desprotegir l'amina, on s'observa despreniment de CO₂, una extracció amb èter dietílic i una purificació per cromatografia en columna i posterior recristal·lització, s'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid blanc cristal·lí amb un rendiment del 43%, l'Esquema 3.5. El RMN de ³¹P del producte mostra un singlet a -22.9 ppm.



Esquema 3.5

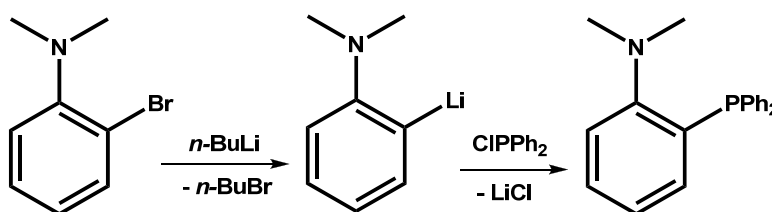
3.3. Síntesi del lligand *N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe₂]

La síntesi del lligand PanNMe₂ es va preparar a partir de la *o*-bromoanilina en dues etapes, segons el procediment descrit a la literatura.^{7,8} La primera consisteix en dimetilar el grup amina usant dimetilsulfat com agent metil·lant, que funciona també amb amines aromàtiques, Esquema 3.6. El producte s'obté en forma d'oli després d'un procés d'extracció i evaporació del dissolvent per a obtenir la 2-bromo-*N,N*-dimetilanilina amb un rendiment del 68%.



Esquema 3.6

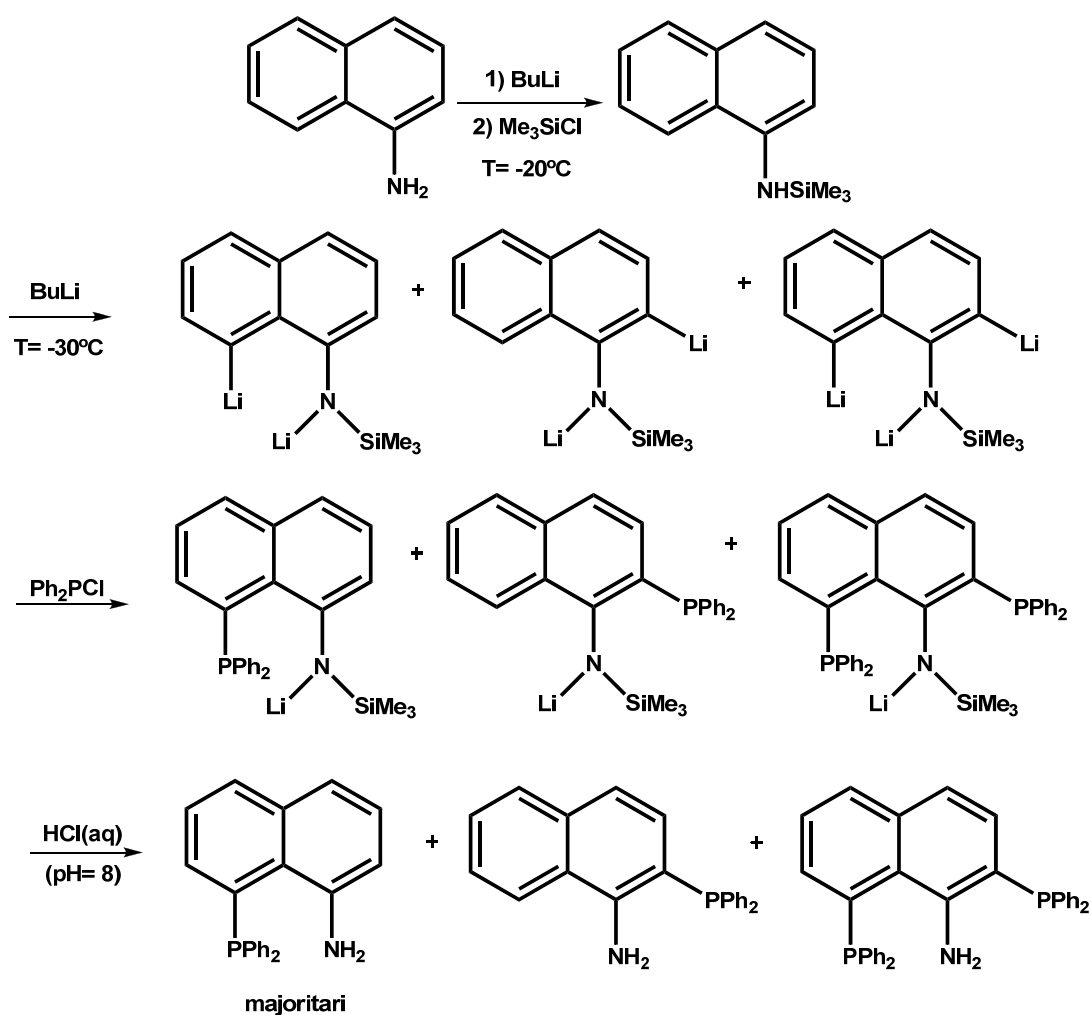
En una segona etapa, es comença per litiar la posició bromada l'anilina per reacció amb *n*-BuLi. A continuació, s'afegeix la clorodifenilfosfina que, mitjançant una reacció de transmetal·lació, forma el lligand, com es mostra a l'Esquema 3.7. El producte es purifica mitjançant una recristal·lització en etanol calent, per donar un sòlid blanc cristal·lí amb un rendiment del 42%, mostra un senyal característic en el RMN de ^{31}P a -14.5 ppm.



Esquema 3.7

3.4. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)naftilamina [Pnaph]

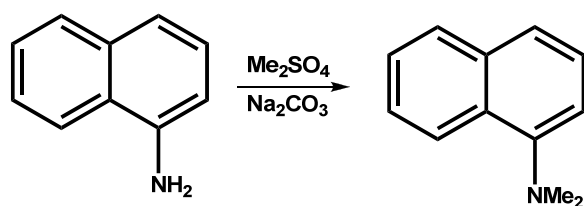
La síntesi d'aquest producte s'ha realitzat partint de la 1-naftilamina i emprant un procediment descrit a la bibliografia,⁹ amb algunes modificacions. Primerament, es protegeix l'amina afegint un equivalent de *n*-BuLi, a -20 °C, per desprotonar l'amina, i seguidament s'afegeix clorotrimetilsilà. A continuació s'afegeixen tres equivalents més de *n*-BuLi, a -30 °C, perquè es desprotonar completament l'amina, i perquè mitjançant reacció de transmetal·lació es formi el litiat en posicions 2 i 8. La litiació procedeix d'aquesta forma, perquè la reactivitat de les dues espècies és similar. A continuació, a la mateixa temperatura, s'afegeix un sol equivalent de Ph₂PCl molt lentament, perquè en principi a causa dels impediments estèrics la fosforilació de la posició 8 està afavorida respecte a la posició 2. No obstant, la mescla final de reacció conté tres productes de reacció que se han de separar, l'Esquema 3.8. Finalment, es desproteix el grup amina mitjançant una hidròlisi àcida, a pH controlat per evitar la formació de la sal amònica del lligand, amb la consegüent pèrdua en el rendiment. El producte es purifica per extracció, posterior cromatografia en columna i per últim recristal·lització en etanol calent per a obtenir un sòlid groguenc cristal·lí amb un rendiment del 27% i que es caracteritza per un singlet a la RMN de ^{31}P a -4.0 ppm.



Esquema 3.8

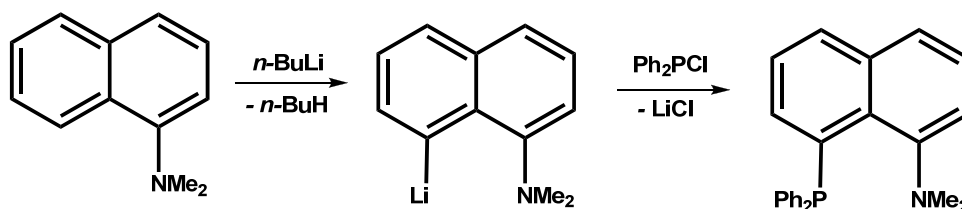
3.5. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)-N,N-dimetilnaftilamina [PnaphNMe₂]

La síntesi del lligand PnaphNMe₂ es realitza en dues etapes a partir de la 1-naftilamina. La primera etapa consisteix en la dimetilació del grup amina amb dimetilsulfat, de forma similar a la síntesi del PanNMe₂,⁷ tal com es mostra a l'Esquema 3.9. El producte s'ha de purificar per cromatografia per obtenir-ho en un 90% de rendiment.



Esquema 3.9

La segona part de la síntesi es realitza seguint un procediment millorat descrit a la bibliografia.¹⁰ La litiació de la 1-(*N,N*-dimetil)naftilamina amb un equivalent de *n*-BuLi, a baixa temperatura (-30 °C) i amb una addició molt lenta, seguida de l'addició d'un equivalent de clorodifenilfosfina a la mateixa temperatura, forma el lligand PnaphMe₂, Esquema 3.10.



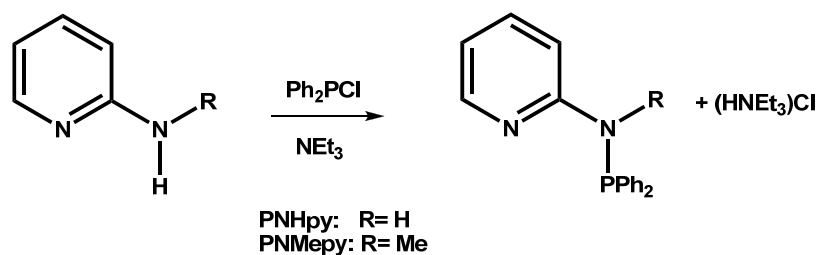
Esquema 3.10

Aparentment en aquest cas hi ha una major selectivitat per la litiació de la posició 8, en comparació amb la reacció abans descrita de la naftilamina no metilada. No obstant, el producte requereixen la purificació, perquè s'obté contaminat amb petites impureses. La mescla resultant s'extreu amb èter dietílic i es purifica per cromatografia en columna i posterior recristal·lització en etanol. S'obté així un sòlid groguenc cristal·lí amb un rendiment del 45%. Aquest producte mostra un singlet característic a -2.1 ppm en l'espectre de RMN de ³¹P.

3.6. Síntesi de la *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNHpy] i la *N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNMepy]

La síntesi d'aquests dos lligands és semblant. Es parteix de la 2-aminopiridina en el cas de la PNHpy, o la *N*-metil-2-aminopiridina per a la PNMepy, amb les que es prepara una dissolució amb trietilamina en THF. La dissolució es fa reaccionar amb el clorur de difenilfosfina, Ph₂PCl. La NEt₃ actua com a base no nucleòfila, neutralitzant el protó que es forma en la reacció d'atac nucleofílic de l'anilina sobre el Ph₂PCl. La reacció pot ser molt exotèrmica i cal controlar la temperatura. Per aquest motiu, s'addiciona el Ph₂PCl lentament sobre la dissolució de les amines 0 °C. La sal d'amoni formada es separa per filtració en tots dos casos. La PNHpy s'obté evaporant la dissolució resultant i recristal·litzant el cru en cloroform/èter,¹¹ mentre que la PNMepy,¹ més soluble, es recristal·litza en èter/hexà, Esquema 3.11. Pel lligand PNHpy s'obté un rendiment del 40% mentre que pel PNMepy s'obté un 70%. Els productes

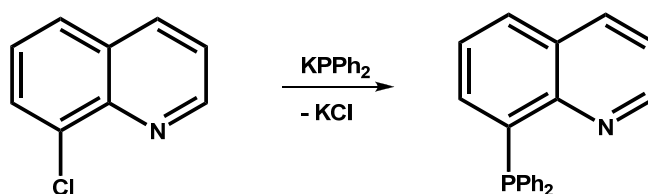
mostren singlet característics a l'espectre de RMN de ^{31}P a 25.4 i 51.5 ppm respectivament.



Esquema 3.11

3.7. Síntesi de la 8-(difenilfosfino)quinoleína [Pqn]

La síntesi d'aquest lligand s'ha realitzat d'acord amb un procediment desenvolupat a aquest grup de recerca.¹ La reacció consisteix en una $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ de l'anió difenilfosfur sobre la 8-cloroquinoleína en THF. La reacció té lloc inicialment a baixa temperatura, seguida d'un període de reflux de la mescla. El dissolvent s'evapora fins quasi sequedat i l'addició d'una mescla d'aigua i èter dietílic produeix la precipitació del producte com un sòlid cristal·lí amb un rendiment proper al 90% i que dona un únic senyal a RMN de ^{31}P a -11.0 ppm, Esquema 3.12.



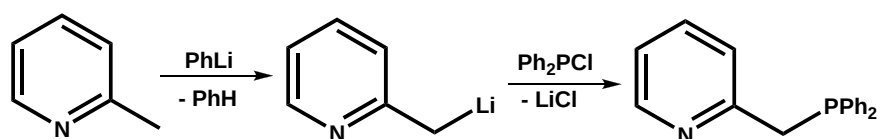
Esquema 3.12

3.8. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)metilpiridina [PCH₂py]

El procediment emprat per sintetitzar aquest lligand¹² comporta una especial dificultat i requereix tenir cura addicional de que els reactius estiguin en bon estat i els dissolvents estiguin ben secs i desgasats. Si no es fa així, s'obté el producte amb molt baix rendiment i/o impurificat.

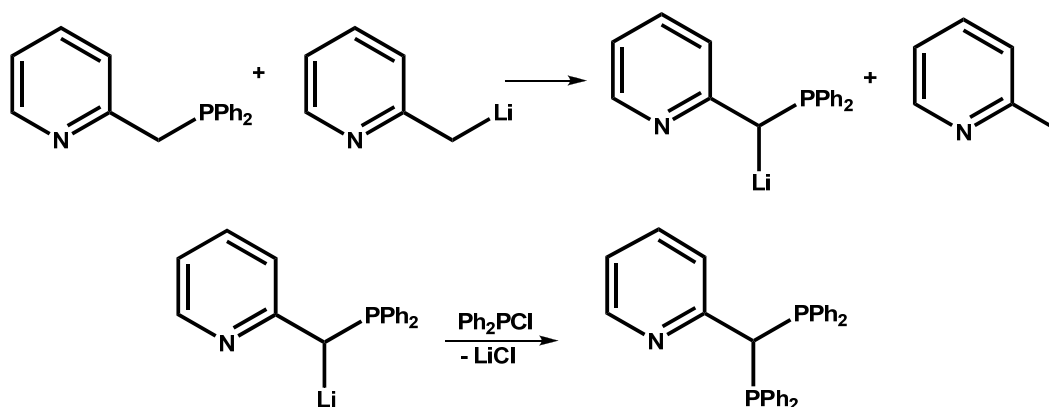
Es parteix de PhLi i 2-picolina per formar l'anió benzílic, producte de la reacció de transmetal·lació. L'addició de la picolina sobre la dissolució de PhLi s'ha de fer gota a gota i amb bona agitació, perquè la reacció sigui ràpida i completa, ja que l'excés de PhLi perjudica en les reaccions següents. La dissolució formada es transfereix sota

nitrogen a un embut d'addició compensada, per afegir-la lentament gota a gota a una solució de Ph_2PCI a baixa temperatura. La mescla de reacció s'evapora a sequedat, s'afegeix aigua desgasada i la mescla s'extreu amb èter dietílic. La fase orgànica s'evapora i l'oli resultant és precipitat afegint hexà, Esquema 3.13. En aquest procediment, la presència de l'òxid de la fosfina format durant la reacció impedeix la formació d'un sòlid. El rendiment de la reacció és moderat i, si no es prenen les precaucions abans esmentades, varia molt d'una a altra preparació. El lligand es caracteritza per un senyal a -10.0 ppm a RMN de ^{31}P



Esquema 3.13

En la segona etapa de la reacció, s'ha de fer l'addició del litiat sobre el Ph_2PCI , en aquest ordre i lentament, per evitar un excés del reactiu litiat en el medi de reacció, que provoca la desprotonació de la posició benzílica i la formació de $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHpy}$ com a subproducte, Esquema 3.14.



Esquema 3.14

3.9. Síntesi del lligand 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina [$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$]

La síntesi d'aquest lligand requereix la preparació prèvia de difenilfosfina que serà emprada en la síntesi del lligand.

Per a la síntesi de la difenilfosfina, descrita a la bibliografia,¹³ es parteix de trifenilfosfina dissolta en THF a la que se li afegeix liti metàl·lic per formar el

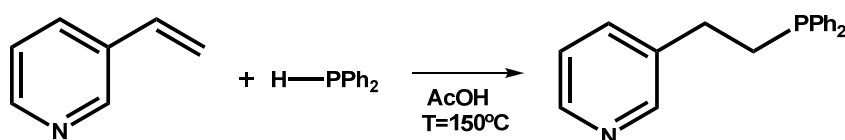
difenilfosfur. Seguidament s'afegeix aigua per obtenir el producte a través de la hidròlisi del fosfur, tal com s'indica en l'Esquema 3.15.



Esquema 3.15

La purificació de la difenilfosfina es duu a terme mitjançant una destil·lació a pressió reduïda de la fase orgànica, separada del cru de la reacció anterior.

La segona etapa de la síntesi, descrita també a la bibliografia,¹⁴ es basa en la inserció del doble enllaç exocíclic la 2-vinilpiridina en l'enllaç P-H de la difenilfosfina. Aquesta reacció es porta a terme en medi àcid, i per això s'ha de neutralitzar la mescla de reacció per formar la fosfina, ja que en medi àcid es forma la sal de piridini, esquema 3.16.



Esquema 3.16

Després del tractament, cal purificar la fosfina per cromatografia de columna per separar-la dels òxids i de qualsevol subproducte format, amb la posterior recristal·lització del producte per a obtenir un sòlid blanc cristal·lí amb un rendiment del 45% que es caracteritza per un singlet a l'espectre de RMN de ^{31}P a -15.8 ppm.

3.10. Referències

- ¹ Aguirre P. A.; Lagos C. A.; Moya S. A.; Zuñiga C.; Vera-Oyarce C.; Sola E.; Peris G.; Bayón J. C.; *Dalton Trans.*, **2007**, 5419-26.
- ² Gordon A. J.; Ford R. A., en *The Chemist companion*, Wiley, **1972**, pàg. 429-36.
- ³ Cooper M. K.; Downes J. M.; *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 880-4.
- ⁴ K.R. Seipel; *J. Org. Chem* , **2008**, 73, 4291-94.
- ⁵ Cooper M. K.; Downes J. M. ; Duckworth P. A.; *Inorg. Synth.*, **1989**, 25, 129-33.
- ⁶ Cowie, M.; Hounjet, L. J.; Bierenstiel, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; *Dalton Trans.*, **2009**, 4213-26.
- ⁷ Banner, I.; Gilman, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 334-35.
- ⁸ Fritz, H. P.; Gordon, I. R.; Schwarzhans, K. E.; Venanzi, L. M.; *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5210-16.
- ⁹ Yu, S-B. et al; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 1862-66.
- ¹⁰ Vrieze, K.; Dekker, G. P.C.M.; Buijs, A.; Elsevier, C. J.; *Organometallics*, **1992**, 11, 1937-48.
- ¹¹ Aucott S. M.; Clarke M. L.; Slawin A. M. Z.; Woollins J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 972-976.
- ¹² Alvarez M.; Lugan N.; Mathieu R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2755-60.
- ¹³ Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovsky, J.; Nemec, I.; Hermann, P.; Lukes, I.; *J. Org. Chem.*, **2006**, 691, 11, 2409-23.
- ¹⁴ Doi, J.T.; Toto, S. D.; *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4999-5003.

COMPLEXOS

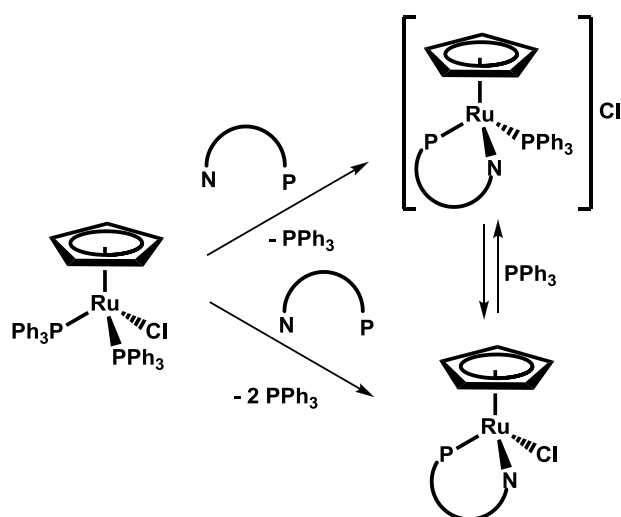
Consideracions generals prèvies

D'igual forma que en el cas del lligands, a l'hora de sintetitzar els complexos de ruteni s'ha treballat amb tècniques Schlenk estàndard i amb dissolvents secs i desgasats. A més, en aquest cas s'ha de tenir més cura perquè alguns dels complexos preparats són més fàcilment oxidables que els lligands.

Els complexos s'han caracteritzat per RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , anàlisi elemental, espectrometria de masses d'alta resolució i, en alguns casos, s'ha pogut determinar l'estructura cristal·lina mitjançant difracció amb raigs X de monocristall. Els monocristalls dels complexos, que s'han pogut cristal·litzar de forma adequada, han estat obtinguts mitjançant tècniques de difusió de dissolvents, de diferent polaritat, en vials concèntrics tancats.

4.1. Complexos amb lligand ciclopentadienil formats a partir del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$

Els complexos de ruteni ciclopentadienil obtinguts en aquest treball s'han format, principalment, a partir del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ i el lligand quelat *P,N*-donador corresponent. La reacció és una substitució de lligands que és lenta, com correspon a un procés dissociatiu d'un complex de 18 e^- , en el que l'ió és de la segona sèrie de transició i té configuració electrònica d^6 en un entorn octaèdric o pseudooctaèdric. La reacció de substitució del lligand bidentat sobre el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ pot conduir a dos productes de reacció, un complex iònic o un complex neutre, tal com es mostra a l'Esquema 4.1.



Esquema 4.1

L'obtenció d'un o altre producte depèn a priori de diferents aspectes. En primer lloc, de l'Esquema 4.1 es dedueix que un augment de la concentració de PPh_3 en el medi de reacció afavoreix el producte iònic. Un segon aspecte que s'ha de considerar és l'impediment estèric del lligand quelat. Donat que al complex iònic el lligand que completa la coordinació és una PPh_3 , prou més voluminosa que el lligand clor del complex neutre, és raonable suposar que un augment de l'impediment estèric del lligand quelat afavorirà, si la resta d'efectes són iguals, el complex neutre respecte a l'iònic. Finalment, el tercer efecte que podria influir en la formació d'un o altre complex és la insolubilitat dels complexos i, per extensió, el dissolvent amb el qual es duu a terme la reacció. A priori, el complex iònic ha de ser menys soluble en dissolvents poc polars que el compost neutre, i aquesta insolubilitat podria esdevenir la força directora de la reacció. D'altra banda, la possibilitat de formar enllaços d'hidrogen forts entre el catió complex i l'anió halur pot disminuir encara més la insolubilitat del compost iònic o, fins i tot, estabilitzar-ho, accentuant l'efecte abans esmentat. Els enllaços d'hidrogen són també possibles amb el lligand cloro coordinat al ruteni, però tant per la dificultat d'aproximació de dues molècules neutres, com per la major tendència dels anions clorur a formar ponts d'hidrogen, respecte als anions coordinats a metall, es pot preveure que els enllaços d'hidrogen haurien de tenir major influència en la formació del compost iònic que en la del compost neutre. Per a la reacció, tenint en compte tots els factors abans esmentats, s'ha usat toluè com a dissolvent, donat que presenta l'avantatge de poder dur a terme la reacció a $110\text{ }^\circ\text{C}$.

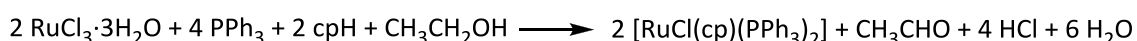
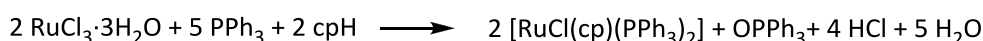
Una reacció elevada es fonamental per obtenir un bon rendiment a un temps raonable, ja que, com s'ha dit, es tracta d'un procés dissociatiu i aquests mecanismes tenen barreres d'activació altes.

En el cas d'obtenir només un dels dos complexos, catiònic o neutre, mitjançant la síntesi abans esmentada, s'obre la possibilitat de preparar l'altre mitjançant diferents estratègies. Tenint en compte l'esquema anterior, sembla factible afegir trifenilfosfina en excés a una dissolució del complex neutre per a obtenir el complex catiònic, però a la pràctica, quan s'assaja aquesta reacció, el que s'obté és una regressió total o parcial al complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$. D'altra banda, l'estratègia d'afegir un excés de PPh_3 és útil per a obtenir el complex catiònic pur quan s'obté una mescla de complexos i la separació per diferència de solubilitats es fa dificultosa. En el cas dels complexos iònics, s'ha assajat l'ús de dissolvents amb diferents característiques (THF, MeOH i toluè) i s'ha comprovat que els resultats són els mateixos que amb toluè, confirmant que les interaccions tipus pont d'hidrogen, quan existeixen, predominen sobre la solubilitat del producte com a força directora de la reacció.

4.2. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$

η^5 -ciclopentadieniloclorobis(trifenilfosfina)ruteni(II)

La reacció entre triclorur de ruteni hidratat, trifenilfosfina i ciclopentadiè en etanol, a temperatura de reflux, dóna lloc al complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb un bon rendiment.¹ La reacció comporta una reducció de Ru(III) a Ru(II) en la que participa la dissolució etanòlica de la PPh_3 , com en altres síntesis organometàl·liques similars. Tant la PPh_3 , que s'utilitza en excés, com el propi dissolvent, poden actuar com a reductors:

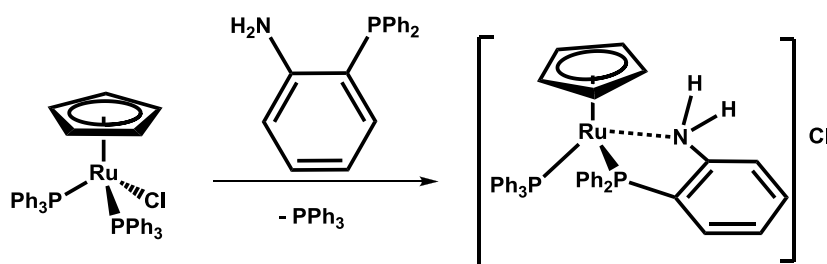


Tal com es descriu a la bibliografia,¹ aquest producte mostra un senyal a RMN de ^{31}P a 39.4 ppm i un senyal característic del lligand ciclopentadienil a RMN de ^1H a 4.11 ppm.

4.3. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)trifenilfosfinaruteni(II)

La reacció entre el lligand 2-(difenilfosfino)anilina (Pan) amb el complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, en toluè a temperatura de reflux, dóna lloc al complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, amb bon rendiment. En aquest cas, l'espècie neutre no es forma i tampoc s'observa en les aigües mares de la reacció. El complex iònic, en forma d'un sòlid groc, que comença a precipitar a mesura que es va formant en la reacció, s'acaba de precipitar en refredar la mescla de reacció a -20°C , Esquema 4.2.



Esquema 4.2

L'espectre RMN de ^{31}P mostra dos doblets a 52.5 ppm i 66.9 ppm, amb una constant de 35.0 Hz, que corresponen a la senyal de l'àtom de fòsfor de la PPh_3 i del lligand quelat respectivament. A l'espectre de RMN de ^1H s'observa un senyal únic pels hidrògens del lligand ciclopentadienil a 4.64 ppm, mentre que els protons diastereotòpics de l'amina coordinada apareixen com dos senyals separats, 4.10 i 9.95 ppm. Aquesta diferència suggereix que el segon d'ells està sotmès a un fort efecte anisotròpic d'un anell aromàtic i l'altre no.

Es va poder obtenir cristalls del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ de qualitat suficient per a difracció de raigs X de monocristall, mitjançant una recristal·lització del producte en CH_2Cl_2 i èter dietílic. El complex cristal·litza en el grup P-1 i la part asimètrica de la cel·la conté el parell d'enantiòmers del catió complex quirals, que són per tant cristal·logràficament diferents. L'estructura i numeració dels àtoms dels dos cations enantiomèrics es mostren a la Figura 4.1 i les distàncies i angles més importants estan resumits en el text que l'acompanya per millor claredat. En el cas de l'enantiòmer *S*, les distàncies *Ru-P1* i *Ru-N* amb el lligand quelat són lleugerament inferiors a les de l'enantiòmer *R*, i al contrari succeeix en les distàncies *Ru-P* (de PPh_3). Aquestes diferències són probablement degudes a les forces d'empaquetament del cristall, perquè el fet que l'apropament d'un lligand i l'allunyament de l'altre sigui

concertat en el parell d'enantiòmers suggereix una elevada compressió estèrica en l'esfera de coordinació del metall. Els angles al voltant de l'àtom metàl·lic són quasi idèntics pels dos enantiòmers i propers a 90°, com cal esperar d'una coordinació pseudooctaèdrica, essent l'angle quelat de *P-Ru-N* (80.5 i 80.3°) el que més difereix d'aquest angle teòric.

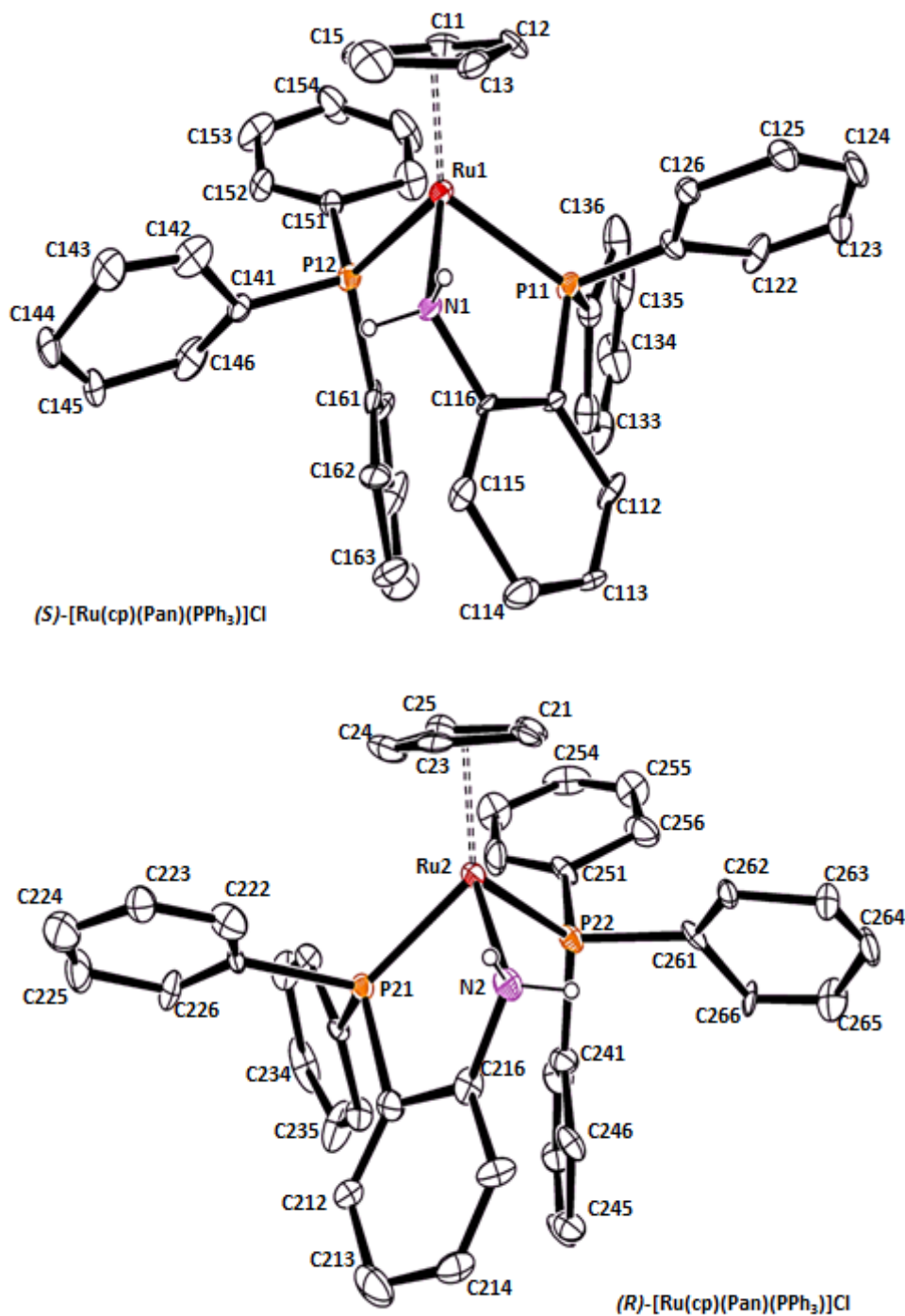


Figura 4.1. Estructura cristal·lina dels dos cations enantiomèrics del complex [Ru(cp)(Pan)(PPh₃)]⁺. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat, excepte en el cas de l'àtom de N. Les distàncies d'enllaç (en Å) i angles (en °) més rellevants són: Ru1-N1 2.141(8); Ru1-P11

2.287(3); Ru1-P12 2.334(3); N1-C116 1.449(13); P11-C111 1.836(9); Ru1-centroide 1.842; P11-Ru1-P12 96.79(10); P11-Ru1-N1 80.5(2); P12-Ru1-N1 94.5(2); Ru1-N1-C116 119.5(6); Ru1-P11-C111 104.3(4); P11-C111-C116 113.7(7); N1-C116-C111 119.1(9); Ru2-N2 2.175(7); Ru2-P21 2.311(3); Ru2-P22 2.316(3); N2-C216 1.447(13); P21-C211 1.796(11); Ru2-centroide 1.849; P21-Ru2-P22 96.61(10); P21-Ru2-N2 80.3(2); P22-Ru2-N2 94.9(3); Ru2-N2-C216 118.0(6); Ru2-P21-C211 104.3(4); P21-C211-C216 115.1(8); N2-C216-C211 119.4(8)

En la xarxa cristal·lina, els dos enantiòmers estan units a través de l'anió clorur per quatre enllaços d'hidrogen, com es mostra a la Figura 4.2. El text que l'acompanya recull les distàncies entre els àtoms implicats en els enllaços d'hidrogen. Com es pot observar, el conjunt forma un dímer supramolecular. Tot i que la posició dels hidrògens d'amina no ha estat determinada en el refinament i, per tant, les posicions s'han introduït en posicions calculades, aquestes són consistents amb els enllaços d'hidrogen esmentats. A partir de la posició cristal·logràfica calculada dels H d'amina no es pot explicar l'efecte anisotrópic que afecta de forma tan significativa i diferencial al seu desplaçament químic a l'espectre de RMN de ^1H , ja que cap dels dos sembla especialment exposat a un anell aromàtic. De tota manera, cal recordar que el que es pot observar a la xarxa cristal·lina, en estat sòlid, no té perquè ser totalment traslladable al que s'observa a la dissolució en la que s'enregistra a l'espectre de RMN.

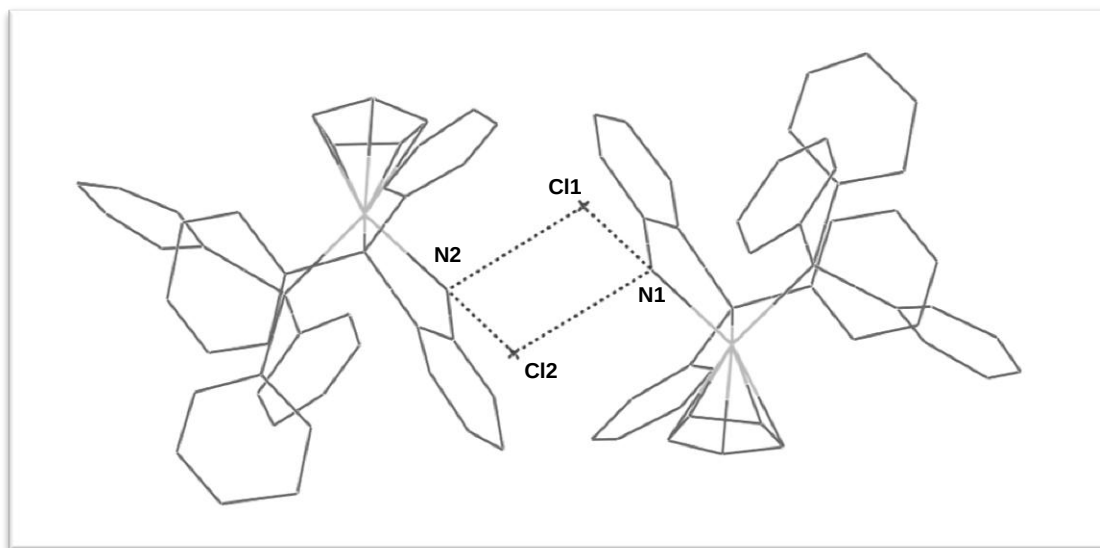


Figura 4.2. Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ mostrant els dos cations enantiomèrics cristal·logràficament independents i els enllaços d'hidrogen amb els anions. Les distàncies (en Å) i angles (en °) del àtoms involucrats amb més importància són: N1-Cl1 3.254; N1-Cl2 3.182; N2-Cl1 3.193; N2-Cl2 3.234; N1-Cl1-N2 91.7; N1-Cl2-N2 91.7; Cl1-N1-Cl2 87.9; Cl1-N2-Cl2 88.7

4.4. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

Hexafluorofosfat de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)
trifenilfosfinaruteni(II)

La reacció del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ amb NH_4PF_6 dissolts en etanol permet obtenir el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$. L'anàlisi de RMN de ^{31}P mostra que les diferències entre aquest complex i el cloro derivat no són grans però sí apreciables. Apareixen dos doblets a 51.5 i a 67.0 ppm ($J_{\text{P-P}} = 35.0$ Hz); que estan lleugerament més separats que en el complex amb l'anió clorur. A l'anàlisi de RMN de ^1H s'observa una diferència més significativa. El singlet corresponent al lligand ciclopentadienil a 4.53 ppm es situa a camps lleugerament més baixos, però els senyals dels protons diastereotòpics difereixen molt, un passa a 4.36 ppm i l'altre es troba en la zona entre els senyals corresponents als aromàtics, és a dir, que la diferència de desplaçament químic entre els senyals disminueix al voltant de 2 ppm. Això indica que aquests hidrògens continuen sent diferents però l'entorn ha variat significativament. Aquesta hipòtesi queda confirmada quan s'analitzen les dades cristal·logràfiques que es presenten a continuació.

S'han obtingut cristalls del producte recristal·litzant-lo en CH_2Cl_2 i èter dietílic. L'anàlisi de difracció de raigs X d'un monocristall mostra que el producte cristal·litza en el grup $\text{P}2_1/\text{n}$ i que, en aquest cas, la part asimètrica de la cel·la elemental conté només un dels enantiòmers, essent el segon enantiòmer relacionat amb el primer a través d'un centre d'inversió. A la Figura 4.3 es pot veure el catió del complex que és essencialment el mateix que per la sal amb anió clorur.

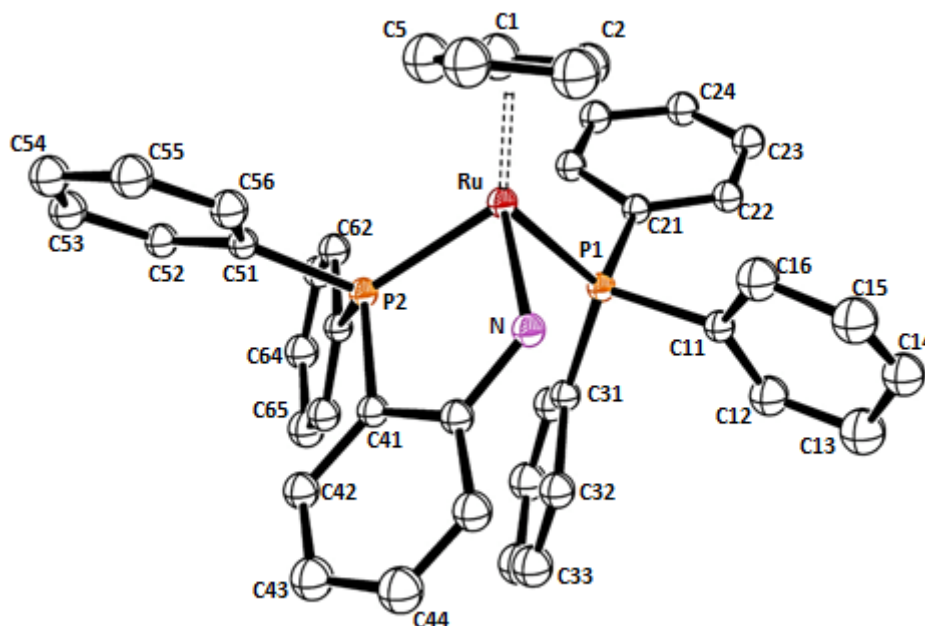


Figura 4.3. Estructura del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$ al complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: Ru-N 2.169(10); Ru-P1 2.338(7); Ru-P2 2.267(4); N-C46 1.44(2); P2-C41 1.825(15); Ru-centroide 1.821; P1-Ru-P2 97.7(2); P2-Ru-N 81.5(3); P1-Ru-N 87.8(4); Ru-N-C46 118.9(6); Ru-P2-C41 104.7(4); P2-C41-C46 114.8(12); N-C46-C41 119.8(13).

La diferència més important entre els paràmetres de les estructures dels cations complexos cristal·litzades amb anions clorur i hexafluorofosfat és l'angle entre el P de PPh_3 i el nitrogen del lligand quelat, que pels dos enantiòmers del clorur complex és molt similar (94.9 i 94.5 °), mentre que en la sal de PF_6^- és de només 87.8 °. Aquesta diferència podria estar relacionada amb la formació d'enllaç d'hidrogen en el complex amb anió clorur, que no s'observa en el cas de l'hexafluorofosfat, i que a potser podria explicar les diferències observades en RMN de ^1H en els H del lligand.

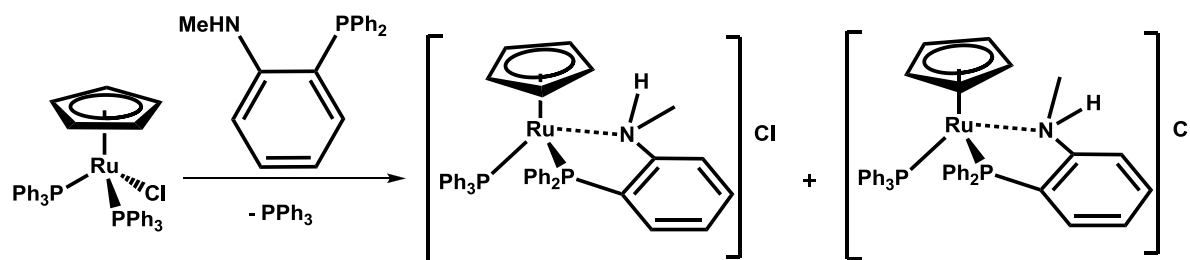
4.5. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)
trifenilfosfinaruteni(II)

η^5 -ciclopentadienilocloro(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb un excés del lligand PanNMe, en un volum reduït de toluè a temperatura de reflux durant un període llarg de temps, dóna lloc a la formació de dos complexos diastereoisomèrics, que s'obtenen

conjuntament en forma d'un sòlid cristal·lí de color groc pàl·lid, quan s'afegeix èter dietílic a la solució, Esquema 4.3.



Esquema 4.3

Les anàlisis de masses exactes (EMAR-IES) i l'anàlisi elemental indiquen que la composició és la corresponent a una sola fórmula molecular, però els espectres de ressonància magnètica mostren dos jocs de senyals que permeten suposar la presència de dos diastereoisòmers. Teòricament, dos diastereoisòmers poden separar-se físicament, però a la pràctica en aquest cas no s'ha aconseguit sense comprometre l'estabilitat dels complexos, ja que aquests no es poden separar per diferències de solubilitat i, per tant, les dades espectroscòpiques es discuteixen conjuntament. En RMN de ^{31}P s'obtenen dos dobles dobles a 46.6 i 59.4ppm, i a 47.1 i 63.3 ppm amb constants d'acoblament de 35.6 Hz i 34.0 Hz respectivament, Figura 4.4. A partir de la integració dels senyals es pot observar que els complexos es formen en diferent proporció, aproximadament 64 : 36. Tenint en compte això i les dades de l'espectre de RMN de ^1H , es pot assignar el primer parell de senyals al complex que té el grup metil en equatorial i el H en axial i, per tant, l'altre parell de senyals correspondria al complex amb el metil en axial. Es podria suposar que el complex que es forma en una proporció més gran és el que té el metil més lluny de l'anell del lligand ciclopentadienil, es a dir en posició equatorial, per minimitzar les interaccions estèriques entre aquests dos fragments.

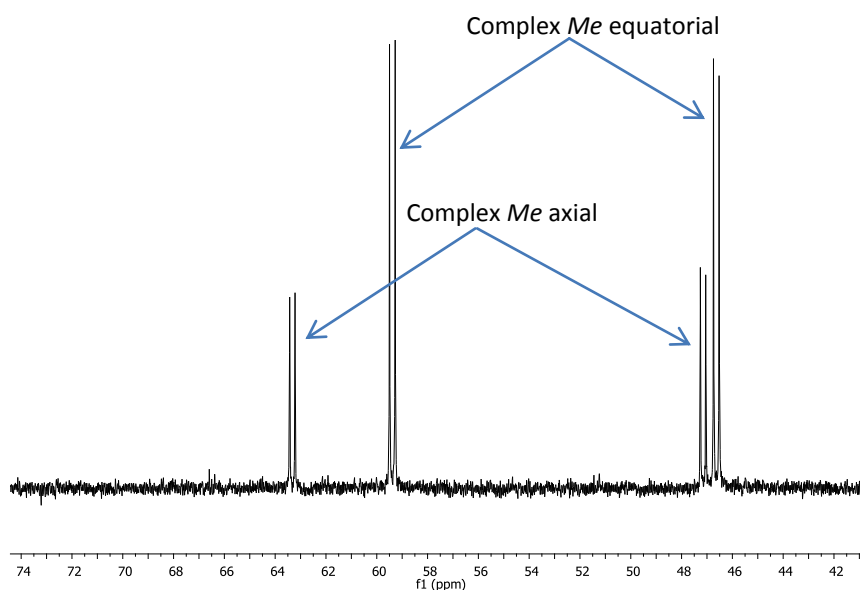


Figura 4.4. Espectre de ^{31}P del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

A RMN de ^1H , Figura 4.5, s'observen dos senyals propers, corresponents als ciclopentadiens a 4.60 i 4.80 ppm; també es pot veure a 3.03 i 3.37 ppm el senyal dels metils de l'amina com doblets, amb una $J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, i els protons d'aquesta a 6.56 i 10.04 ppm. La gran diferència de desplaçament dels protons de l'amina entre un i altre complex, com en el cas del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, podria ser degut a que un d'ells estés sotmès a un fort efecte anisotròpic de l'anell aromàtic del ciclopentadienil i l'altre no. A partir de la integració d'aquests senyals i la seva posició, es poden assignar tal com s'indica a la Figura 4.5. En resum, el diastereoisòmer amb el metil en disposició equatorial i l'hidrogen dirigit cap al lligand ciclopentadienil és el majoritari en la mescla de reacció.

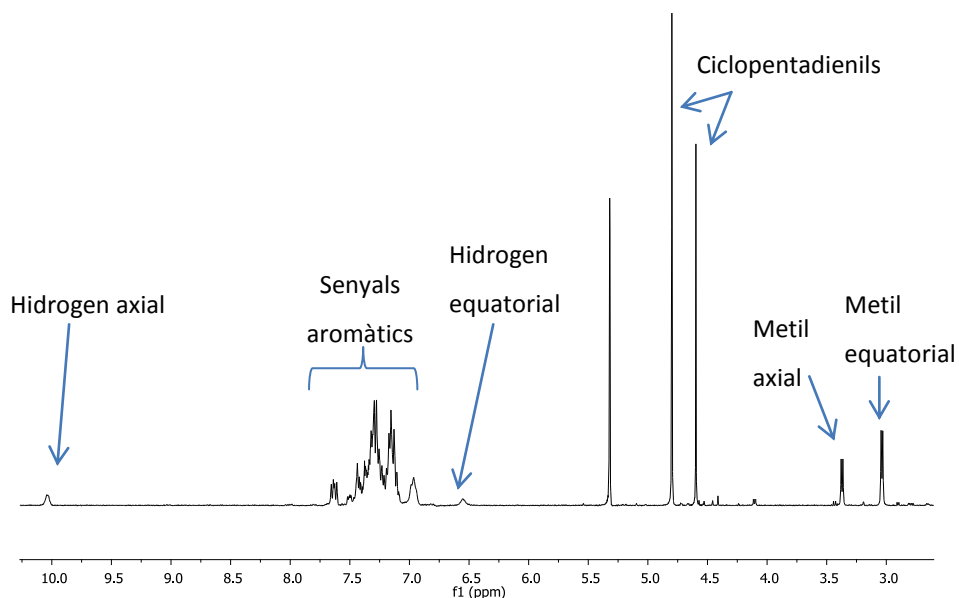
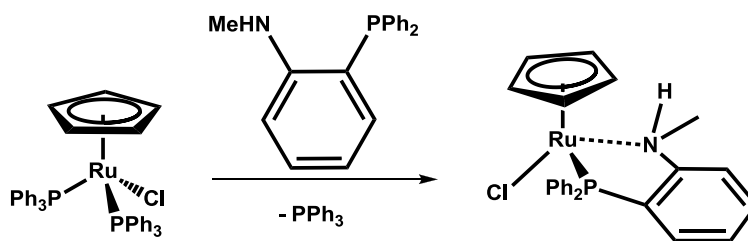


Figura 4.5. Espectre de RMN de ^1H del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb el lligand PanNMe en toluè a reflux dóna lloc també a un complex neutre, $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$, que s'obté en molt baix rendiment com un sòlid de color marró quan s'afegeix hexà a les aigües mares de la precipitació del complex catiònic, Esquema 4.4.



Esquema 4.4

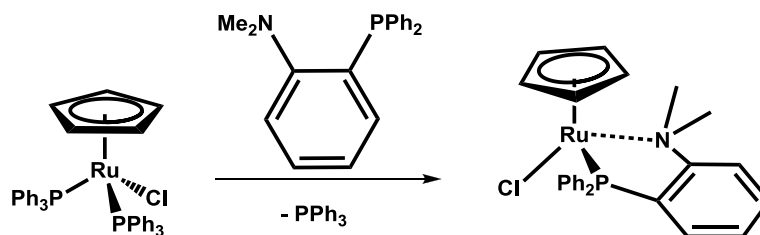
Les característiques espectroscòpiques d'aquest complex es discutiran més endavant.

4.6. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$

η^5 -ciclopentadienilcloro(*N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció de substitució de dos trifenilfosfines del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ per un lligand PanNMe₂ es duu a terme en toluè sec i desgasat durant

48 hores, i a temperatura de reflux. En refredar-se la dissolució a -20°C , precipita el complex $\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$ en forma d'un sòlid violeta, Esquema 4.5.



Esquema 4.5

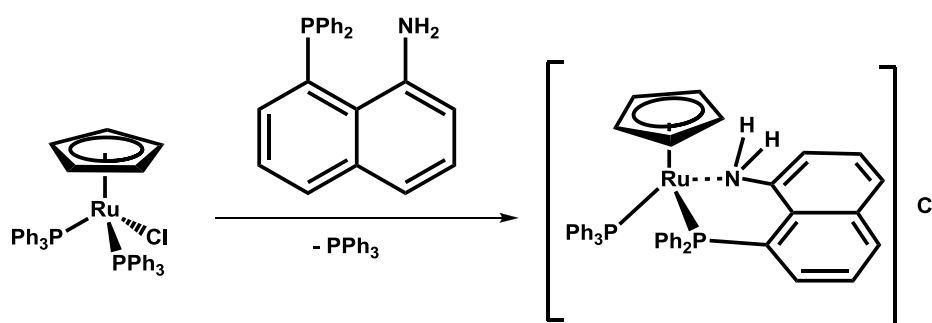
El complex es caracteritza per un únic senyal a l'espectre de ^{31}P a 51.2 ppm i per un singlet a 4.31 ppm a RMN de ^1H corresponent als protons del lligand ciclopentadienil. També s'observa un senyal a 3.69 ppm, el qual integra tres protons, corresponent a un del metils del lligand PanNMe_2 , concretament el més llunyà de l'anell de ciclopentadienil. El metil que està més proper a aquest anell aromàtic dona un senyal a valors més alts, degut a l'efecte anisotròpic, i queda emmascarat pels H de la zona aromàtica.

No s'ha observat la formació del complex catiònic amb el lligand PanNMe_2 . Les raons de la inestabilitat del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)(\text{PPh}_3)]^+$ podrien ser els impediments estèrics entre els grups metils i els anells de la trifenilfosfina (qualitativament això es pot observar construint el complex amb models moleculars), i també la impossibilitat de formar ponts d'hidrogen amb l'anió que estabilitzin l'estructura catiònica.

4.7. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(1-(8-difenilfosfino)naftilamina- $\kappa^2\text{PN}$) trifenilfosfinaruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ amb el lligand Pnaph en toluè a temperatura de reflux dona lloc a un complex catiònic de fórmula $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, que precipita lentament en forma d'un sòlid púrpura, en afegir èter dietílic a la dissolució i després de deixar el baló al congelador (-20°C) durant un parell de dies, Esquema 4.6.



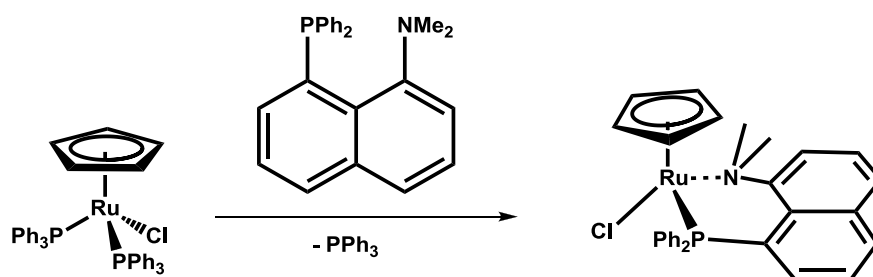
Esquema 4.6

Aquest complex es caracteritza per un doble doblet a l'espectre de RMN de ^{31}P ; el primer doblet a 44.4 ppm correspon al senyal de la trifenilfosfina, i el segon, a 53.1 ppm, correspon al lligand Pnaph. La constant d'acoblament del qual és de 37.3 Hz. A l'espectre de ^1H es pot veure el senyal del lligand ciclopentadienil a 4.59 ppm. Tal com s'ha proposat en el cas del lligand Pan i PanNMe, la presència de protons en l'amina i dels contraions clorur estabilitza la formació del complex catiònic, essent l'únic producte únic de la reacció.

4.8. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PnaphNMe}_2)]$

η^5 -ciclopentadienilcloro(1-(8-difenilfosfino)*N,N*-dimetilnaftilamina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ amb el lligand PnaphNMe₂ en toluè a temperatura de reflux durant 48 h dóna lloc a la formació d'un únic complex neutre, tal com mostra l'Esquema 4.7. Aquest precipita de la dissolució quan s'afegeix èter dietílic i es refreda la dissolució a -20 °C.



Esquema 4.7

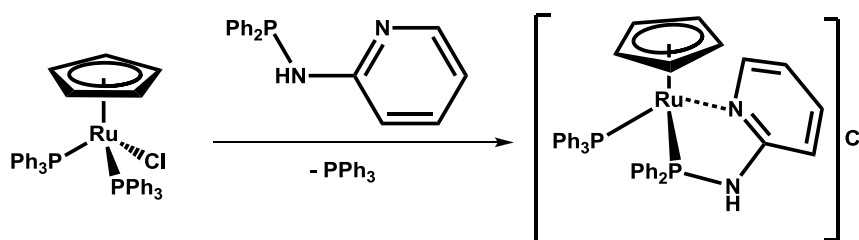
El complex es caracteritza per un singlet a l'espectre de RMN de ^{31}P a 40.9 ppm i en el RMN de ^1H per un singlet a 3.80 ppm corresponent al lligand ciclopentadienil, i a més un altre a 3.65 ppm corresponent al senyal del metil en equatorial del lligand, l'altre metil apareix solapat amb els senyals dels hidrògens aromàtics. Com passa amb el lligand PanNMe₂, l'absència de protons d'amina i, per tant, l'impossibilitat de formar

enllaços d'hidrogen en una estructura iònica, afavoreix l'espècie neutre. En aquest cas, la formació d'un anell quelat de sis baules, en principi més demandant d'espai que l'anell de cinc, pot afavorir encara més la formació del complex neutre.

4.9. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- $\kappa^2\text{PN}$)trifenilfosfinaruteni(II)

La reacció del lligand 2-amino-*N*-(difenilfosfino)piridina (PNHpy) amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, dissolts en toluè i a temperatura de reflux, produeix la formació del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, que comença a precipitar com un sòlid groc en el medi de reacció. L'anàlisi del sòlid indica que es tracta del complex catiònic tal com es presenta a l'Esquema 4.8.



Esquema 4.8

L'espectre RMN de ^{31}P d'aquest complex mostra dos doblets a 102.4 ppm i a 42.9 ppm, amb una constant d'acoblament de 38.9 Hz, que corresponen als àtoms de fòsfor del lligand quelat i de la PPh_3 , respectivament. L'espectre de RMN de ^1H mostra un únic senyal per l'hidrogen de l'anell ciclopentadienil a 4.51 ppm.

S'han pogut obtenir cristalls d'aquest producte, per registrar el seu espectre de difracció de monocristall, mitjançant una recristal·lització en CH_2Cl_2 i èter dietílic. L'anàlisi de les dades indica que el producte cristal·litza en el grup C2/c i que la part asimètrica de la cel·la conté un únic enantiòmer del catió complex, estant el segon relacionat amb aquest mitjançant un centre d'inversió. La Figura 4.6 mostra l'estructura del catió complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]^+$ i la formació de l'enllaç d'hidrogen del fragment *NH* del complex amb l'anió clorur. La distància entre el *N2* i el *Cl* és de 3.134 Å, i el clorur es troba en la direcció de la posició calculada per l'H. La distància *Ru-N1* (imina) (2.105) és lleugerament més curta que la *Ru-N* (amina) dels compostos dels lligand Pan abans esmentats (2.141, 2.175 i 2.169 Å). La resta de

distàncies i angles en l'entorn del metall no mostren diferències significatives entre aquestes estructures, malgrat la diferent naturalesa de l'àtom P-donador del fòsfor, que és una triarilfosfina en el lligand Pan i una aminodiarilfosfina en el lligand PNHpy .

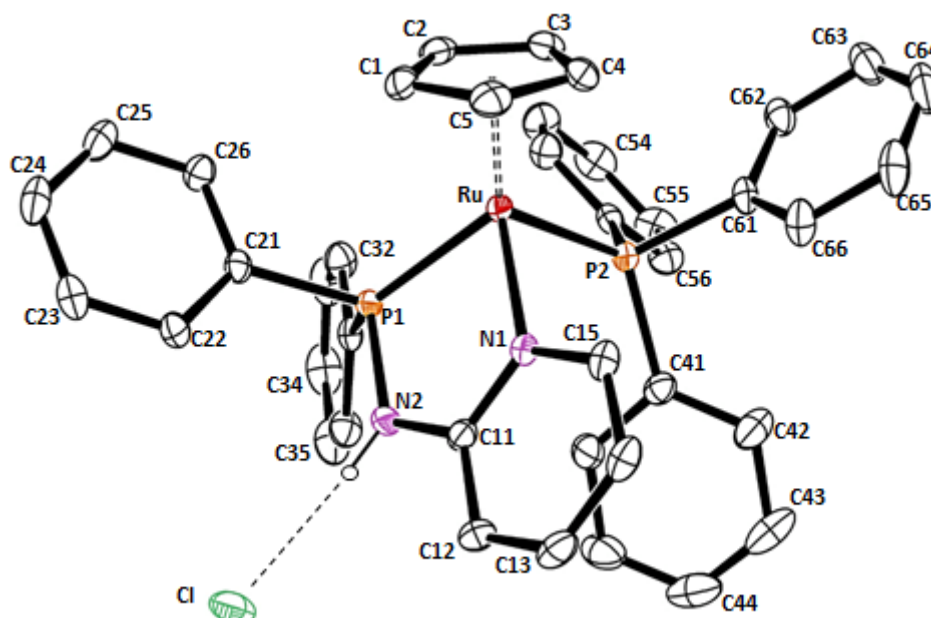


Figura 4.6. Estructura del catió complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]^+$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: Ru-P1 2.2777(11); Ru-P2 2.3223(11); Ru-N1 2.105(3); N1-C11 1.354(5); N2-C11 1.363(5); P1-N2 1.684(3); Ru-centroide 1.858; P1-Ru-P2 100.80(4); P1-Ru-N1 80.20(9); N1-Ru-P2 89.45(9); Ru-N1-C11 120.5(3); Ru-P1-N2 102.24(11); P1-N2-C11 119.5(3); N1-C11-N2 117.2(3).

4.10. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNMepy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i

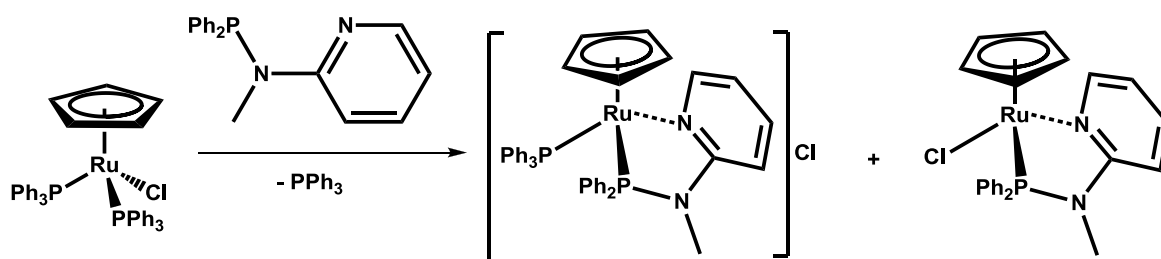
$[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PNMepy})]$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- $\kappa^2\text{PN}$)
trifenilfosfinaruteni(II)

η^5 -ciclopentadienilocloro(*N*-metil-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

L'anàlisi mitjançant RMN de ^{31}P i ^1H de la dissolució resultant de la reacció de quantitats equimolars del lligand 2-amino-*N*-metil-*N*-(difenilfosfino)piridina (PNMepy) amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, en toluè i a la temperatura de reflux, mostra, quan desapareix el senyal del complex de partida (39.4 ppm), la presència de dues espècies. El producte majoritari mostra a l'espectre de RMN de ^{31}P dos doblets a 45.3 i 130.6, amb una constant de 36.4 Hz, que es corresponen amb dos singlets en l'espectre de RMN de ^1H pertanyents al lligand ciclopentadienil (4.66 ppm) i del grup N-Me del lligand coordinat (2.86 ppm). Aquest producte és el complex catiònic

[Ru(cp)(PNMepy)(PPh₃)]Cl. El segon producte, que és minoritari en la reacció, es caracteritza per un únic senyal en l'espectre de RMN de ³¹P a 123.9 ppm i també per dos singlets en l'espectre de RMN de ¹H, a banda dels senyals aromàtics, corresponents, com en el cas anterior, correspon al lligand ciclopentadienil (4.25 ppm) i al grup N-Me (2.94 ppm). Aquesta segona espècie és el complex neutre [Ru(cp)Cl(PNMepy)]. El complex catiònic precipita de la mescla de reacció a baixa temperatura i de les aigües mares és possible precipitar el complex neutre afegint-hi hexà. Ambdós productes es purifiquen per recristal·lització, Esquema 4.9.



Esquema 4.9

Mitjançant una recristal·lització en èter dietílic i CH₃CN, ha estat possible obtenir monocristalls del complex neutre [Ru(cp)Cl(PNMepy)] de qualitat suficient per difracció de raigs X. El compost cristal·litza en el grup P2₁/n. La part asimètrica de la cel·la conté un únic enantiòmer, estant el segon relacionat amb el primer mitjançant un centre d'inversió. No s'han observat contactes intermoleculars significatius. La Figura 4.7 mostra l'estructura del complex.

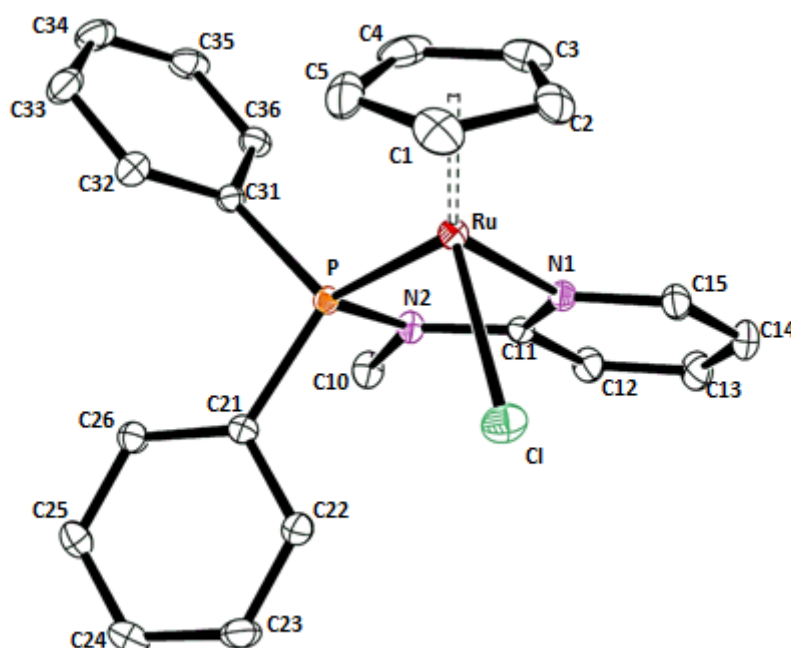


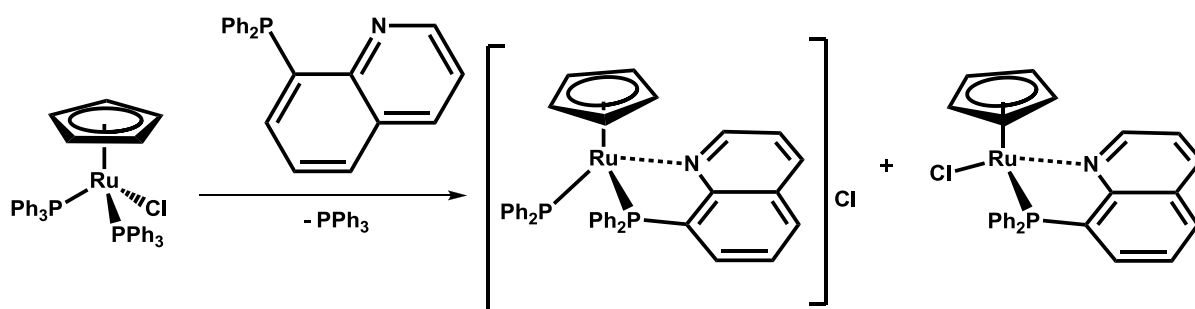
Figura 4.7. Estructura del complex $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PNMepy})]$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: Ru-N1 2.0889(17); Ru-P 2.2348(5); Ru-Cl 2.4385(6); P-N2 1.7284(17); N1-C11 1.355(3); N2-C11 1.378(3); Ru-centroide 1.820; P-Ru-N1 80.55(5); P-Ru-Cl 100.01(2); Cl-Ru-N1 84.60(5); Ru-P-N2 102.64(6); C11-N1-Ru 121.59(13); P-N2-C11 117.19(13); N2-C11-N1 116.38(17).

No s'han trobat diferències significatives entre les distàncies i els angles del fragment quelat entre aquest compost i el compost catiònic precedent. Cal esmentar que, malgrat la substitució d'un voluminós lligand com és la PPh_3 en el complex catiònic per un lligand Cl en aquest complex neutre, l'angle del quelat roman inalterable a 80° , la qual cosa indica que aquest valor és molt proper a l'angle quelat natural² d'aquest lligand i que el fragment metall-quelat és conformalment molt rígid.

4.11. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(8-(difenilfosfino)quinoleïna- $\kappa^2\text{PN}$) trifenilfosfinaruteni(II)
 η^5 -ciclopentadienilocloro(8-(difenilfosfino)quinoleïna- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

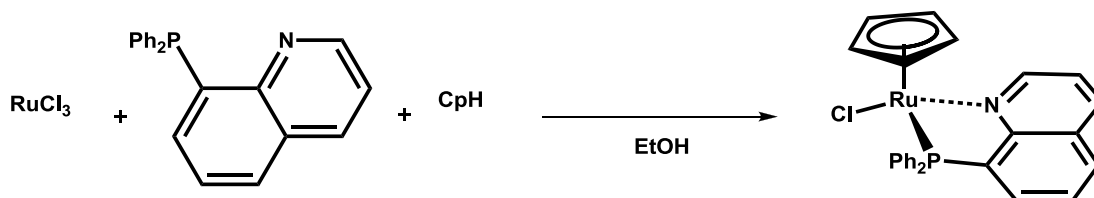
Com en el cas del lligand anterior, la reacció del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb un equivalent del lligand 8-(difenilfosfino)quinoleïna (Pqn), en dissolució de toluè, forma un complex catiònic i un complex neutre en proporcions similars, Esquema 4.10.



Esquema 4.10

En aquest cas, s'ha obtingut el complex catiònic afegint PPh_3 a la reacció i reduint el volum, per a minimitzar la dissociació del lligand PPh_3 . D'aquesta forma s'obté el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ amb bon rendiment. Com en els casos anteriors, el complex catiònic es caracteritza per dos doblets en el RMN de ^{31}P , a 48.6 per la trifenilfosfina i a 62.8 pel lligand quelat, amb una constant d'acoblament de 35.4 Hz. En el RMN de ^1H s'observa un singlet corresponent al grup ciclopentadienil a 4.79 ppm. La síntesi del complex neutre s'ha fet com en el cas anterior, però sense afegir PPh_3 i treballant amb un gran volum de toluè; tanmateix, el rendiment de la reacció és moderat, ja que continua formant-se una quantitat significativa del complex iònic, que precipita en el medi de reacció, desplaçant l'equilibri, ja que és més insoluble que l'espècie molecular. En el cas del complex neutre, $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$, s'observa un singlet en l'RMN de ^{31}P a 58.8 ppm, i en el RMN de ^1H el senyal del lligand ciclopentadienil apareix com un a 4.31 ppm.

Un mètode per a obtenir el complex neutre, de forma selectiva i amb un millor rendiment que en el cas anterior, es basa en la reducció de triclorur de ruteni hidratat en etanol, amb el lligand Pqn i ciclopentadiè, acabat de destil·lar, per donar lloc al complex molecular tal com s'indica a l'Esquema 4.11.



Esquema 4.11

4.12. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i

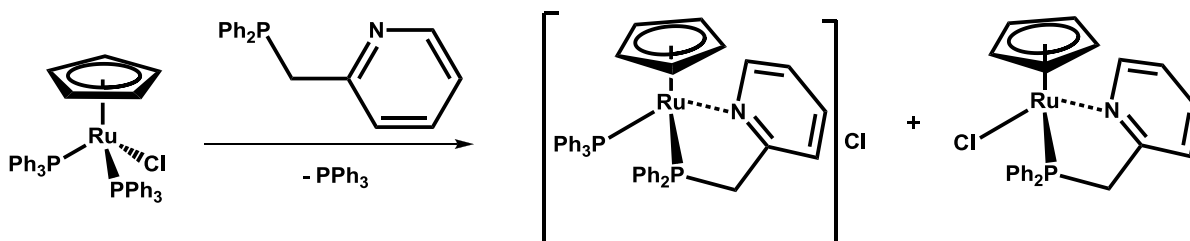
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-((difenilfosfino)metil)piridina- $\kappa^2\text{PN}$)

trifenilfosfinaruteni(II)

η^5 -ciclopentadienilocloro(2-((difenilfosfino)metil)piridina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del lligand 2-[(difenilfosfino)metil]piridina (PCH_2py) amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, en dissolució de toluè, forma un complex iònic i un de neutre, Esquema 4.12, però només s'ha pogut aïllar del cru de la reacció el complex iònic, precipitant-lo amb èter.



Esquema 4.12

A l'espectre d'RMN de ^{31}P del cru de reacció, s'observen dos doblets a 49.6 i 60.5 ppm amb una constant d'acoblament de 33.1 Hz que pertanyen al complex iònic i un singlet a 69.7 ppm que representa el complex neutre. A l'espectre d'RMN de ^1H s'observa un singlet a 4.78 corresponent al lligand ciclopentadienil i un altre a 4.27 ppm corresponent al grup metilè.

El rendiment de la reacció pel complex neutre mitjançant aquesta preparativa és tan baix, que no s'ha pogut aïllar per poder caracteritzar-lo completament, tot i que, com es pot veure més endavant, hi ha un altre mètode més efectiu per a la seva síntesi.

4.13. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$ i

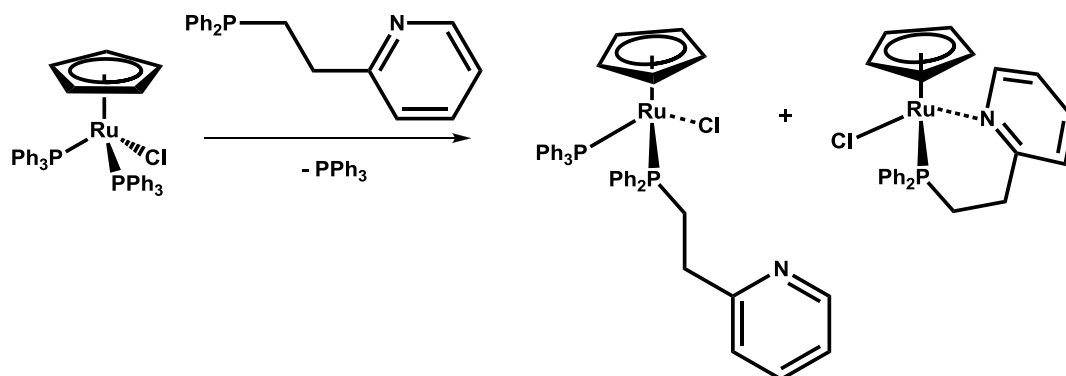
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$

η^5 -ciclopentadienilocloro((2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina- $\kappa^1\text{P}$)trifenilfosfinaruteni(II)

η^5 -ciclopentadienilocloro((2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb el lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ dóna lloc a dos complexos, i com en el cas anterior, la solubilitat del complexos formats en els dissolvents emprats redueix el rendiment de la reacció. En aquesta reacció no s'han obtingut, com en alguns casos abans descrits, un complex catiònic i un

altre de neutre, sinó que es formen dos complexos neutres, tal com s'indica a l'Esquema 4.13, un amb el lligand quelat i l'altre amb el lligand enllaçat al metall únicament a través de l'àtom de fòsfor.



Esquema 4.13

El complex que es forma de manera majoritària és el complex amb una trifenilfosfina i un lligand, no quelat, que es caracteritza per dos doblets en RMN de ^{31}P a 35.8 ppm corresponent a la trifenilfosfina, i a 43.5 ppm corresponent al lligand. L'altre complex amb el lligand formant un quelat presenta un singlet a 36.5 ppm. L'espectre de protó mostra els senyals dels ciclopentadienils, a 4.17 i 4.26 ppm respectivament, i els senyals dels grups etilens. Aquests senyals presenten hidrogens no equivalents pel complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$ a 1.22, 1.95, 2.38 i 2.70 ppm en forma de multiplets, i pel complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$ presenten dos multiplets a 2.51 i 2.91 ppm corresponents als dos metilens no equivalents.

La solubilitat semblant dels dos complexos fa difícil la seva separació, però degut a que el complex amb el lligand quelat és més soluble en èter dietílic, realitzant rentats continus es pot obtenir el complex majoritari bastant pur. La posterior precipitació amb hexà del rentats d'èter dona lloc a un complex quelat bastant pur, però amb uns rendiments bastant pobres, demostrant que tot el procés no es un bon mètode per a la preparació d'aquest darrer complex.

Del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$ es va poder obtenir un monocristall de la qualitat necessària per poder obtenir l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X, mitjançant una recristal·litació en acetonitril i èter dietílic. L'estructura es mostra a la Figura 4.8, on s'indiquen les distàncies i angles d'enllaç més importants en el text que

l'acompanya. El producte cristal·litza en el grup P-1, i el que conté la part asimètrica de la cel·la és un enantiòmer del complex neutre relacionat amb un centre d'inversió amb l'altre. La distància d'ambdós P al Ru és molt semblant i també similar a la de les trifenilfosfines coordinades descrites en complexos anteriors.

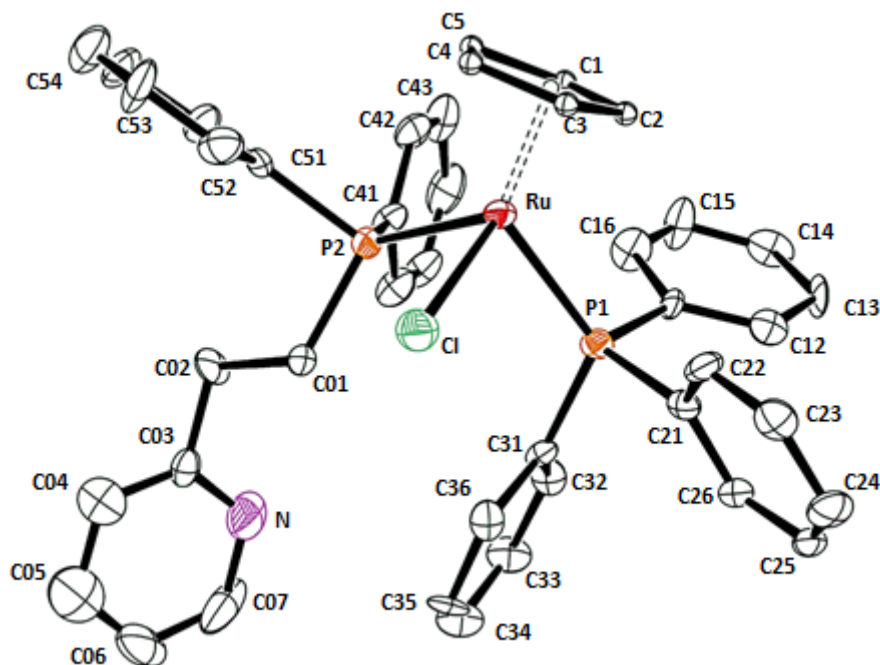


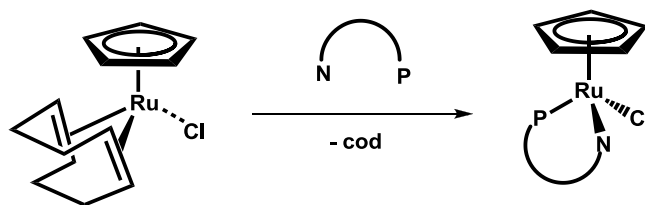
Figura 4.8. Estructura del complex $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: Ru-P1 2.337(3); Ru-P2 2.329(4); Ru-Cl 2.463(3); C01-P2 1.862(11); C01-C02 1.537(14); C03-C02 1.512(16); Ru-centroide 1.808; P1-Ru-P2 97.32(13); P1-Ru-Cl 90.89(11); P2-Ru-Cl 88.13(12).

4.14. Complexos amb lligand ciclopentadienil formats a partir dels complexos $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ i del $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$

1,5-ciclooctadiè- η^5 -ciclopentadienilclororutèni(II)
Clorur de η^6 -benzè- η^5 -ciclopentadienilorutèni(II)

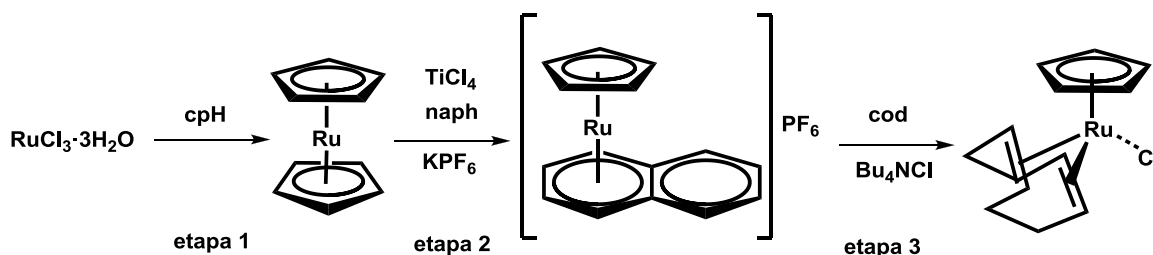
Tenint en compte els efectes que dirigeixen la reacció de formació dels complexos neutres i catiónics abans esmentats, de vegades no és possible obtenir els dos tipus de complexos a partir del compost de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$. Per aquest motiu, s'han assajat algunes alternatives. La més efectiva ha estat l'ús del compost $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ com a complex de partida, en lloc del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, donat que la substitució del ciclooctadiè pel lligand *P,N*-donador bidentat podria donar

exclusivament el compost neutre, Esquema 4.14. La síntesi del compost $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$, però, consta de diverses etapes de reacció, alguna d'elles complexa i és indispensable un procediment acurat en l'execució de les diferents etapes per a l'obtenció d'un rendiment adequat.



Esquema 4.14

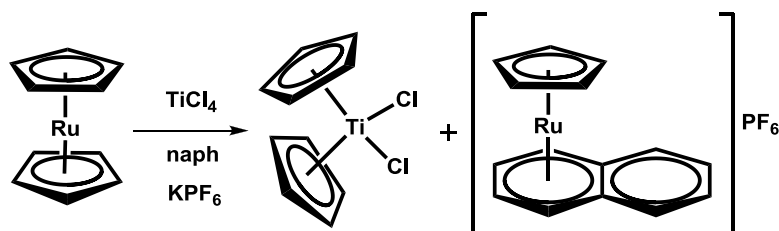
Segons el disseny experimental decidit en aquesta tesi, la síntesi del compost $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ consta de tres etapes, en cadascuna de les quals es procedeix segons indica la bibliografia.^{3,4} A l'Esquema 4.15, es mostren les etapes d'aquesta síntesi.



Esquema 4.15

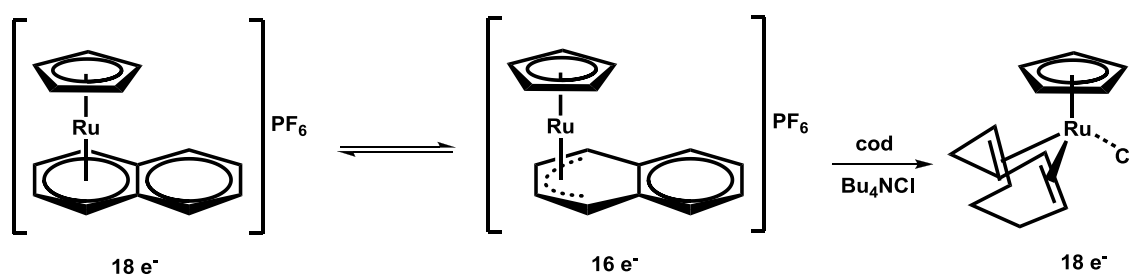
La primera etapa consisteix en la preparació del rutenocè a partir de clorur de ruteni hidratat amb ciclopentadiè en etanol, en presència de zinc metàl·lic finament dividit.

A continuació, es sintetitza un complex catiònic mitjançant la substitució del ciclopentadienil per un lligand η^6 -naftalè, en la que es forma un espècie de Ti que assisteix i facilita aquest intercanvi,⁵ tal com es pot veure a l'Esquema 4.16.



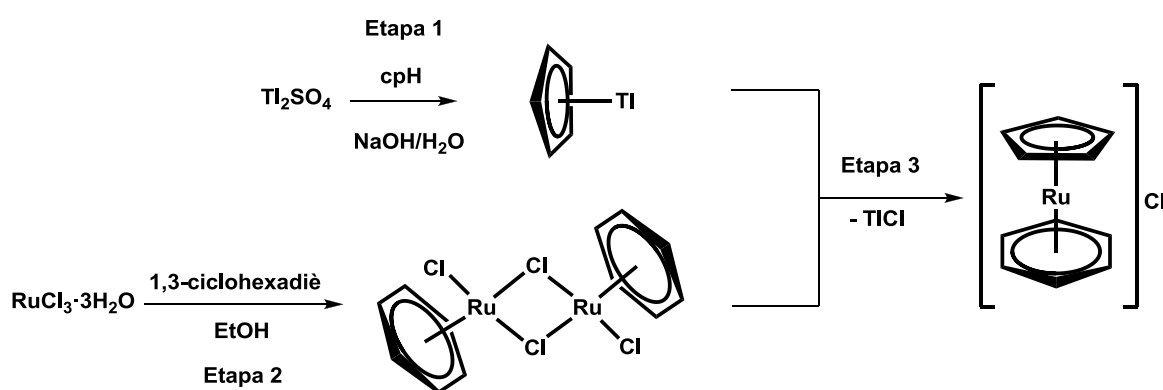
Esquema 4.16

Finalment, es produeix la substitució del lligand naftalè i del contraió de PF_6 pel ciclooctadiè i l'anió clorur. Aquesta reacció de substitució sobre un compost de $18 e^-$ està facilitada per la possibilitat del lligand naftalè d'actuar com η^6 o com η^3 , tal com es pot veure a l'Esquema 4.17. És a dir, es tracta d'un mecanisme de substitució associatiu (ràpid) i no dissociatiu (lent), com normalment és el cas quan hi ha substitució de lligands en complexos de $18 e^-$. Conseqüentment, la reacció es duu a terme a temperatura ambient, a diferència dels casos anteriors, on la reacció requereix temperatura de reflux de toluè.



Esquema 4.17

S'ha de tenir en compte que complexos similars amb lligands aromàtics com el benzè són fotolàbils,⁶ raó per la qual es va intentar una ruta alternativa en la que, mitjançant una reacció fotoquímica, es pogués substituir un lligand d'aquest tipus per un quelat *P,N*-donador. Es va decidir sintetitzar el complex $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$, tal com s'indica a la bibliografia, a través d'una ruta sintètica que implica tres etapes,⁷ Esquema 4.18.

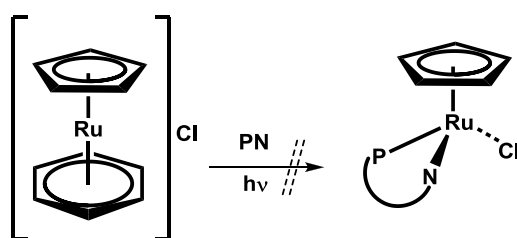


Esquema 4.18

La primera part de la ruta sintètica implica la preparació del compost Tlcp mitjançant una preparativa establerta a partir del Tl_2SO_4 .⁸ Paral·lelament, es prepara el complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ a través de la reducció de RuCl_3 amb 1,3-ciclohexadiè i

etanol.⁹ La part final de la síntesi del complex $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$ consisteix en la reacció dels dos compostos en acetonitril, de forma que a mesura que precipita el clorur de tal·li es va formant el producte. La purificació es duu a terme mitjançant una recristal·lització en acetonitril/èter dietílic per obtenir el producte en forma d'un sòlid cristal·lí marró. L'espècie es caracteritza per dos singlets en 5.54 i 6.35 ppm en RMN de ^1H corresponents al ciclopentadienil i al benzè coordinats.

En un reactor de vidre preparat per irradiar a l'interior llum UV, equipat amb refrigeració mitjançant una recirculació de MeOH a baixa temperatura, es va posar el complex $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$ en presència de diferents lligands, tot dissolt en acetonitril. Els resultats, però, no van ser favorables, ja que la substitució del lligand benzè per un lligand *P*-,*N*-donador i el contraió clorur no es va produir, Esquema 4.19. La reacció també podria donar el producte amb un lligand acetonitril coordinat junt amb el lligand *P*-,*N*-donador i deixant el clorur com a contraió, però aquest producte tampoc es va observar.

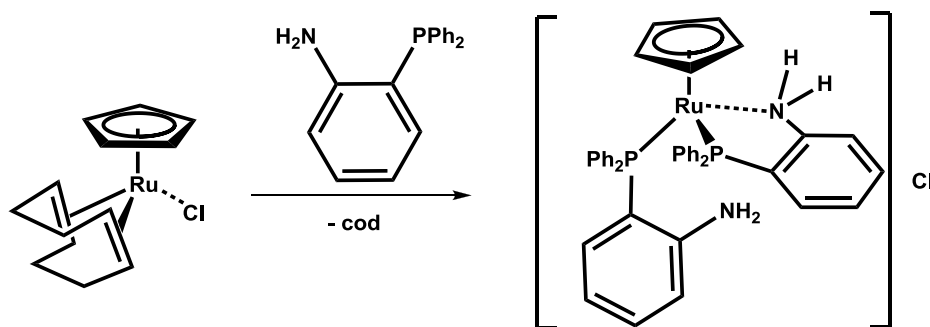


Esquema 4.19

4.15. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})_2]\text{Cl}$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(2-(difenilfosfino)anilina- κ^1P)
(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ amb el lligand Pan dissolt en diclorometà a temperatura ambient, dóna lloc a un complex de color groc, molt sensible a l'oxidació, que precipita en dissolució quan s'afegeix èter dietílic, donant lloc a un sòlid cristal·lí groguenc, Esquema 4.20.



Esquema 4.20

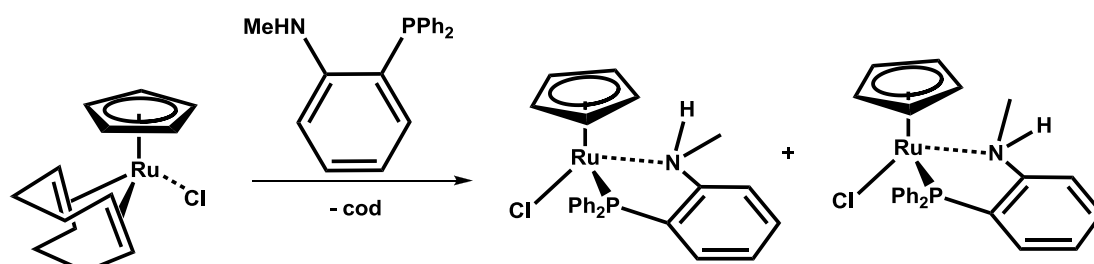
Com pot observar-se a l'esquema anterior, el complex format és iònic i no l'espècie neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pan})]$ com es pretenia. Aquest resultat suggereix que la formació d'un complex iònic insoluble amb ponts d'hidrogen entre cations i anions és determinant amb aquest lligand. El complex neutre no s'ha detectat en la mescla de reacció.

A l'espectre de fòsfor es pot observar un doble doblet a 60.3 i 44.4 ppm corresponent a l'acoblament de dos fòsfors no equivalents ($J_{\text{P-P}} = 34.0 \text{ Hz}$), i a l'espectre de protó s'observen com a senyals característics a 4.62 ppm un singlet corresponent al ciclopentadiè i també els senyals corresponents als dos hidrògens diastereotòpics a 4.28 i 9.99 ppm, com en el cas del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$, degut a l'efecte anisotròpic del lligand ciclopentadienil sobre un dels protons de l'amina coordinada.

4.16. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$

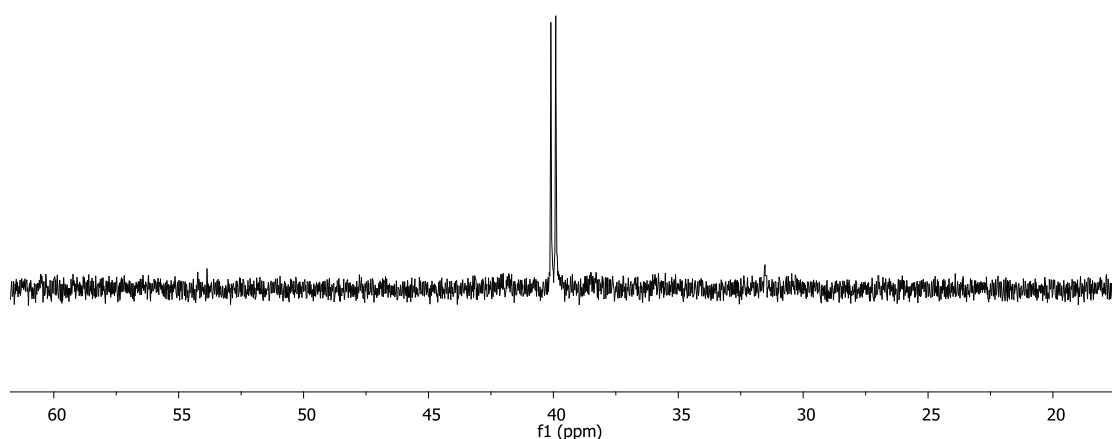
η^5 -ciclopentadienilcloro(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ amb el lligand PanNMe, en diclorometà i a temperatura ambient, dóna lloc al complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$, que s'obté com un sòlid de color marró quan s'afegeix èter dietílic a la dissolució, Esquema 4.21. Aquest complex ja s'havia obtingut a partir de la reacció del lligand heterobidentat i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, però s'obtenia juntament amb el complex catiònic i amb un baix rendiment. El present mètode és selectiu per a l'obtenció del complex neutre, i per tant és el procediment més recomanable per a la seva síntesi.



Esquema 4.21

Com en el cas del compost iònic, aquest complex s'obté en forma de mescla d'espècies diastereoisomèriques diferenciades per la disposició axial o equatorial dels substituents del nitrogen. Les anàlisis de massa exacte (EMAR-IES) i elemental del sòlid indiquen una composició corresponent a una sola fórmula molecular. Tampoc en aquest cas ha estat possible la separació mitjançant diferència de solubilitat dels complexos, per tant es presenten en conjunt. Els complexos es caracteritzen per dos senyals, molt propers i no acoblats, a 40.1 i 39.8 ppm a l'espectre de RMN de ³¹P, Figura 4.9.

Figura 4.9. Espectre de RMN de ³¹P del complex [RuCl(cp)(PanNMe)]

A l'espectre de RMN de ¹H, Figura 4.10, es veuen dos senyals corresponents als ciclopentadienils a 4.48 i 4.37 ppm; també es pot veure a 2.53 i 2.25 ppm dos doblets, tots dos amb una constant d'acoblament de 4.0 Hz corresponents als metils en axial i en equatorial respectivament. Segons la integració dels senyals s'observa que el

complex amb el metil en equatorial és el majoritari en la mescla de reacció i es troba en una proporció aproximada de 60:40 respecte del complex amb el metil en axial.

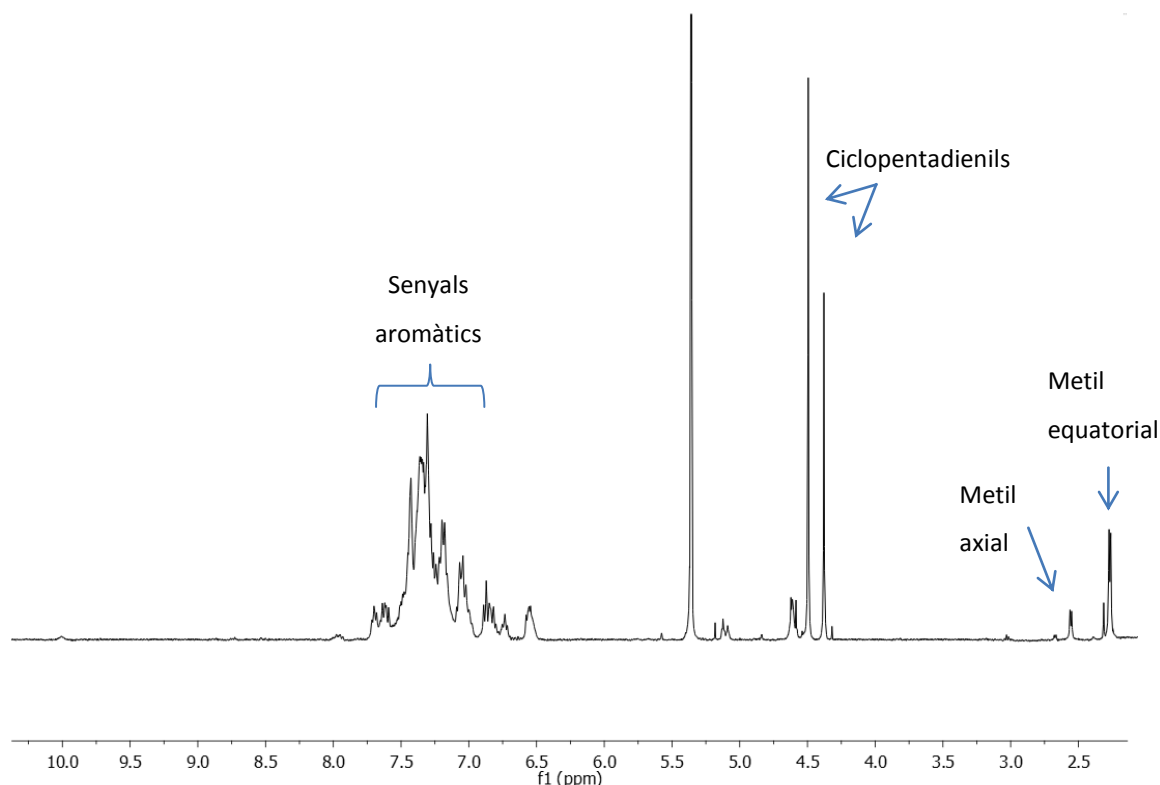
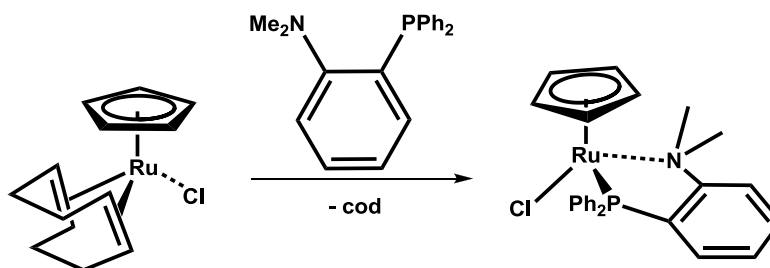


Figura 4.10. Espectre de ^1H del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$

4.17. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$

η^5 -ciclopentadienilocloro(*N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{cod})]$ amb el lligand PanNMe_2 en diclorometà a temperatura ambient dóna lloc a un complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$ que s'obté com un sòlid de color púrpura quan s'afegeix èter dietílic a la dissolució, com pot observar-se a l'Esquema 4.22. Aquest complex també s'havia obtingut mitjançant el compost de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, però el present mètode es duu a terme en condicions més suaus i el temps de reacció és molt menor.

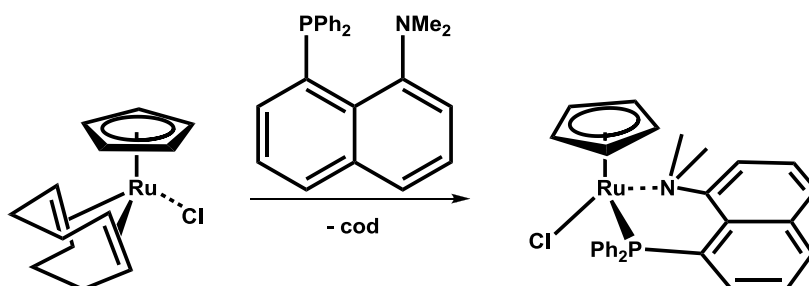


Esquema 4.22

4.18. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PnaphNMe}_2)]$

η^5 -ciclopentadienilocloro(1-(8-difenilfosfino)*N,N*-dimetilnaftilamina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del lligand PnaphNMe_2 amb complex $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$, tot dissolt en diclormetà, a temperatura ambient i agitant la dissolució durant 4 hores, dona lloc al complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PnaphNMe}_2)]$. Aquest s'obté com un sòlid de color vermell, que precipita quan s'afegeix èter dietílic a la dissolució, Esquema 4.23. El complex ja s'havia obtingut mitjançant el compost de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ però, com en el cas anterior, el present mètode es duu a terme en condicions més suaus i el temps de reacció és molt menor.

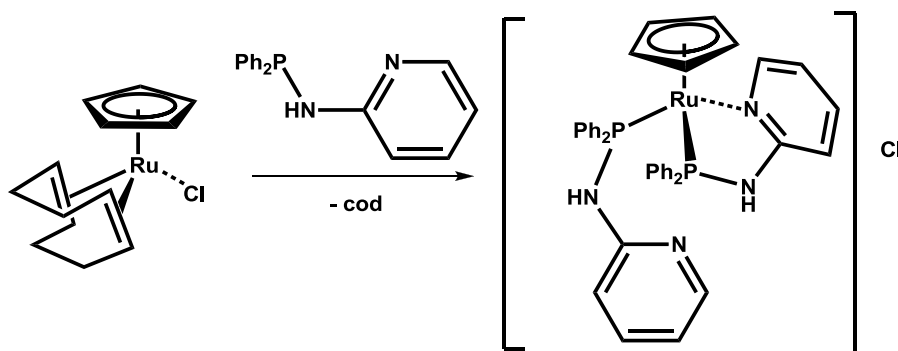


Esquema 4.23

4.19. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$

Clorur de η^5 -ciclopentadienilo(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- $\kappa^1\text{P}$)(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

Amb la reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ amb el lligand PNHpy en diclormetà a temperatura ambient es pretenia obtenir el complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PNHpy})]$, però es va obtenir l'espècie iònica $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$, tal com es veu a l'Esquema 4.24. Aquest complex s'obté en forma de precipitat de color groc quan afegim èter dietílic a la dissolució.



Esquema 4.24

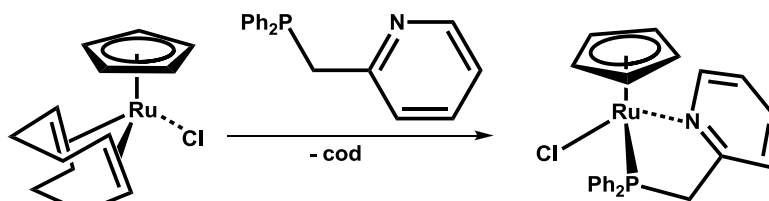
L'espècie obtinguda és un complex iònic format a partir de la incorporació de dos lligands PNHpy a l'esfera de coordinació del metall, un actuant com bidentat i l'altre com a monodentat enllaçat per l'àtom de fòsfor. Com en el cas del lligand Pan, l'estabilitat o insolubilitat que els ponts d'hidrogen aporten al sòlid són determinants en la formació d'una espècie iònica.

En l'espectre de fòsfor es poden observar dos doblets en posicions 108.7 i 77.8 ppm corresponents al lligand quelat i al no quelat respectivament, amb una constant d'acoblament de 43.7 Hz.

4.20. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$

η^5 -ciclopentadienilcloro(2-((difenilfosfino)metil)piridina - $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció del lligand PCH_2py amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$, ambdós dissolts en diclorometà i a temperatura ambient, dóna lloc a un complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$ que s'obté com un sòlid de color taronja que precipita en afegir èter dietílic a la dissolució, Esquema 4.25.



Esquema 4.25

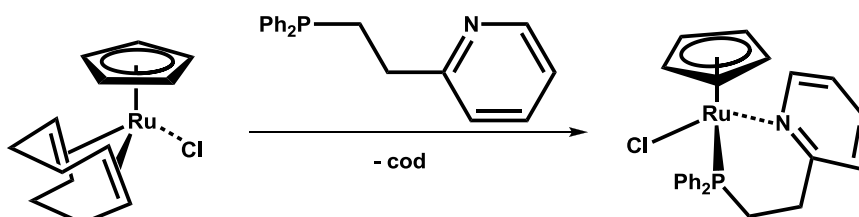
Aquest complex també es forma durant la síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, tot i que el rendiment per a aquest producte per aquella ruta era molt baix i la separació i purificació era molt difícil degut a la solubilitat dels productes. L'espectre de fòsfor del complex presenta un singlet a 69.7 ppm

corresponent a la fosfina del lligand, i l'espectre de protó es caracteritza per la presència d'un singlet a 4.33 ppm el qual pertany al lligand ciclopentadienil.

4.21. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$

η^5 -ciclopentadienilcloro((2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina- $\kappa^1\text{P}$)trifenilfosfinaruteni(II)

La reacció del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ amb el lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ en diclorometà a temperatura ambient dóna lloc a un complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$ que s'obté com un sòlid de color taronja quan s'afegeix èter dietílic a la dissolució, Esquema 4.26.



Esquema 4.26

Aquest complex s'havia obtingut com a subproducte durant la síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ a partir del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, però el rendiment d'aquesta reacció pel producte amb el lligand quelat, per aquella ruta, és molt baix. Així doncs, tant per les condicions de reacció com per l'obtenció d'un únic producte amb un bon rendiment, el present mètode és l'adequat per a obtenir el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$.

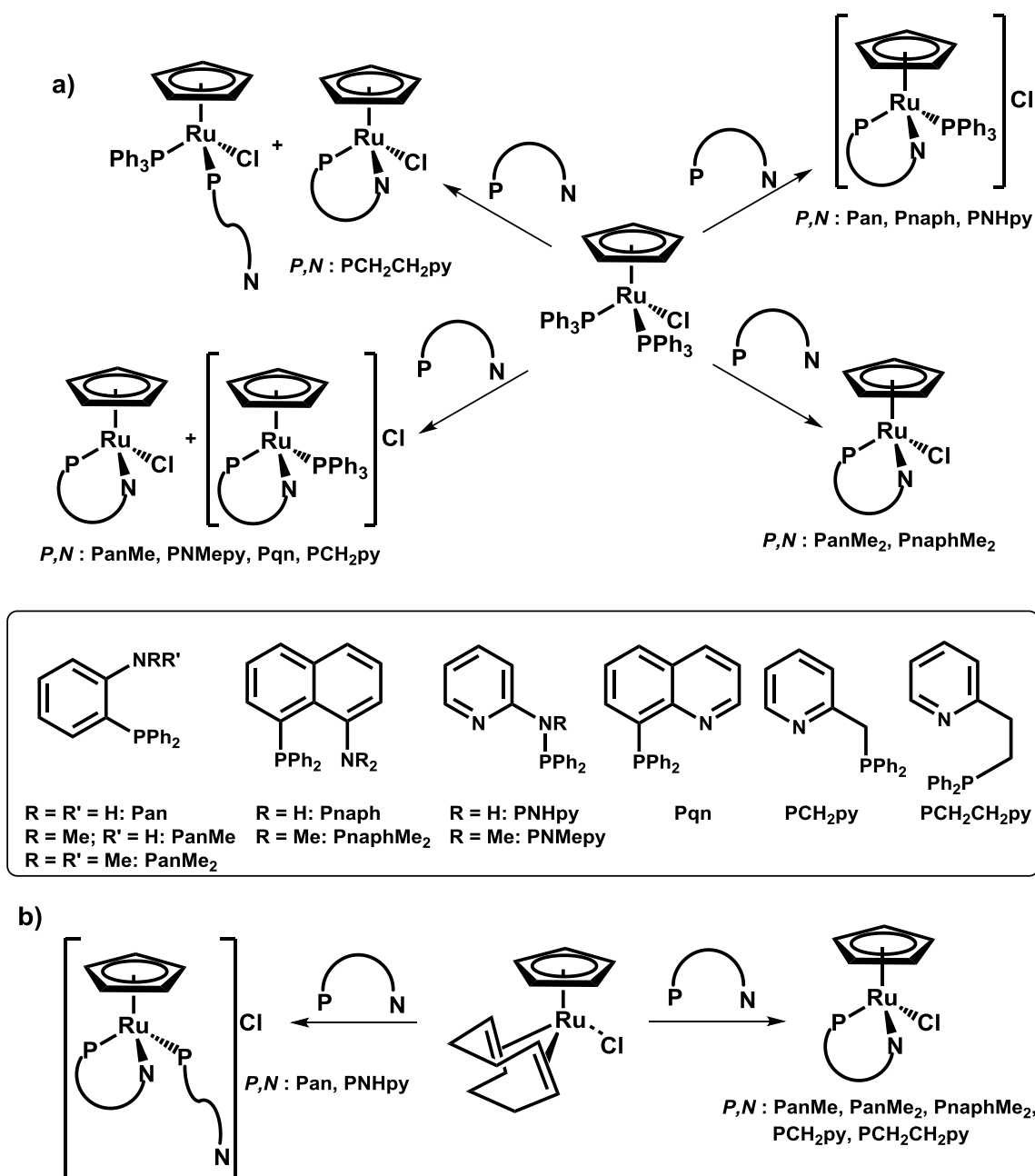
Es pot observar que l'espectre de RMN de ^{31}P presenta un singlet a 36.5 ppm corresponent al lligand i que en el RMN de protó s'observa un altre singlet corresponent al ciclopentadienil a 4.26 ppm.

4.22. Resum de la síntesi, estructura i dades espectroscòpiques dels complexos amb lligands ciclopentadienil i *P,N*-donadors

La reacció del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_3]$ amb els lligands *P,N*-donadors emprats en aquest treball mostra quatre tipus de comportament, depenent de l'estructura del lligand, Esquema 4.27a. Els lligands *P*-donadors amb un o més hidrògens units a nitrogen donen exclusivament el complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PPh}_3)(\text{P,N-donador})]\text{Cl}$ (*P,N*-donador = Pan, Pnaph, PNHpy). En els casos en que es disposa d'evidència estructural, s'observen enllaços hidrogen entre el fragment NH i els anions clorur. És molt probable que aquest tipus d'interacció intermolecular, que comporta una major insolubilitat d'aquests complexos catiònics en el medi de reacció, sigui determinant per estabilitzar-los, en particular respecte al complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{P,N-donador})]$. Tots els intents de substituir el toluè, dissolvent habitual en la síntesi d'aquests complexos, per dissolvents més polars, que augmentessin la solubilitat dels complexos catiònics, per tal de facilitar la formació del complex neutre, han donat lloc a la formació del mateix complex catiònic. Pel contrari, l'espècie neutre és l'únic complex que es forma en el cas dels lligands fosfina-amina dimetilada, PanMe₂ i PnaphMe₂. Amb aquests lligands no seria possible la formació d'enllaços hidrogen en cas de formar un complex catiònic, la qual cosa reforça la hipòtesi abans esmentada sobre el paper de l'enllaç hidrogen en l'estabilització d'un o altre tipus de complexos. És interessant destacar que els intents d'obtenir els complexos catiònics a partir d'aquest complexos neutres, mitjançant l'addició de PPh₃, han conduït sempre a la descoordinació del lligand quelat i la formació del complex de partida $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$. Els lligands *P*-donadors amb nitrògens d'imina com a donadors, malgrat no disposar d'hidrògens àcids (PNMepy, Pqn, PCH₂py), formen mescles del complex catiònic i neutre. Aquest fet podria significar una preferència dels lligands imino-fosfina per un entorn com el del complex catiònic tot i no disposar de l'estabilització dels enllaços hidrogen. Es tractaria en aquest cas d'una preferència de les imines per compatir la coordinació del metall amb una PPh₃ en lloc d'un lligand cloro, mentre que les fosfinoamines, en absència de l'estabilització per enllaços hidrogen amb l'anió, preferirien compartir la coordinació amb un lligand cloro, més dur que la fosfina. Un cas que escapa a aquesta regla és el del lligand PanMe, que disposa d'un hidrogen àcid d'amina i pel qual s'observa la

formació del complex neutre, a banda del catiónic. Cal fer notar però, que la quantitat formada del compost neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe})]$ en la mescla de la reacció del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_3]$ amb el lligand PanMe és molt petita. Pot ser la causa d'aquesta aparent anomalia l'existència de dos diastereoisòmers de coordinació dels quelats del lligand PanMe, un dels quals té l'hidrogen en disposició equatorial, adient per formar enllaços hidrogen, i un altre amb un hidrogen axial, menys favorable a la formació d'enllaços hidrogen, ja que apunta al lligand ciclopentadienil. Finalment, el lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$, conformacionalment menys rígid que els anteriors i que formaria un anell quelat de sis baules, reacciona amb $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ formant una mescla del complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(P,N\text{-donador})]$ i un altre complex neutre amb un lligand bidentat actuant com a monodentat, $[\text{RuCl}(\text{cp})(P\text{-donador})(\text{PPh}_3)]$, on *P*-donador representa el lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ coordinat exclusivament a través de l'àtom de fòsfor. Aquest comportament indica que els anells quelats formats per aquest lligand són menys estables que els quelats formats per la resta de lligands investigats.

La reacció del complex $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ amb els lligands *P,N*-donadors, Esquema 4.27b, es va dissenyar com una forma d'obtenir selectivament els complexos neutres $[\text{RuCl}(\text{cp})(P,N\text{-donador})]$ en aquells casos en que la reacció amb els complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ no els formava, o ho feia com a part d'una mescla, no sempre fàcil de separar, amb el complex catiónic. Aquesta ruta s'ha revelat molt eficient, ja que s'han pogut preparar d'aquesta forma els complexos neutres amb els lligands PanMe, PanMe₂, PnaphMe₂, PCH_2py i $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ de forma selectiva, per substitució del lligand ciclooctadiè. No obstant això, els intents d'obtenir el complex neutre amb els lligands Pan i PNHpy, pels que només s'havia pogut preparar els complexos catiónics $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PPh}_3)(P,N\text{-donador})]\text{Cl}$, condueixen a la formació de complexos igualment catiónics $[\text{Ru}(\text{cp})(P\text{-donador})(P,N\text{-donador})]\text{Cl}$, similars als anteriors, en els que el lligand PPh_3 ha estat reemplaçat per un lligand *P,N*-donador coordinat exclusivament a través de l'àtom de fòsfor. Aquest fet indica novament que la formació d'enllaços hidrogen entre catió i anió és determinant en la formació de complexos amb aquests dos lligands.



Esquema 4.27

En resum, mitjançant les dues estratègies sintètiques descrites, s'han pogut preparar els complexos catiónics $[Ru(cp)(PPh_3)(P,N\text{-donador})]Cl$ i neutres $[RuCl(cp)(P,N\text{-donador})]$ dels lligands PanMe, Pqn, PNMepy, PCH₂py, PCH₂CH₂py, mentre que amb els lligands PanMe₂ i PnaphMe₂ només s'ha obtingut el complex neutre, i amb els lligands Pan, Panaph i PNHpy tan sols s'han obtingut els complexos catiónics esmentats o altres en els que la PPh₃ ha estat reemplaçada per un lligand P,N -donador actuant com a fosfina monodentada.

En els casos en que s'ha pogut resoldre l'estructura dels complexos mitjançant difracció de raigs X, les dades dels anells quelats, que són totes de cinc baules, mostren molt poca variació en els angles N-Ru-P ($80-81^\circ$). Les distàncies P-Ru, independentment de que es tracti de lligands fosfina (Pan) o fosfanamina (PNHpy, PNMepy), varien en l'interval 2.23-2.33 Å, sense cap tendència significativa. Finalment, en els casos dels que es disposa de dades, sí s'observa que els lligands amina mostren unes distàncies N-Ru lleugerament més llargues (2.14-2.17 Å) que les distàncies Ru-N en els lligands amb fragment piridina (2.09-2.10 Å).

A la Taula 4.1 s'han resumit les dades espectroscòpiques dels complexos sintetitzats.

Els espectres de RMN de ^{31}P mostren, com caldria esperar, un desplaçament positiu dels senyals dels àtoms de fòsfor dels quelats respecte als senyals dels lligands lliures. Aquest desplaçament respecte al lligand lliure, que pot arribar a ser de quasi 90 ppm, és més accentuat pels lligands que formen anells quelats de cinc baules que pels de sis baules.² Aquest fet resulta evident quan es comparen lligands electrònicament relacionats, que formen anells quelats amb diferent nombre de baules, tals com el Pan, el PanNMe₂ i el PCH₂py, que són quelats de cinc baules, amb el Pnaph, el PnaphNMe₂ i el PCH₂CH₂py respectivament, que formen anells de sis. Un segon efecte observable en tots els casos en que s'han pogut obtenir els dos compostos, excepte en el PCH₂py, és que pel mateix lligand el desplaçament positiu és major pels complexos catiònics [Ru(cp)(PPh₃)(*P,N*-donador)]Cl que pels complexos neutres [RuCl(cp)(*P,N*-donador)], essent la diferència entre un i altre senyal de 10 ppm aproximadament. Aquest és probablement un efecte electrònic degut a la substitució del lligand PPh₃ per un lligand clor, però no es pot descartar un efecte de la càrrega del complex. En termes generals, aquest desplaçament a δ més positius en els senyals de fòsfor de l'anell quelat en els complexos catiònics en relació als neutres, és paral·lel al desplaçament observat pels senyals del lligands ciclopentadienil en els espectres de RMN de ^1H quan es comparen aquests dos complexos del mateix lligand, ja que també en els complexos catiònics aquests protons de ciclopentadienil apareixen a δ més positiva que en els complexos neutres.

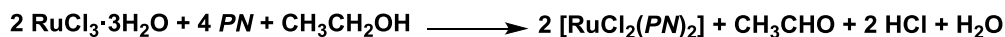
Taula 4.1. Resum de dades d'RMN de ^{31}P i de ^1H pels complexos $\text{Ru(II)}-(\eta^5)\text{ciclopentadienil}$ i lligands P,N -donadors.

Complex	RMN de ^{31}P (δ en ppm; J en Hz)			RMN de ^1H (δ en ppm; J en Hz)	
	P-,N- ligand ^a	P-,N- complex ^b	PPh_3	cp	Altres senyals ^c
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	-19.8(s)	66.9 (d, J=35.0)	52.5 (d, J=35.0)	4.64(s)	4.10 i 9.95 (s, NH_2)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	-19.8(s)	67.0 (d, J=35.0)	51.5 (d, J=35.0)	4.53(s)	4.36 (d, J=18.0, NH_2)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})_2]\text{Cl}$	-19.8(s)	60.3 (d, J=34.0)	44.4 (d, J=34.0)	4.62(s)	4.28 i 9.99 (sa, NH_2)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}^{\text{d}}$	-22.9(s)	59.4 (d, J=35.6)	46.6 (d, J=35.6)	4.80(s)	3.03(d, J=5.9, NCH_3 eq); 10.04(sa, NH ax)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}^{\text{e}}$	-22.9(s)	63.3 (d, J=34.0)	47.1 (d, J=34.0)	4.60(s)	3.57(d, J=5.9, NCH_3 ax); 6.56 (sa, NH eq)
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]^{\text{f}}$	-22.9(s)	40.1(s)	-	4.48(s)	2.25 (d, J=4.0, NCH_3)
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]^{\text{f}}$	-22.9(s)	39.8 (s)	-	4.37(s)	2.53 (d, J=4.0, NCH_3)
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$	-14.5(s)	51.2 (s)	-	4.31(s)	3.69 (s, Me)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	-4.0(s)	53.1 (d, J=37.3)	44.4 (d, J=37.3)	4.59(s)	-
$[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PnaphNMe}_2)]$	-2.1(s)	40.9(s)	-	3.80(s)	3.65(s, Me)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	25.4(s)	102.4 (d, J=38.9)	42.9 (d, J=38.9)	4.51(s)	-
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$	25.4(s)	108.7 (d, J=43.7)	77.8 (d, J=43.7)	4.49(s)	-
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNMepy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	51.5(s)	130.6 (d, J=36.4)	45.3 (d, J=36.4)	4.66(s)	2.86(s, Me)
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PNMepy})]$	51.5(s)	123.9(s)	-	4.25(s)	2.94(s, Me)
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	-11.2(s)	62.8 (d, J=35.4)	48.6 (d, J=35.4)	4.79(s)	-
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$	-11.2(s)	58.8(s)	-	4.31(s)	-
$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	-10.0(s)	60.5 (d, J=33.1)	49.6 (d, J=33.1)	4.78(s)	4.27(s, CH_2)
$[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PCH}_2\text{py})]$	-10.0(s)	69.7(s)	-	4.33(s)	3.66 (s, CH_2)
$[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$	-15.8(s)	43.5 (d, J=41.5)	35.8 (d, J=41.5)	4.17(s)	1.22, 1.95, 2.38 i 2.70(m, CH_2CH_2)
$[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$	-15.8(s)	36.5(s)	-	4.26(s)	2.51 i 2.91 (m, CH_2CH_2)

^a Senyal del lligand P,N -donador lliure. ^b Senyal del lligand P,N -donador en el complex. ^c Senyals importants del lligand en el complex en el RMN de ^1H . ^d Diastereoisòmer amb l'hidrogen d'amina en posició axial. ^e Diastereoisòmer amb l'hidrogen d'amina en posició equatorial. ^f Diastereoisòmers.

4.23. Complexos octaèdrics amb dos lligands bidentats

La síntesi d'aquests complexos de formula $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ s'ha fet directament a partir de la sal de ruteni(III) hidratada i el lligand bidentat *P*-, *N*-donador corresponent, en solució etanòlica. En aquesta reacció el metall és reduït pel dissolvent:



PN = lligand *P,N*-donador

Aquesta ruta sintètica pot donar lloc a cinc diferents isòmers geomètrics d'un complex, depenent de la disposició dels lligands quelats i els lligands cloro, Figura 4.9. A la pràctica, s'ha observat que per cada lligand només és possible aïllar un estereoisòmer.

Tots els estereoisòmers possibles, excepte *cis, cis cis*, tenen un element de simetria que relaciona els dos àtoms de fòsfor, i per tant, presentaran un únic senyal en l'espectre de RMN. Per aquesta mateixa raó, la presència de dos senyals amb un acoblament característic $J_{\text{P-P}}$ *cis* serà indicatiu de la presència de l'isòmer *cis, cis, cis*.

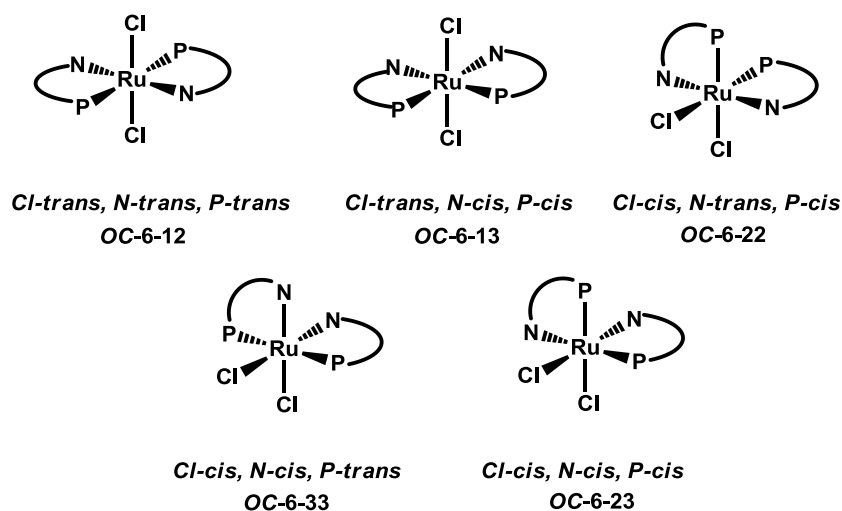
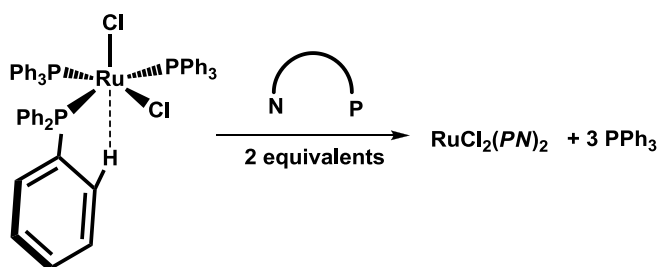


Figura 4.9. Diferents conformacions del complex tipus $\text{RuCl}_2(\text{PN})_2$

La síntesi directa dels complexos a partir del triclorur de ruteni hidratat no és efectiva amb tots els lligands emprats en aquest treball, per la qual cosa es va assajar una ruta alternativa consistent en partir del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Aquest és un complex formalment de 16 e^- , que podria formar els complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ per desplaçament de les trifenilfosfines per dos lligands quelats. Malgrat ser un complex de Ru(II) aquest és un complex relativament làbil, a causa de l'estructura del complex.

El complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ és pseudo-octaèdric perquè, tal com s'observa a l'Esquema 4.28, un dels hidrògens dels anells de fosfina es col·loca a distància d'enllaç per a ocupar la sisena coordinació, és a dir actua com un hidrogen agòstic làbil. Els resultats obtinguts a partir d'aquest material de partida no van ser massa positius, ja que no es va obtenir cap complex que no fos accessible per la ruta directa a partir del triclorur de ruteni hidratat.



Esquema 4.28

4.24. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Diclorotris(trifenilfosfina)ruteni(II)

La reducció de triclorur de ruteni hidratat en presència d'un excés de trifenilfosfina, ambdós dissolts en metanol, dona lloc al complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ amb un bon rendiment.¹⁰ La reacció es duu a terme a temperatura de reflux, i a mesura que avança s'observa l'aparició d'un sòlid de color marró com a producte:

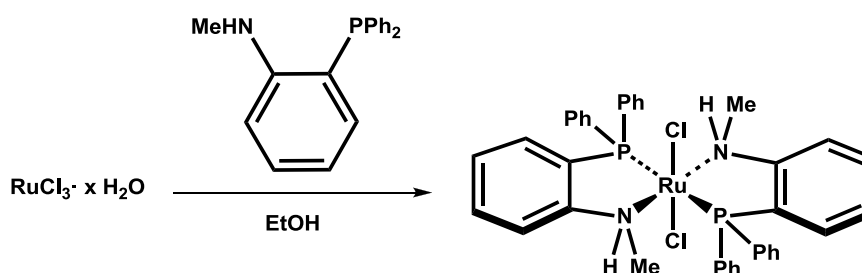


El complex es caracteritza pel singlet a - 4.0 ppm en RMN de ^{31}P .

4.25. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$

(OC-6-12)-diclorobis(*N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció de reducció del $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una mescla d'etanol i aigua, en presència del lligand PanNMe forma el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$, Esquema 4.29, que precipita de la dissolució a mesura que avança la reacció com un sòlid vermell fosc.



Esquema 4.29

El RMN de ^{31}P del complex mostra un únic senyal a 39.3 ppm, que com s'ha vist anteriorment no permet assignar l'estereoquímica d'aquesta espècie. En aquest cas, però, recristal·litzant el producte en diclorometà i èter dietílic, es va poder obtenir un monocristall de qualitat suficient per determinar l'estructura del complex per difracció de raigs X. Es pot veure a la Figura 4.10 que els fòsfors, nitrògens i clors estan en disposició *trans*, deixant d'aquesta forma els substituents fenils separats, minimitzant possibles interaccions estèriques d'aquests grups. A la figura es mostren també les distàncies i angles d'enllaç més rellevants d'aquest complex. Si es comparen les distàncies d'enllaç entre aquest complex i els dos enantiòmers del catió del $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, s'observa que les distàncies Ru-N en aquest complex, que són mútuament *trans*-N, són més curtes (2.092(6) i 2.084(7) Å) que al complex catiónic Ru-ciclopentadienil (2.141(8) i 2.175(7) Å), en que les els N són *trans* respecte al lligand ciclopentadienil. Per contra, les distàncies Ru-P del lligand quelat en el cas del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ són més llargues (2.373(3) i 2.368(3) Å) que en el complex Ru-ciclopentadienil (2.287(3) i 2.311(3) Å). L'angle quelat d'un dels lligands del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ és molt semblant (80.1(2)) a l'observat en els dos complexos, caracteritzats estructuralment, que contenen el catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]^+$ (80.3°±0.2), però el segon angle quelat del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$, malgrat l'aparent pseudosimetria C_2 d'aquesta espècie, és significativament menor, 77.8(2).

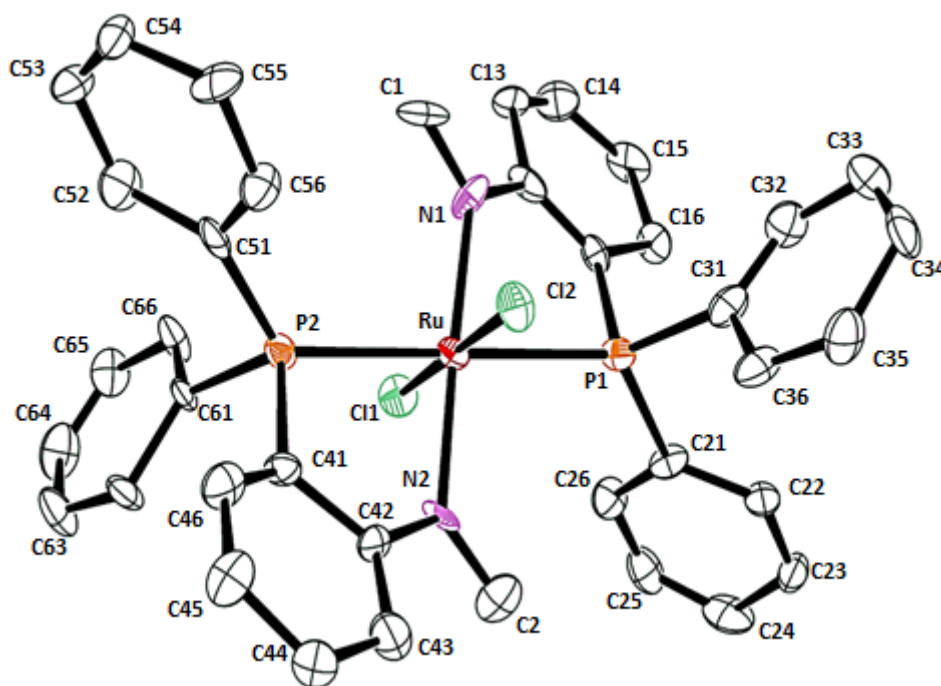
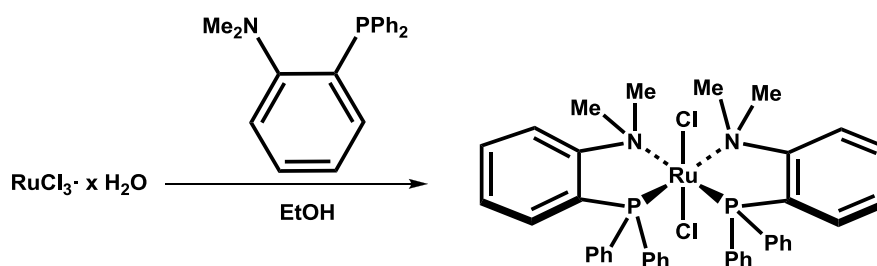


Figura 4.10. Estructura del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: Ru-N1 2.092(9); N1-C12 1.444(15); Ru-P1 2.373(3); P1-C11 1.751(12); Ru-N2 2.084(7); N2-C42 1.415(14); Ru-P2 2.368(3); P2-C41 1.878(11); N1-Ru-P1 77.8(2); C12-N1-Ru 118.0(8); C11-P1-Ru 95.6(4); C11-C12-N1 112.0(10); C12-C11-P1 123.0(9); N2-Ru-P2 80.1(2); C42-N2-Ru 117.1(7); C41-P2-Ru 100.8(3); N2-C42-C41 122.8(9); C42-C41-P2 107.4(8) .

4.26. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$

(OC-6-13)-diclorobis(*N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)

La reacció de reducció del $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una mescla d'etanol i aigua, en presència del lligand PanNMe_2 , forma un complex que precipita ràpidament en solució en forma d'un sòlid vermell a mesura que avança la reacció, tal com s'indica a la bibliografia¹¹, Esquema 4.30.



Esquema 4.30

La recristal·lització del sòlid en diclorometà i èter dietílic permet obtenir cristalls de qualitat suficient per difracció de raigs X. El compost cristal·litza en el grup $P2_1/c$. L'estructura del complex està representada en la Figura 4.11, i en el text que acompanya la figura es poden veure les distàncies i angles més importants. La coordinació del ruteni en aquest complex de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ és octaèdrica amb una disposició *trans* pels lligands cloro, però contràriament al complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ descrit a l'apartat anterior, els lligands quelat adopten una disposició *cis*. Consistent amb aquesta diferent geometria, l'espectre de RMN de ^{31}P mostra una diferència significativa per l'únic senyal del complex, que apareix a 58.4 ppm, diferent de l'observat pel $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ (39.3 ppm).

La disposició *cis* dels lligands quelat amb l'amina dimetilada en el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ pot atribuir-se a efectes estèrics. La dada fonamental per a aquesta interpretació són les distàncies Ru-N en aquest complex, que són anòmalament llargues (2.444-2.402 Å), superant en aproximadament 0.3 Å a les observades en altres estructures de complexos de lligands aminofosfina caracteritzats en aquesta tesi. De fet, en aquest complex les distàncies Ru-N són més llargues que les distàncies Ru-P (2.243-2.234 Å), un fet del tot inusual. Aquestes distàncies Ru-N indiquen un impediment estèric important entre els dos fragments dimetilamina que, previsiblement, hauria de ser encara major entre un d'aquests grups i un fragment difenilfosfina, tal com es produiria en una hipotètica disposició *trans*, com l'observada en el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ amb l'amina monometilada. En aquell cas, però, la disposició equatorial del grup metil unit a nitrogen redueixen la repulsió entre aquests fragment i el grup difenilfosfina. Òbviament, la disposició *cis* dels lligands quelat en el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PNMe}_2)_2]$ força als fragments difenilfosfina a la mateixa disposició *cis*, però aquests grups voluminosos poden compensar l'impediment estèric mitjançant una interacció de π -stacking dels anells aromàtics que, com es pot veure a la Figura 4.11, existeix entre l'anell identificat amb els àtoms 31-36 i el dels àtoms 51-56. La distància de contacte menor entre àtoms d'anells diferents és de 3.338 Å, entre C31 i el C56.

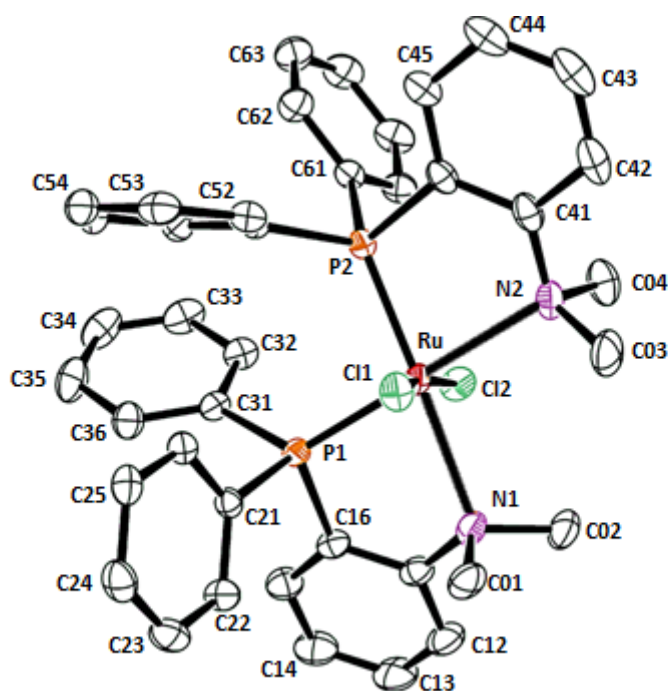
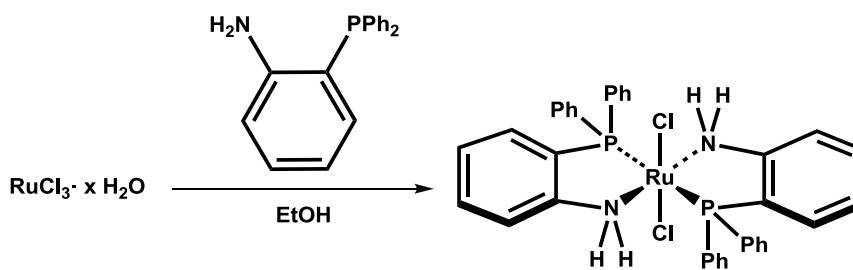


Figura 4.11. Estructura del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en °) més rellevants són: P1-Ru 2.2342(5); P1-C16 1.8198(18); N1-Ru 2.4436(16); N1-C11 1.472(3); P2-Ru 2.2432(5); P2-C46 1.8265(18); N2-Ru 2.4023(16); N2-C41 1.468(3); P1-Ru-N1 77.69(4); C16-P1-Ru 105.30(6); C11-N1-Ru 108.94(11); C11-C16-P1 116.37(14); C16-C11-N1 119.27(16); P2-Ru-N2 80.65(4); C46-P2-Ru 104.85(6); C41-N2-Ru 110.78(11); C41-C46-P2 118.34(15); C46-C41-N2 119.88(16).

4.27. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$

(*OC*-6-12)-diclorobis(2-(difenilfosfino)anilina- κ^2PN)ruteni(II)

De forma similar als altres dos lligands amb un esquelet difenilfosfinanilina, també el lligand Pan reacciona amb del $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol per formar un complex de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ microcristal·lí verd, que precipita quan s'afegeix èter dietílic a la dissolució i es deixa al congelador a -20°C , 'Esquema 4.31.



Esquema 4.31

L'espectre de RMN de ^{31}P del complex mostra un singlet a 37.2 ppm, indicant que els fòsfors són equivalents. La posició del senyal és molt propera a l'observada en

el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$ (39.3 ppm), amb disposició *trans*-cloro i amb els lligands quelat també en *trans*, i difereix del senyal del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$ abans esmentat (58.4 ppm), en el que els lligands quelat estan en disposició *cis*. De fet, si com s'ha proposat anteriorment, la causa de la diferent geometria dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe}_2)_2]$ és la repulsió estèrica dels grups dimetilamino amb els difenilfosfina en el darrer complex, és raonable suposar que en el cas del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ l'absència de repulsió condueixi a una geometria tot *trans* com la del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$. És sorprenent, però, que el color verd del sòlid no sigui el mateix que el del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$, que és vermell fosc. S'han analitzat els espectres UV-visible dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$. La Figura 4.12 mostra aquests espectres. La comparació de les bandes intenses de la zona UV mostra una absorció intensa i una espatlla, tant pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ com pel $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$, mentre que en l'espectre del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ apareixen dues absorcions. Aquest resultat estaria d'acord amb la hipòtesi d'una mateixa estructura, de major simetria, pels dos primers complexos. L'anàlisi de la zona visible, de la qual es mostra una ampliació en la Figura 4.13, és menys concloent respecte a aquesta assignació estructural, com caldria esperar del diferent color dels complexos que als que s'atribueix la mateixa geometria.

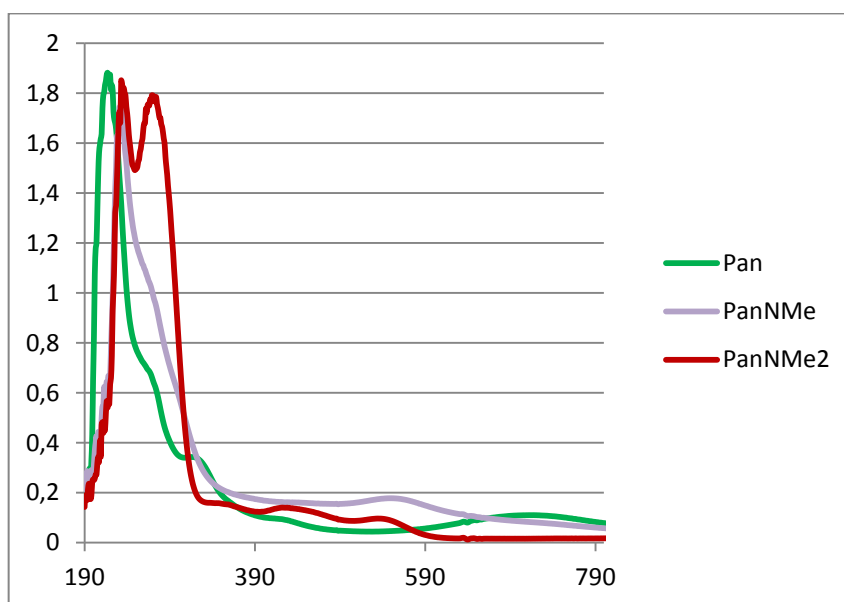


Figura 4.12. Espectres UV-Vis dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ ($\text{PN} = \text{Pan}, \text{PanNMe}$ i PanNMe_2) en dicloroetà (10^{-5} M).

No obstant, també en la zona visible tant del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ com pel $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ apareix, a banda d'una petita espatlla de l'absorció UV, una sola absorció, més desplaçada cap a vermell en el cas del complex del lligand Pan, mentre que en el cas de l'espectre del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ aquest absorció apareix aparentment desdoblada.

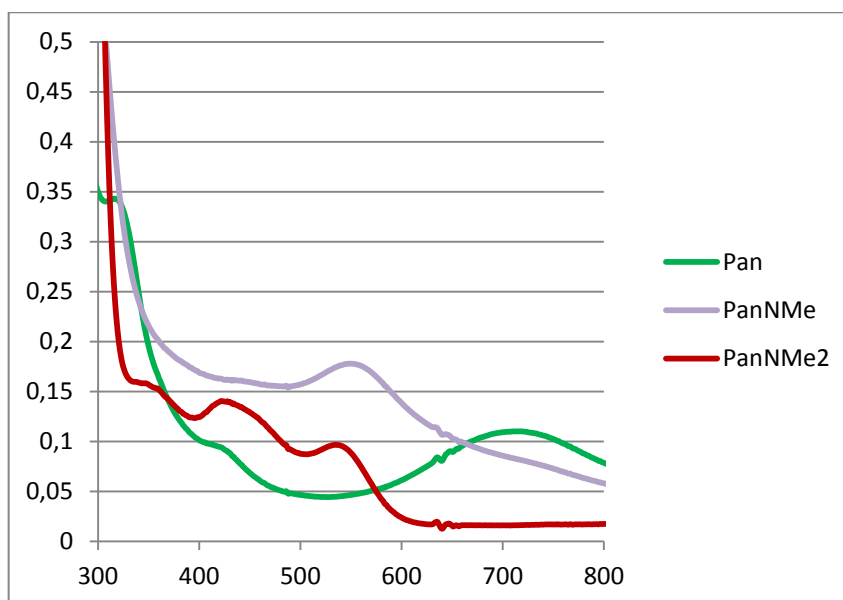


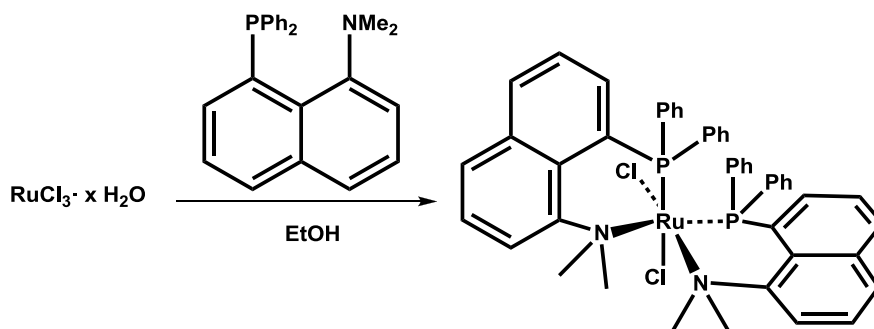
Figura 4.13. Zona visible dels espectres UV-Vis dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ ($\text{PN} = \text{Pan}$, PanNMe i PanNMe_2) en dicloroetà (10^{-5} M).

En resum, en absència d'altres dades espectroscòpiques o estructurals, sembla raonable assignar una estructura com la de l'Esquema 29 pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$.

4.28. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2]$

(OC-6-23)-diclorobis(1-(8-difenilfosfino)*N,N*-dimetilnaftilamina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

Com en els casos anteriors, la reducció de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol en presència del lligand PnaphNMe_2 dona lloc a un complex de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{naphNMe}_2)_2]$, que precipita en forma d'un sòlid vermell obscur a mesura que avança la reacció, Esquema 4.32.



Esquema 4.32

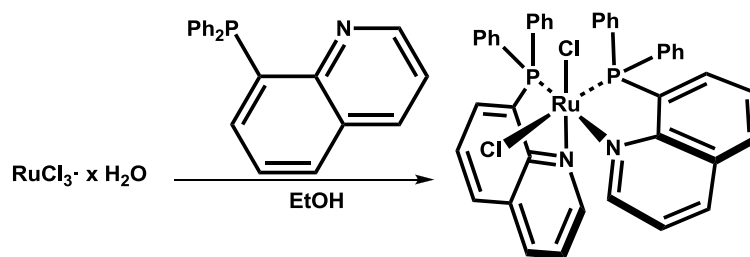
El complex es caracteritza per un doble doblet a RMN de ^{31}P a 38.4 ppm i a 94.8 ppm, amb una constant d'acoblament $J_{\text{P-P}} = 34 \text{ Hz}$, característica de dos àtoms de fòsfor en *cis*. Aquest espectre només és compatible amb una estructura com la representada en l'Esquema 4.32, ja que en qualsevol altra geometria els àtoms de fòsfor esdevenen equivalents. És significativa la diferència de desplaçament que s'observa entre els dos doblets, que indica clarament que els dos fòsfors es troben en entorns molt diferents.

La raó de que el complex octaèdric del lligand PnaphMe₂ adopti una estructura com la mostrada a l'esquema anterior, diferent de les anteriorment descrites pels lligands fosfinoanilina que formen anells quelat de cinc baules, és molt probablement que la formació d'un anell quelat de sis baules amb el lligand PnaphMe₂, que requereix més espai, no és compatible amb dos lligands en el mateix pla, ja que els substituents del fòsfor i el nitrogen, en qualsevol de les dues disposicions observades pels complexos fosfinoanilina, estarien massa a prop.

4.29. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2]$

(OC-6-23)-diclorobis(8-(difenilfosfino)quinoleina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

El lligand Pqn també reacciona amb el triclorur de ruteni hidratat en etanol, tal com es mostra a l'Esquema 4.33. Aquest complex és soluble en el medi de reacció. Per tant, després del temps de reacció, és necessari afegir èter dietílic i refredar la dissolució a -20°C , perquè precipiti el producte de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2]$ en forma d'un sòlid blau.



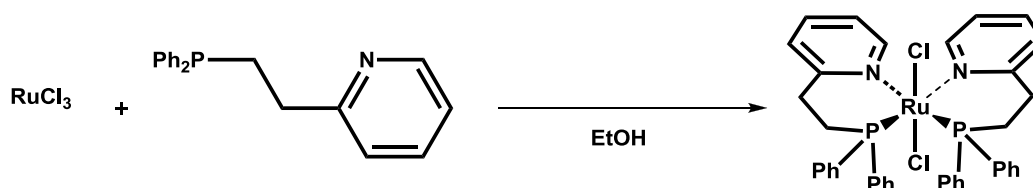
Esquema 4.33

El complex obtingut es caracteritza per dos doblets en RMN de ^{31}P a 51.8 i 60.1 ppm, amb una constant d'acoblament de 33 Hz, que indica una geometria *cis, cis, cis* pels àtoms de clor, nitrogen i fòsfor.

4.30. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$

(OC-6-13)-diclorobis(2-(2-(difenilfosfino)etilpiridina- $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

La reacció reducció de clorur de ruteni (III) en etanol, amb el lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$, dóna lloc al complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, tal com es pot veure a l'Esquema 4.34. El complex precipita en el medi de reacció en forma d'un sòlid groc cristal·lí, després d'afegir èter dietílic i deixar-lo al congelador durant la nit.



Esquema 4.34

El complex obtingut es caracteritza per un singlet en RMN de ^{31}P a 34.9 ppm, que només permet descartar la geometria *Cl-cis, N-cis, P-cis*, que adopten els complexos dels lligands PnaphMe_2 i Pqn comentats en els dos apartats anteriors. Del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, però, es varen obtenir monocristalls de qualitat adequada per analitzar la seva estructura per Difracció de Raigs X. El compost cristal·litza en el grup P-1 i la part asimètrica de la cel·la conté l'estructura octaèdrica que es mostra a la Figura 4.14. Com es pot veure a la figura, el complex mostra una disposició *trans* pels lligands cloro, mentre que els dos anells quelat es troben en disposició *cis*. Si considerem que es tracta d'un anell quelat de sis baules, i a la vista del que s'ha observat amb el lligand PnaphMe_2 , podria semblar sorprenent la geometria que adopta el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$. No obstant això, l'observació de l'estructura

del complex permet notar que la presència dels dos grups metilè proporciona una flexibilitat a l'anell quelat del lligand, de manera que els dos anells piridina poden evitar la coplanaritat amb el pla definit pel metall i els àtoms de fòsfor i nitrogen. Aquesta coplanaritat previsiblement faria el complex inestable per la repulsió entre hidrògens en posició orto respecte al nitrogen del fragment piridina. La flexibilitat de l'anell quelat del lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$, si més no en comparació amb els lligands fosfinoanilina que formen anells de cinc baules, es manifesta en la diferència entre els dos angles quelat de l'estructura del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, que difereixen 7° (90.5° i 83.4°). L'estructura del complex permet a més observar una interacció π -stacking entre els substituents fenil C51-C56 i el C31-C36 , que ha d'aportar alguna estabilització addicional al complex.

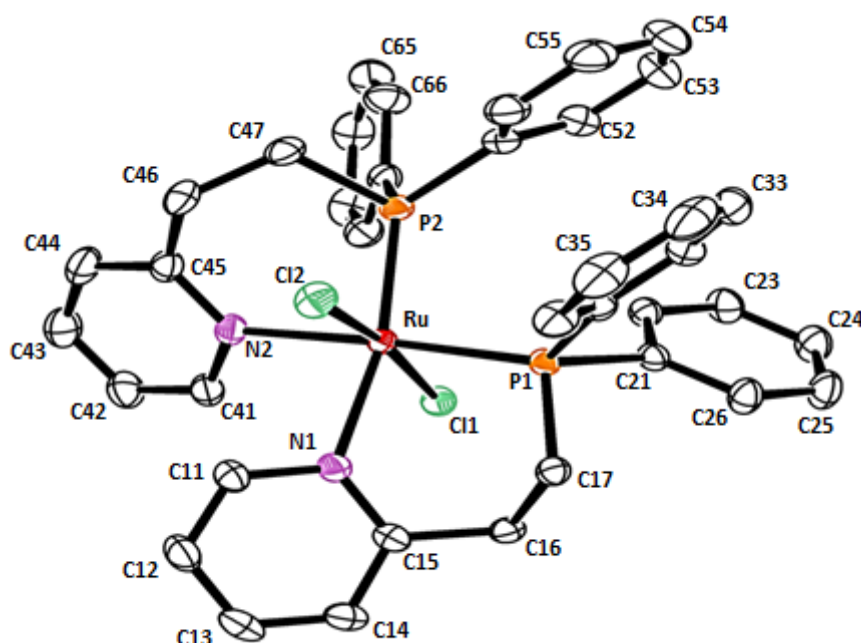
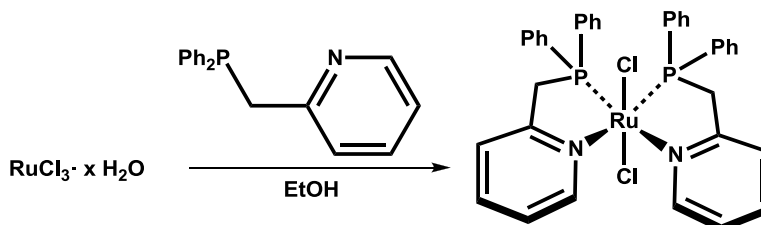


Figura 4.14. Estructura cristal·lina del compost $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$. Els àtoms d'hidrògens s'han omès per claredat. Les distàncies (en Å) i angles d'enllaç (en $^\circ$) més rellevants són: N1-Ru 2.209(3); P1-Ru 2.2767(8); C15-N1 1.351(4); C17-P1 1.825(3); C15-C16 1.498(4); C16-C17 1.533(4); N2-Ru 2.226(3); P2-Ru 2.2779(8); C45-N2 1.355(4); C47-P2 1.842(3); C46-C47 1.535(5); C45-C46 1.497(5); N1-Ru-P1 $90.51(7)$; C15-N1-Ru $127.2(2)$; C17-P1-Ru $108.12(10)$; N1-C15-C16 $118.9(3)$; C16-C17-P1 $111.4(2)$; C15-C16-C17 $110.7(3)$; N2-Ru-P2 $83.39(7)$; C45-N2-Ru $127.1(2)$; C47-P2-Ru $107.45(12)$; N2-C45-C46 $119.6(3)$; C46-C47-P2 $116.6(2)$; C45-C46-C47 $120.3(3)$.

4.31. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$

(OC-6-13)-diclorobis(2-(difenilfosfino)metilpiridina - $\kappa^2\text{PN}$)ruteni(II)

El lligand PCH_2py en presència de clorur de ruteni (III), en dissolució etanòlica forma un complex de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$, l'Esquema 4.35, que s'obté de la dissolució com un sòlid cristal·lí de color groc.



Esquema 4.35

El complex es caracteritza per un singlet a RMN de ^{31}P a 61.8 ppm, que només permet descartar l'estructura *cis,cis,cis*. Malgrat la similitud electrònica del lligand $\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2$ amb l'anterior amb un metil·le més, no és possible proposar una estructura pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$, ja que la flexibilitat de l'anell quelat, que com s'ha vist és determinant en l'estructura del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, ha de ser significativament menor en aquest cas. La diferent grandària de l'anell quelat també afecta a la posició del senyal de RMN de ^{31}P , per la qual cosa aquesta dada no pot ser comparada amb la del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$.² En absència d'altres dades experimentals, només temptativament es pot proposar una estructura com la de l'esquema 4.35 pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$.

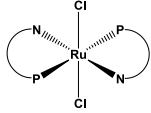
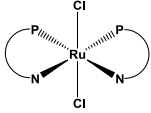
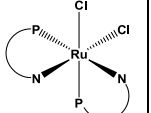
4.32. Estudi teòric sobre l'estabilitat dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$

La dependència de les estereoquímiques observades pels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ en funció del lligand *P,N*-donador i el fet de que, en absència d'una determinació estructural mitjançant difracció de raigs X, sigui difícil en alguns casos establir aquesta estereoquímica, fan aquest tema adient per un estudi teòric. Aquest s'ha realitzat en col·laboració amb el professor Vicenç Branchadell d'aquest Departament.

En primer lloc s'ha calculat l'energia per les tres estereoquímiques observades per cadascun dels complexos. Per aquests primers càlculs s'ha emprat el programa

MO-6L, desenvolupat per D. Truhlar a la Universitat de Minnesota. Aquest programa treballa amb funcionals de densitat i és un dels recomanats per estudis amb metalls de transició.¹² Els resultats obtinguts es troben resumits a la Taula 4.2.

Taula 4.2. Energies relatives (en kcal mol⁻¹) per les tres geometries observades pels complexos [RuCl₂(PN)₂].^a

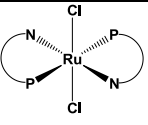
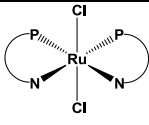
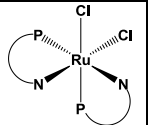
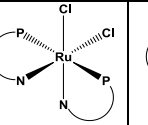
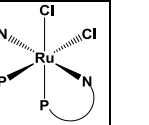
			
Pan	16.2	0.0	4.1
PanMe	13.4	0.0	
PanMe ₂	13.0	0.0	11.1
PnaphMe ₂	12.3	0.0	8.0
Pqn	13.2	2.6	0.0
PCH ₂ py	9.5	0.0	0.4
PCH ₂ CH ₂ py	8.5	0.0	3.7
PNHpy ¹³	14.8	3.2	0.0

^a Càlculs realitzats amb M06-L. S'assigna arbitràriament el valor 0 a la geometria per la qual el càlcul dóna menor energia. La casella gris correspon a la geometria del compost observat experimentalment.

Com es pot observar, pels complexos dels lligands iminofosfina (Pqn, PCH₂CH₂ i PNHpy) els resultats dels càlculs són consistents amb les estereoquímiques dels complexos obtingudes a partir de les dades experimentals. Desafortunadament, en el cas del complex [RuCl₂(PCH₂py)₂], pel qual no es disposava de suficients dades experimentals per assignar-li una estereoquímica, els resultats mostren valors d'energia molt similars ($\Delta E = 0.4$ kcal mol⁻¹) per a la estereoquímica *trans*-Cl, *cis*-P, *cis*-N i la *cis*-Cl, *cis*-P, *cis*-N, per la qual cosa tampoc és possible, a partir d'aquests càlculs, assignar una estereoquímica a aquest complex amb un raonable nivell de confiança, encara que es pot suposar que serà una d'aquestes dues. Contràriament, a la bona correlació observada pels lligands iminofosfina, s'observen discrepàncies significatives pels complexos dels lligands aminofosfina. En tots els casos, els càlculs donen com estructura més estable la *trans*-Cl, *cis*-P, *cis*-N, en tant que aquesta només s'ha observat experimentalment en el cas del complex [RuCl₂(PanMe₂)₂]. Les causes de la discrepància esmentada poden ser diverses, com ara problemes inherents a la precisió del càlcul i també el fet que, en el cas de complexos amb hidrogen d'amina

(Pan i PanMe), el càlcul no computa la major o menor facilitat d'una geometria per formar enllaços hidrogen intermoleculars. Aquesta podria ser una explicació de la bona coherència observada entre dades experimentals i càlculs en els ja esmentats complexos d'iminofosfines i en el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe}_2)_2]$, però no explicaria la discrepància significativa de 8 kcal mol^{-1} entre la geometria trobada experimentalment i la calculada pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphMe}_2)_2]$, en el que no es poden formar enllaços hidrogen.

Taula 4.3. Comparació de les energies relatives (en kcal mol^{-1}) per les geometries observades pels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ usant dos mètodes de càlcul.^a

	Mètode de càlcul					
Pan	B3LYP	7.9	0.0	6.6	6.5	12.7
	M06-L	16.2	0.0	4.1	13.9	10.7
PanMe	B3LYP	5.3	0.0			
	M06-L	13.4	0.0			
PnaphMe ₂	B3LYP	5.5	0.0	10.3		
	M06-L	12.3	0.0	8.0		
Pqn	B3LYP	5.7	0.0	1.0		
	M06-L	13.2	2.6	0.0		
PCH ₂ py	B3LYP		0.0	1.8		
	M06-L	9.5	0.0	0.4		

^a S'assigna arbitràriament el valor 0 a la geometria per la que cadascun dels mètodes de càlcul dóna menor energia. La casella gris correspon a la geometria del compost observat experimentalment.

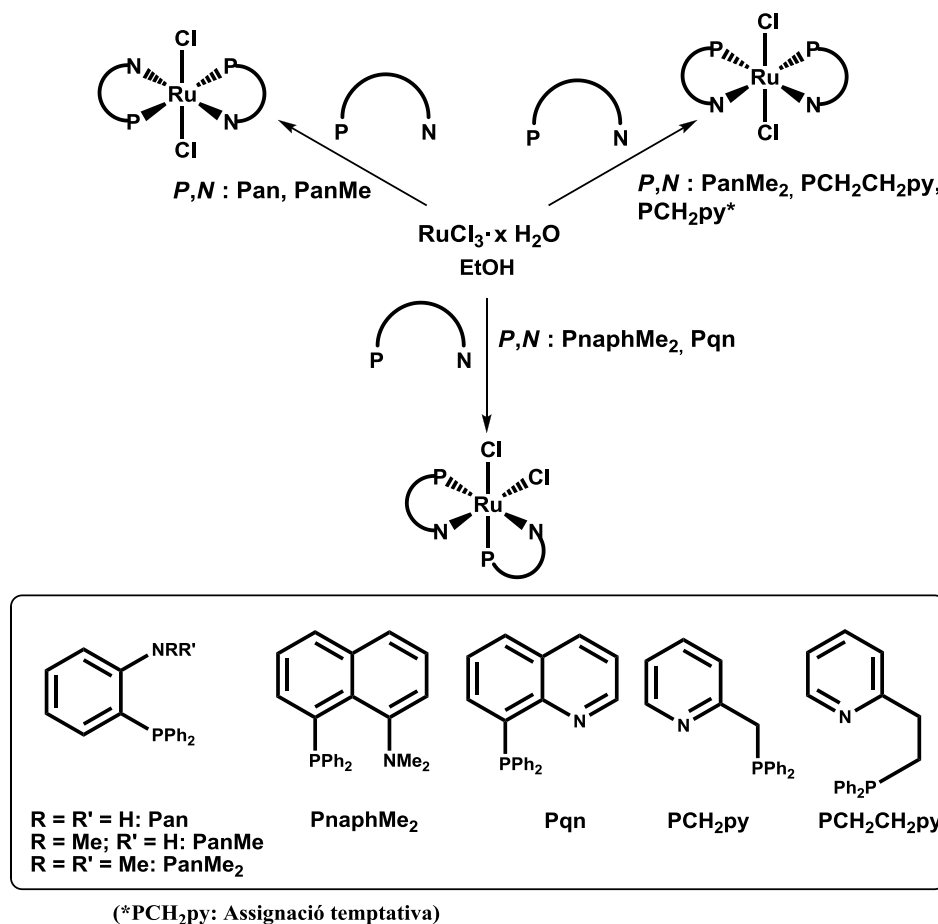
A la Taula 4.3 queden recollides les dades que es van obtenir per tal d'analitzar la influència del programa de càlcul emprat. Es van repetir els càlculs per alguns complexos amb el programa B3LYP, que és un funcional híbrid que combina el funcional de bescanvi híbrid de Becke de tres paràmetres,¹⁴ amb el funcional de correlació de Lee, Yang i Parr.¹⁵ En el cas del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe}_2)_2]$, el càlcul s'ha ampliat a les cinc estereoquímiques possibles, representades a la Figura 4.9. Com es

pot observar, els resultats obtinguts amb el mètode B3LYP no discrepen en allò essencial del que s'obté amb M06-L, i no es corresponen amb el resultat experimental. Pel complexos d'aminofosfina $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$ l'estructura més estable d'acord amb el càlcul és la que disposa dels lligands quelat en *cis*, mentre que l'estructura trobada per difracció de raigs X pel complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanMe})_2]$ és la que els disposa en *trans*. D'altra banda, la similitud dels espectres de RMN de ^{31}P dels dos complexos indica que, quasi amb completa seguretat, aquesta és també la geometria del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$.

Per poder determinar si realment existeixen interaccions pont d'hidrogen, en el cas dels lligands Pan i PanNMe, que puguin explicar la discrepància que existeix entre els resultats dels càlculs teòrics i les dades obtingudes per difracció de raigs X, es va realitzar una cerca d'aquest tipus d'interacció en l'estructura cristal·lina del PanNMe, sense resultats. Tenint en compte la possibilitat de que, en aquest cas degut a la mateixa configuració del complex, les interaccions de l'amina amb els clors puguin ser llunyanes, es van realitzar les anàlisis d'espectroscòpia d'IR que, també van mostrar l'absència de pont hidrogen entre molècules. Els ponts d'hidrogen d'amina surten com una banda d'absorció una mica per sota de 3000 cm^{-1} , fet que sí s'ha observat en el cas del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, però no en el cas del $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$ que mostra dos bandes absorcions sobre 3300 cm^{-1} corresponent a l'amina sense interaccions d'aquest tipus.

4.33. Resum de la síntesi, estructura i dades espectroscòpiques dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ (PN = lligand P,N -donador)

La reacció d'alguns dels lligands P,N -donadors emprats en aquesta tesi, amb $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ en etanol a reflux, és un procediment simple i adient per a preparar els complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$. Aquests complexos presenten, depenent del lligand, tres de les cinc geometries possibles per a aquests compostos, Esquema 4.36.



Esquema 4.36

Un resum de les dades espectroscòpiques d'aquests complexos es troba recollit a la Taula 4.4. Els senyals de RMN de ^{31}P d'aquests complexos surten a camps més baixos que en els complexos amb lligand Ru-ciclopentadienil del mateix lligand, descrits en el capítol anterior. D'altra banda, comparant lligands similars també es pot observar que els fòsfors en disposició *trans*-P (Pan i PanNMe) apareixen a camps més baixos (ca. 38 ppm) que els complexos que presenten els fòsfors *trans*-N, com és el cas del complex amb PanMe₂ (58.4 ppm). Això permet assignar, amb una raonable

seguretat, el doblet a 38.4 ppm en el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphMe}_2)_2]$ al fòsfor *trans*-N d'aquest complex, corresponent el senyal 98.4 ppm al segon fòsfor (*trans*-Cl). Finalment, com en el cas dels complexos Ru-ciclopentadienil, per estructures similars, els desplaçaments del senyals de RMN de ^{31}P en els complexos que formen anells quelats de cinc baules, apareixen camps més alts que en els complexos amb anells quelats de sis baules,² com es pot observar en els complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$.

Taula 4.4. Resum de dades d'RMN de ^{31}P i de ^1H dels complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ (PN = lligand *P,N*-donador).

Complex	RMN de ^{31}P (δ en ppm; J en Hz)		RMN de ^1H (δ en ppm; J en Hz) ^c
	lligand ^a	complex ^b	
$[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$	-19.8(s)	37.2(s)	-
$[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$	-22.9(s)	39.3(s)	3.07(d, J=7.5, Me)
$[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$	-14.5(s)	58.4(s)	3.24(s, Me)
$[\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2]$	-2.1(s)	38.4(d) i 94.8 (d, J=34.0)	3.38(s, Me)
$[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2]$	-11.2(s)	51.8(d) i 60.1 (d, J= 33.0)	-
$[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$	10.0(s)	61.8(s)	3.74 i 4.90 (sa, CH ₂)
$[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$	-15.8(s)	34.9(s)	1.64, 2.32, 2.87 i 3.28 (m, CH ₂ CH ₂)

^a Senyal del lligand lliure. ^b Senyals del lligand en el complex. ^c Senyals importants del lligand en el complex.

4.34. Referències

- ¹ S. Komiya y H. Hurano en *Synthesis of Organometallic Compounds: a practical guide*, S. Komiya editor, Wiley, **1997**, pag. 35-55.
- ² Garrou P. E.; *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229-266
- ³ Kündig, E. P.; Monnier, F. R.; *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 901-04
- ⁴ Kudinov, A. R. et al; *MendeleevCommun.*, **2011**, 21, 82-83
- ⁵ Kündig, E.P. et al.; *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 1909–19
- ⁶ Choi, M-G.; Ho, T.C.; Angelici R.J.; *Organometallics*, **2008**, 27, 1098-05
- ⁷ Zelonka, R. A.; Baird, M. C.; *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 44, 383-9
- ⁸ Fischer, O.; *Angew. Chem*, **1957**, 69, 207.
- ⁹ Zelonka, R. A.; Baird, M. C.; *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 3063-72
- ¹⁰ Sharma, S. K.; Srivastava, V. K.; Jasra, R. V.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 245, 200–09
- ¹¹ Rauchfuss, T. B.; Patino, F. T.; Roundhill D. M.; *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 652-56
- ¹² Y. Zhao D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys* **2006**, 125, 1-18.
- ¹³ B. Aranda, Tesi doctoral, 2014, Universidad de Chile, Comunicació personal
- ¹⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648-52.
- ¹⁵ C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785-89.

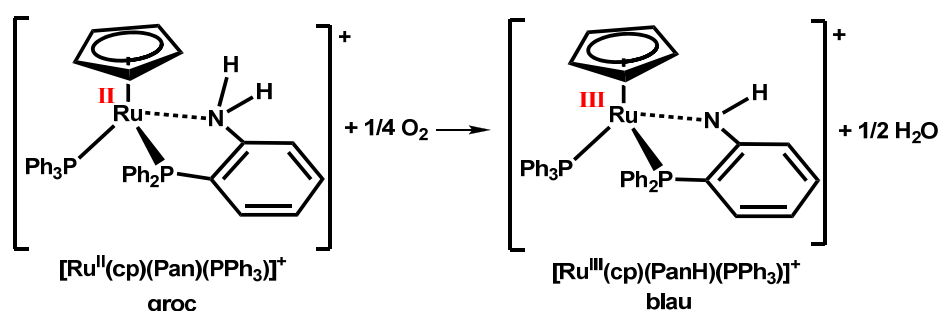
ESTUDIS ELECTROQUÍMICS

Reaccions d'oxidació del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$

Quan les dissolucions grogues de les sals del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$ s'exposen a l'aire, la dissolució comença a virar cap a una dissolució verda cada cop més fosca, que esdevé finalment d'un color blau fosc. De forma qualitativa s'ha observat que aquesta reacció és significativament més ràpida en el cas de les dissolucions de la sal de l'anió hexafluorofosfat, que esdevé verd en uns segons, que quan l'anió és el clorur. Aquesta observació pot ser interpretada com una oxidació del complex de Ru(II) groc al de Ru(III) blau fosc. El resultat més sorprenent és que, de les dissolucions de color verd dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o PF_6) parcialment oxidats, és possible obtenir cristalls que mantenen aquest color verd. Això suposaria una estructura que conté els ions ruteni en els dos estat d'oxidació. No és evident a primera vista com es poden cristal·litzar conjuntament els dos cations, en principi amb diferent càrrega, dins de la mateixa estructura. La difracció de raigs X d'un cristall verd, obtingut a partir d'una dissolució de $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ en diclorometà/èter dietílic parcialment oxidada, mostra la mateixa cel·la elemental que el cristall groc no oxidat, les dades dels qual s'han usat per a resoldre l'estructura que es mostra en el capítol anterior. També la resolució de l'estructura del cristall verd dóna les mateixes posicions atòmiques que el cristall groc.

No ha estat possible cristal·litzar una mostra del producte blau obtingut per oxidació exhaustiva amb O_2 del compost $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, però sí es va poder realitzar una anàlisi elemental que mostrava uns percentatges de C, H i N molt similars als del complex de Ru(II), dins de l'error experimental. El compost blau, a més, no dóna senyals en l'espectre de RMN de ^{31}P o ^1H , com es podria esperar d'un complex paramagnètic de Ru(III). Les dues dades experimentals, l'aparent isoestructuralitat del compost verd parcialment oxidat i el compost de Ru(II), així com les anàlisis elementals del compost blau de Ru(III), només són compatibles si es suposa que l'oxidació del

catió $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$ va acompanyada de la desprotonació del grup amina del lligand aminofosfina, Esquema 5.1. És a dir, que el lligand heterobidentat és, en el cas de l'espècie de $\text{Ru}(\text{III})$ obtinguda d'aquesta forma, un lligand amidofosfina més donador que l'aminofosfina, i probablement més adient per a estabilitzar un ió $\text{Ru}(\text{III})$. És important senyalar que el catió complex de $\text{Ru}(\text{III})$ manté la mateixa càrrega (+1) que el catió del complex de $\text{Ru}(\text{II})$. La reacció representada en l'Esquema 5.1 permet interpretar els resultats de les anàlisis elementals del producte blau, obtingut per oxidació exhaustiva del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$, com corresponents al compost $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Esquema 5.1

D'acord amb la interpretació anterior, el sòlid de color verd abans esmentat, obtingut per oxidació parcial del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, i que és aparentment isoestructural amb el complex no oxidat, estaria constituït per la substitució d'alguns cations $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$ grocs, per cations blaus $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)]^+$ de la mateixa càrrega. Donada la similitud dels cations, aquesta substitució no afectaria, com a mínim fins un cert grau de substitució, a l'estructura del sòlid, en un fenomen que es podria descriure com una dissolució sòlida.

La transferència electrònica del catió complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$, associada a una transferència de protó, va ser investigada per mètodes electroquímics en col·laboració amb la professora Iluminada Gallardo i la investigadora Belén Gómez, d'aquest Departament.

La primera prova de que la transferència electrònica del complex està associada a una reacció química, que involucra als protons de l'amina coordinada, resulta evident de la comparació de les voltametries cícliques (CVs) del catió complex

$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$, que conté una amina primària, i del complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$ del lligand PanMe_2 , que no conté protons d'amina, Figura 5.1.

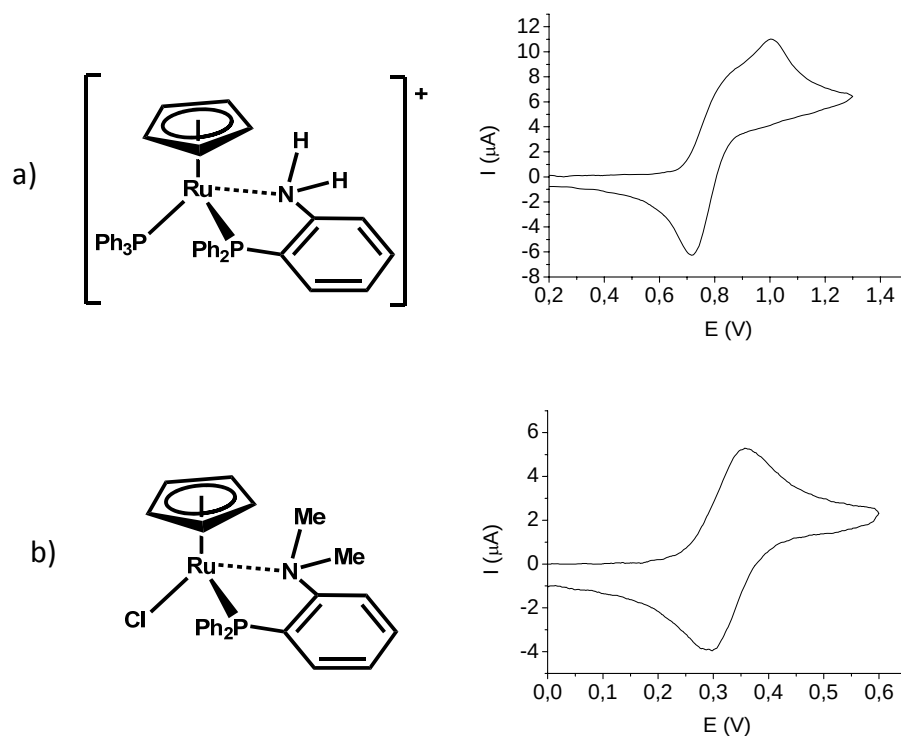
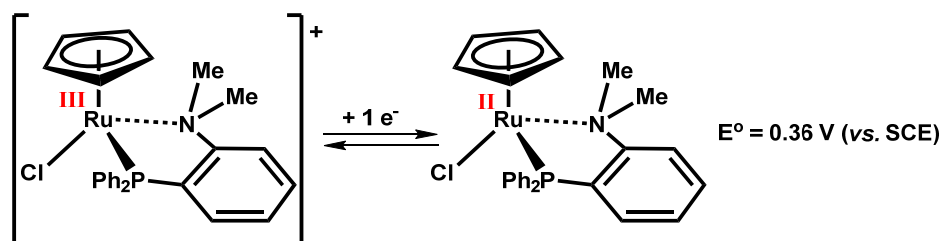


Figura 5.1. (a) CV del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 4.85 mM, en THF, 0.50 M en NBu_4PF_6 , 0.10 V/s, 0.20 $\rightarrow$ 1.30 $\rightarrow$ 0.20 V (b) CV del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$ 3.96 mM, en DMF 0.10 M en NBu_4PF_6 , 0.50 V/s, 0.0 $\rightarrow$ 0.60 $\rightarrow$ 0.0 V. Potencials referenciats respecte a l'elèctrode de calomelans saturat (SCE).

Com es pot observar, mentre que en el cas del complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, Figura 5.1a, s'observa un pic anòdic molt ample ($E_{\text{pa}} \approx 1.0$ V vs. SCE) i un catòdic ($E_{\text{pc}} \approx 0.75$ V vs. SCE), indicatiu d'una o més transferències electròniques associades a reaccions químiques, en el cas del complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$, que conté el lligand PanMe_2 sense protons d'amina, Figura 5.1b, s'observa una ona reversible monoelectrònica corresponent a una única etapa de transferència electrònica ($E^0 = 0.36$ V vs. SCE), Esquema 5.2.



Esquema 5.2

Per a descartar que la diferència en el comportament electroquímic dels complexos dels lligands Pan i PanMe₂ prové de la diferent natura, catiònica o neutre respectivament, dels complexos, s'han registrat les CV de la sèrie de complexos neutres [RuCl₂(*P,N*-donador)₂] (*P,N*-donador = Pan, PanMe i PanMe₂), Figura 5.2.

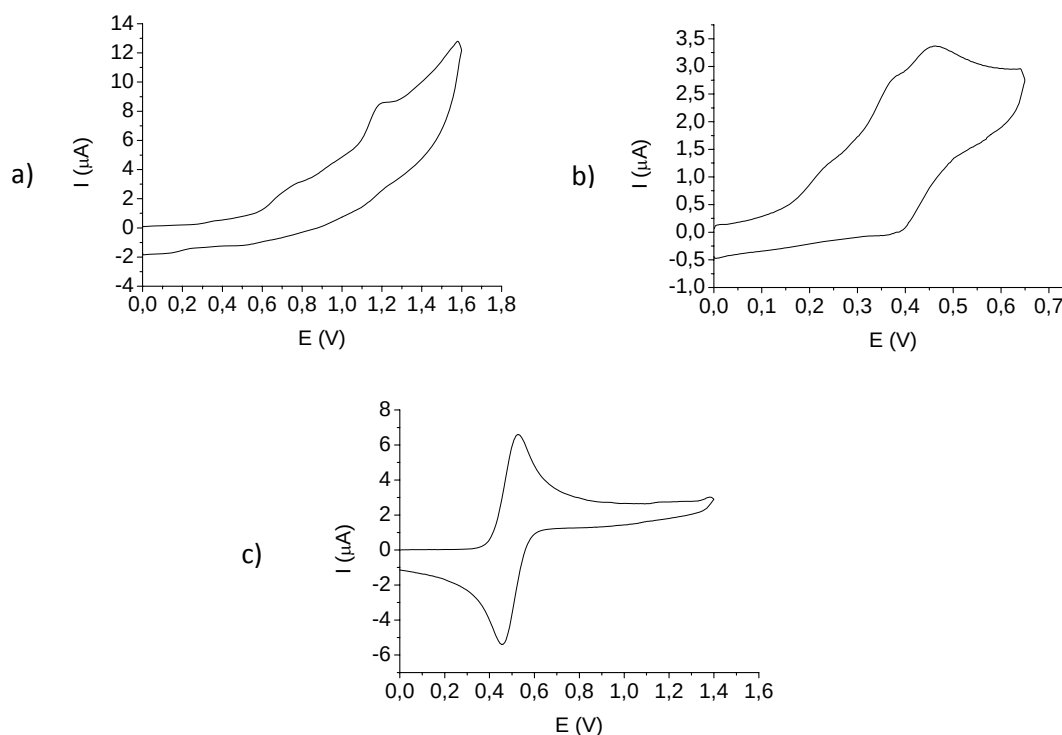
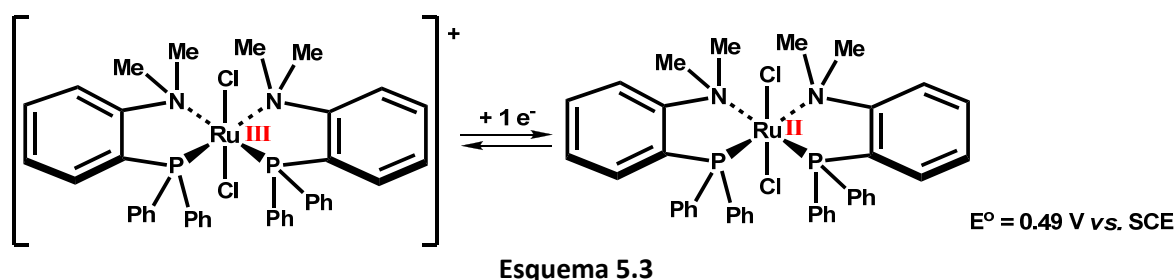


Figura 5.2. (a) CV del complex [RuCl₂(Pan)₂] 1.1 mM, en DMF 0.10 M en NMe₄PF₆, 0.50 V/s, 0.0 → 1.6 → 0.0 V; (b) CV del complex [RuCl₂(PanMe)₂] 0.9 mM, en DMF 0.10 M en NMe₄PF₆, 0.50 V/s, 0.0 → 0.65 → 0.0 V; (c) [RuCl₂(PanMe₂)₂] 8.1 mM, en DMF 0.10 M en NMe₄PF₆, 0.50 V/s, 0.0 → 1.4 → 0.0 V. Potencials referenciats respecte a l'elèctrode de calomelans saturat (SCE).

Com es pot veure a la Figura 5.2, de nou els complexos dels lligands que contenen hidrògens d'amina, Pan i PanMe, mostren CVs que corresponen a transferències electròniques acoblades a reaccions químiques, mentre que en la CV del complex [RuCl₂(PanMe₂)₂], que no disposa d'aquests tipus d'hidrògens, només

s'observa una ona reversible que correspon a un procés de transferència d'un electró ($E^0 = 0.49 \text{ V vs. SCE}$), Esquema 5.3, de forma similar al que s'ha descrit pel complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$.



S'ha estudiat amb més detall el comportament electroquímic del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ en diferents dissolvents i a diferents velocitats. La Figura 5.3 mostra la CV del complex en THF (0.60 M en NBu_4PF_6) a 0.50 V/s. Aquesta mostra un pic anòdic a 1.11 V vs. SCE, en el que la manca de reversibilitat indica que correspon a una oxidació del complex acoblada a una o més reaccions químiques. S'observa també un pic catòdic a 0.62 V vs. SCE, resultant de la reducció del complex de Ru(III) previsiblement format en el procés anòdic anterior.

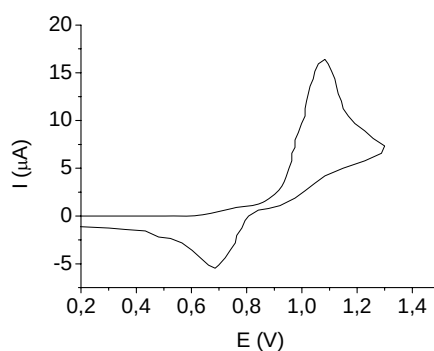


Figura 5.3. CV del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 3.79 mM, en THF 0.60 M en NBu_4PF_6 , 0.50 V/s, 0.20 → 1.30 → 0.20 V. Potencials referenciats respecte a l'elèctrode de calomelans saturat (SCE).

Quan es realitza el mateix escombrat després d'una electròlisi de la dissolució a 1.20 V vs. SCE, és a dir, a potencials més positius que l'ona anòdica, s'observa l'aparició d'un nou pic anòdic a 0.80 V vs. SCE relacionat amb el pic catòdic a 0.62 V abans esmentat, Figura 5.4, que corresponen al parell $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)]$, pel qual es pot calcular un $E^0 = 0.75 \text{ V}$

vs. SCE. La forma oxidada d'aquest parell es forma per l'oxidació electrolítica del catió $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$, seguida de la desprotonació del complex de Ru(III).

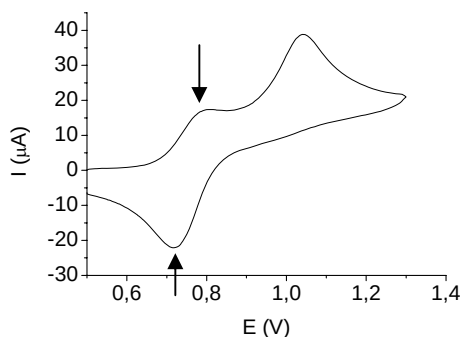


Figura 5.4. CV després d'una electròlisi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 4.85 mM, en THF 0.50 M en NBu_4PF_6 , 0.50 V/s, 0.50 $\rightarrow$ 1.30 $\rightarrow$ 0.50 V. Potencials referenciats respecte a l'elèctrode de calomelans saturat (SCE).

Quan es realitza un escombrat a una velocitat elevada (100 V/s) per minimitzar la reacció química posterior a la transferència electrònica, es pot observar una incipient reversibilitat del pic anòdic a 1.10 V vs. SCE durant el procés catòdic (és a dir, en l'escombrat cap a potencials negatius), Figura 5.5. Això és així perquè a la velocitat de l'escombrat emprada l'espècie oxidada $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^{2+}$ no té temps d'evolucionar. D'aquesta forma, es pot donar un valor aproximat de $E^0 = 1.00$ V vs. SCE pel procés $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^{2+} / [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$. El resum d'aquests dos processos i la relació entre ells es troba representat en l'Esquema 5.4.

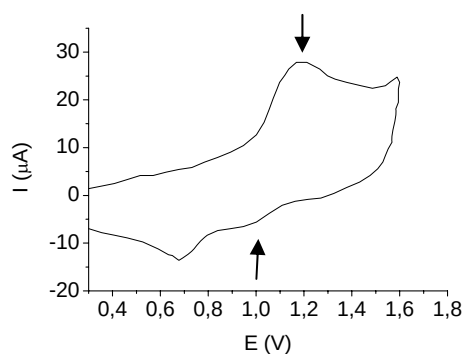
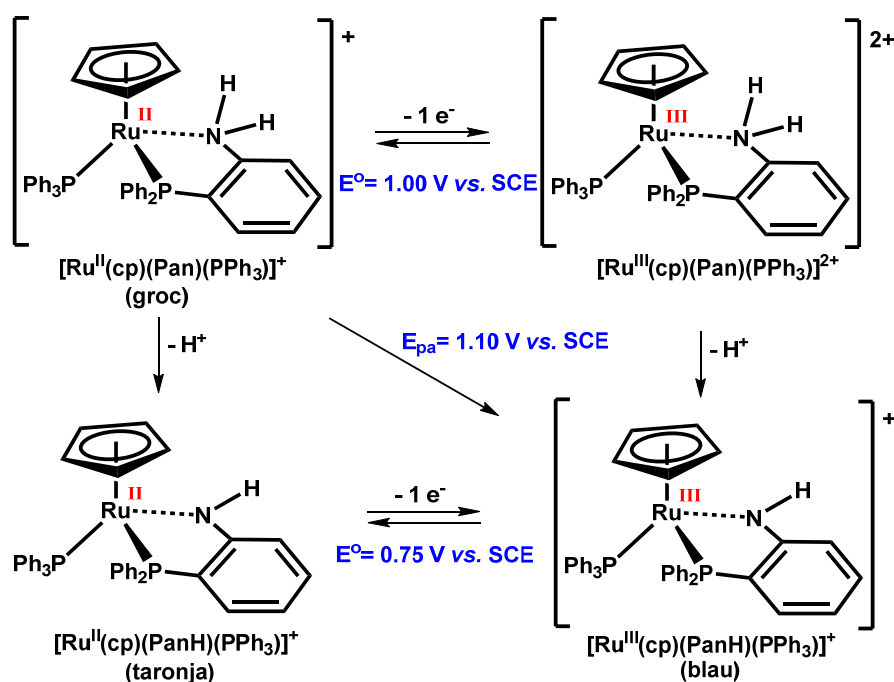


Figura 5.5. CV del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 3.79 mM, en THF 0.60 M en NBu_4PF_6 , 100 V/s, 0.30 $\rightarrow$ 1.60 $\rightarrow$ 0.30 V. Potencials referenciats respecte a l'elèctrode de calomelans saturat (SCE).



Esquema 5.4

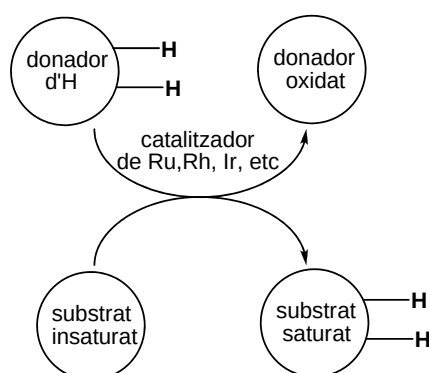
S'ha intentat aïllar el complex $[Ru^{II}(cp)(PanH)(PPh_3)]$ per desprotonació del catió $[Ru^{II}(cp)(Pan)(PPh_3)]^+$ amb $tBuOK$, per comprovar de forma directa si mostra una transferència reversible amb $E^0 = 0.75 \text{ V vs. SCE}$, tal com es proposa a l'Esquema 5.4. La reacció del complex $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]Cl$ amb $tBuOK$ condueix a un compost taronja, molt més sensible a l'aire i la humitat que el complex de partida. El seu espectre de RMN de ^{31}P mostra dos doblets a 47.8 i 69.0 ppm ($J_{P-P} = 37.5 \text{ Hz}$), posicions semblants a les del complex de partida (52.5 i 66.9 ppm, $J_{P-P} = 35 \text{ Hz}$), però una mica més separades entre si. L'espectre de RMN de ^1H també evidencia el canvi de densitat electrònica sobre el metall, ja que el senyal corresponent al lligand ciclopentadienil es mou a 4.22 ppm, significativament diferent a la del complex aminofosfina (4.64 ppm). A causa de la inestabilitat d'aquest compost front a la humitat i l'oxidació, no ha estat possible obtenir anàlisis elementals reproduïbles per corroborar la seva formulació, però és raonable suposar que es tracta del complex neutre $[Ru(cp)(PanH)(PPh_3)]$. Donada la seva inestabilitat no s'ha estudiat el seu comportament electroquímic.

TRANSFERÈNCIA D'HIDRÒGEN I HIDROGENACIÓ CATALÍTICA

6.1. Introducció de transferència d'hidrogen

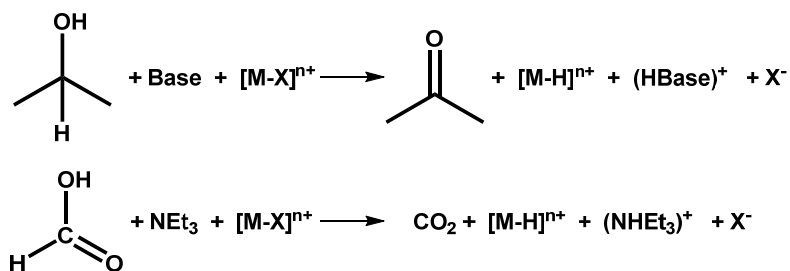
De forma clàssica la síntesi d'alcohols, a partir de compostos carbonílics, es duu a terme mitjançant la reducció amb hidrurs metàl·lics (LiAlH_4 i NaBH_4). No obstant aquests generen residus en forma de sals que s'han de tractar. Industrialment els mètodes que s'utilitzen no només per a la hidrogenació d'aldehids i cetones, sinó també per a la reducció d'altres compostos insaturats (alquens, aromàtics, compostos carbonílics, imines, nitrils i altres compostos nitrogenats), són la hidrogenació i transferència d'hidrogen. Aquesta marcada importància és deguda a que aquests processos presenten avantatges en l'àmbit mediambiental, econòmic i de gestió operacional.¹

La reacció de transferència d'hidrogen consisteix en transferir dos àtoms d'hidrogen, formalment en forma de protó i hidrur, des d'una molècula donadora a un substrat insaturat, Esquema 6.1.²



Esquema 6.1

En aquesta reacció, les substàncies donadores més habituals són l'isopropanol, que en presència d'una base en quantitats catalítiques és oxidat a acetona, o l'àcid fòrmic, habitualment en presència de NEt_3 en quantitat estequiomètrica, que evoluciona cap a la formació de CO_2 , l'hidrur metàl·lic i un protó, Esquema 6.2.



Esquema 6.2

Un precedent de la reacció de transferència d'hidrogen és l'anomenada reacció de Meerwein-Ponndorff-Verley, que s'utilitza industrialment i que usa quantitats estequiomètriques de *tris*(isopropoxid)alumini per a la reducció de cetones.³

L'avantatge de la reacció de transferència d'hidrogen catalítica, en comparació amb la hidrogenació catalítica a partir d'hidrogen molecular, és que no requereix les instal·lacions ni les mesures de seguretat que són necessàries per a la manipulació d'hidrogen a pressió. Els inconvenients són òbviament el major cost dels alcohols respecte al H₂ i, per exemple, quan s'utilitza isopropanol, la necessitat de gestionar un mol d'acetona per mol de substrat reduït. En tot cas, aquesta reacció és, en termes de costos dels reactius i de volum de residus, molt avantatjosa si es compara amb els procediments clàssics de reducció de cetones amb hidrurs metàl·lics o de bor en quantitats estequiomètriques o amb la reacció de Meerwein-Ponndorff-Verley abans esmentada. L'afirmació anterior és certa sempre que es disposi del catalitzador apropiat, és a dir, amb l'activitat i selectivitat suficients per a un substrat concret. És per aquest motiu que aquesta reacció ha estat molt investigada, a partir de la dècada dels 80, particularment des del moment en que es varen obtenir les primeres reaccions enantioselectives.⁴

Els substrats més emprats en les reaccions de transferència d'hidrogen són els alquens, cetones o aldehids i imines, que són reduïts a alcans, alcohols i amines respectivament. Atenent al nombre de treballs descrits en la bibliografia, però, la reacció més estudiada ha estat la reducció de cetones, usant isopropanol com a donador d'hidrogen.

Els catalitzadors emprats en la reacció de transferència d'hidrogen entre cetones i alcohols són molts variats, però els complexos de Rh, Ir i Ru són els més habituals, particularment els de Ru. Com en el cas de la hidrogenació, s'han utilitzat fosfines i

disfosfines com a lligands en aquesta reacció, però històricament han estat els lligands *N*-donadors, tals com piridines o oxazolines, els més emprats. La Figura 6.1 mostra alguns dels complexos o lligands, quan els catalitzadors no han estat preparats *in situ*, més rellevants en la reacció de reducció de cetones amb alcohols. Els complexos de Rh(I) i Ir(I) amb fenantrolines i fenantrolines substituïdes (Figura 6.1a), donen freqüències de rotació (TOF: *turnover frequencies*) de $1 \cdot 10^4$ i $5 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$.^{5,6} Complexos de Ir(I) bis(oxazolines) substituïdes (Figura 6.1b) han estat emprades en la versió asimètrica de la reacció amb resultats d'estereoselectivitat, en alguns casos molt elevades.⁷ Complexos de ruteni amb diverses difosfines quirals, com la DIOP i la BINAP (Figura 6.1d-e respectivament) també han estat utilitzats, i han donat resultats d'estereoselectivitat baixos.⁸ Els complexos de ruteni amb iminofosfines bidentades o tetradentades i amb aminofosfinas tetradentades (Figura 6.1f-h respectivament) són també actius en la reducció de cetones amb isopropanol i amb estereoselectivitats baixes o moderades.^{9,10}

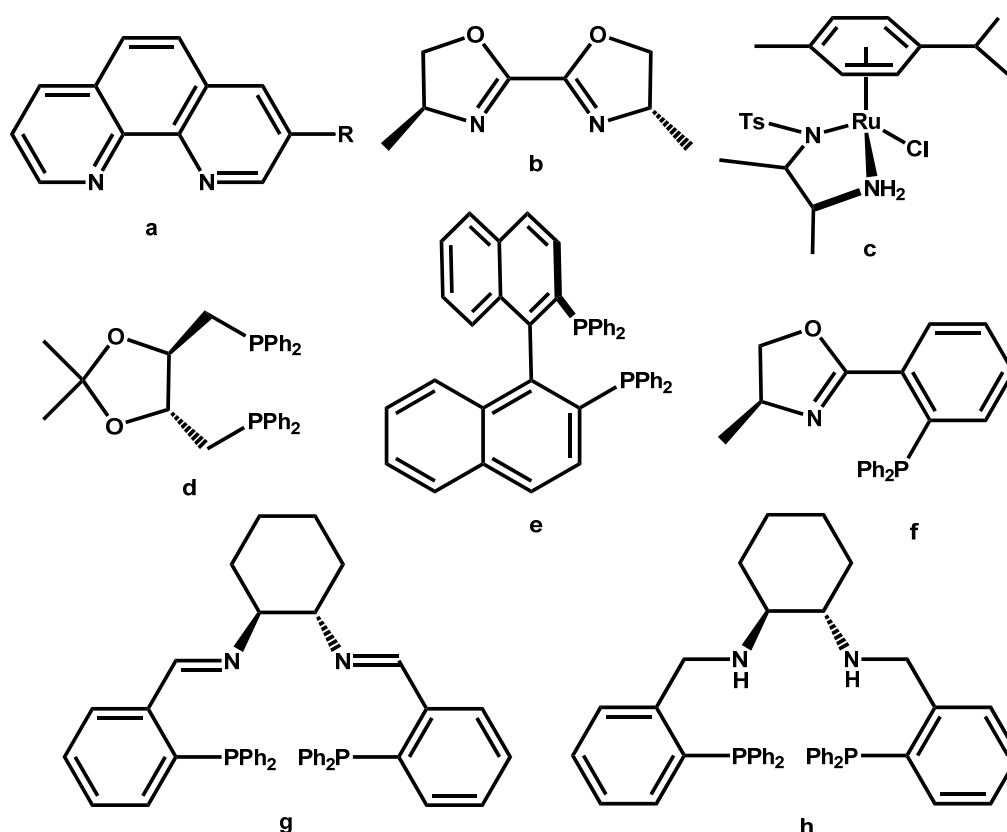
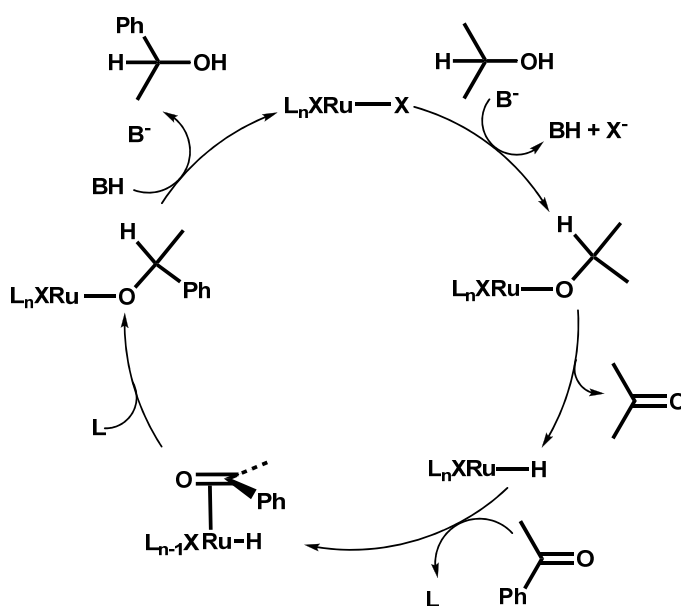


Figura 6.1. Lligands i complexos emprats en la reducció de cetones amb isopropanol

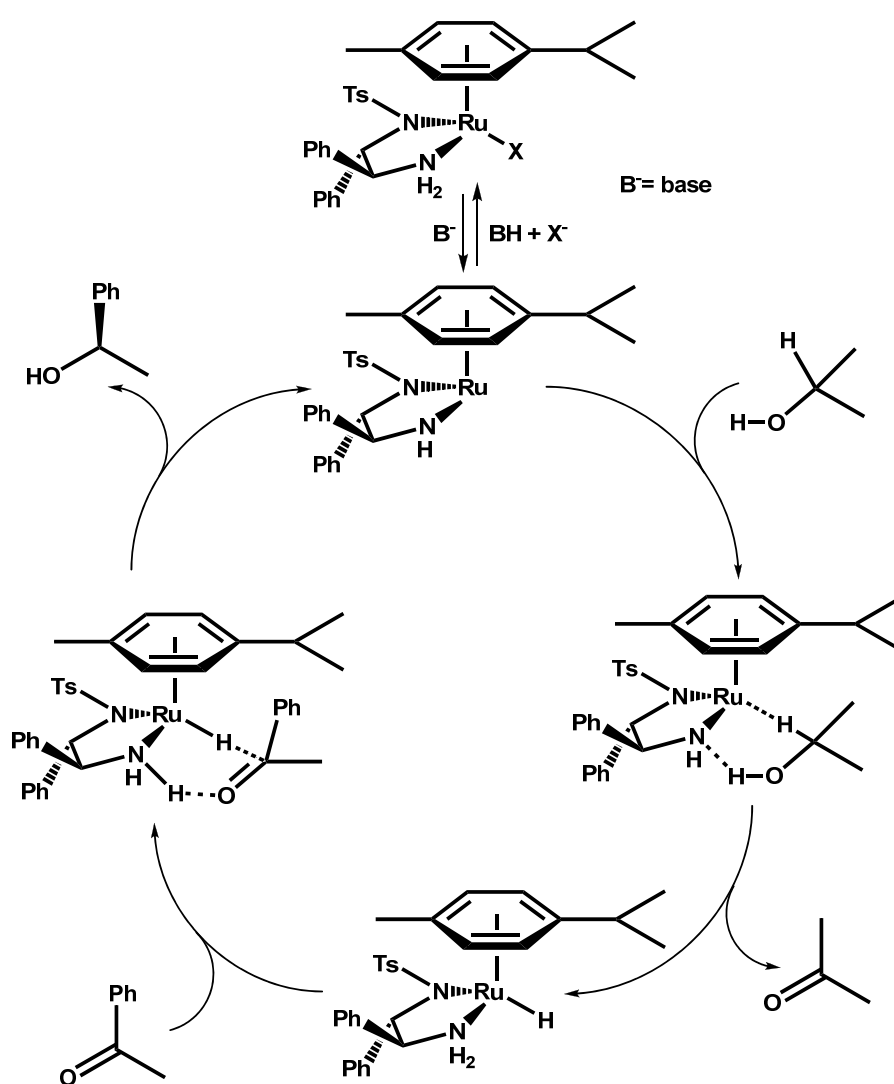
Una de les contribucions més importants en aquesta àrea és deguda a Noyori i col·laboradors. Aquests autors varen publicar, a mitjans de la dècada dels 90, la reducció de cetones amb i PrOH o $\text{HCO}_2\text{H}/\text{NEt}_3$, catalitzada pel complex de Ru(II) aminoamidato (Figura 6.1c). Aquest catalitzador produeix excel·lents estereoselectivitats en alguns dels alcohols secundaris preparats, amb molt bones conversions, tot i que els TOF són menors que alguns dels descrits anteriorment.^{11,12} Noyori va proposar per a aquest catalitzador un mecanisme diferent dels que s'havien acceptat fins a aquell moment per a aquesta reacció. El mecanisme clàssic comunament acceptat, amb petites variacions, és el representat a l'Esquema 6.3.¹³ En aquest, la transferència d'hidrur i protó es produeix en dues etapes successives, que van precedides de la formació de l'hidrur metàl·lic *via* β -eliminació del lligand isopropanolat coordinat al metall i de l'activació del grup carbonil per coordinació al metall. Tant la coordinació π , representada en l'esquema, com una coordinació σ de l'àtom d'oxigen, s'han proposat per afavorir l'atac de l'hidrur al carboni electrofílic.



Esquema 6.3

En el mecanisme proposat pel catalitzador asimètric de Noyori, la transferència d'hidrur i protó és concertada i no ve precedida de la coordinació del carbonil al metall. Per aquest motiu, alguns autors anomenen aquest mecanisme “d'esfera externa”, Esquema 6.4. En aquest mecanisme, la manca d'activació *via* coordinació del grup carbonil al metall, es proposa que estigui compensada per una forta interacció

d'enllaç hidrogen entre l'hidrogen del fragment amidur i l'oxigen carbonílic. L'espècie que inicia el cicle catalític en aquest mecanisme és una espècie de 16 e⁻, però aquesta podria estar estabilitzada per la presència d'un lligand amidur (RNH⁻), que pot donar dos electrons addicionals a través d'un enllaç π amb el metall. En aquest procés, la presència d'un grup amina primària coordinat al metall és fonamental, ja que proporciona la possibilitat de transferència de protó "intramolecular". Finalment cal esmentar que, d'acord amb aquest mecanisme, el lligand η^6 -cimè no es dissocia del metall en cap etapa del cicle catalític.¹⁴



Esquema 6.4

Recentment s'ha publicat una sèrie de treballs per Baratta *et al.*¹⁵ que descriuen una activitat catalítica molt elevada, superior en alguns casos a 10⁶ rotacions·h⁻¹ (la

qual cosa permet treballar a 0-0.05 mol% de catalitzador), de diferents complexos de ruteni amb la combinació de dos lligands quelat, un aminopiridina i una difosfina, Figura 6.2.

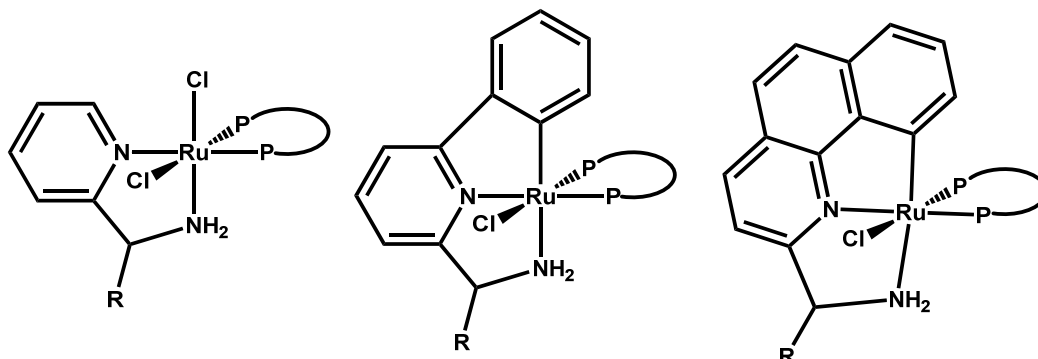


Figura 6.2. Lligands derivats de la 2-metilaminopiridina

Les versions quirals d'aquests catalitzadors, combinades amb difosfines quirals, permeten, a més, obtenir en alguns casos selectivitats superiors al 90% ee. Alguns d'aquests catalitzadors mostren una coordinació addicional a través d'un carboni arílic producte d'una *o*-metal·lació, formant un lligand tipus pincer, un element de coordinació inèdit en la reacció de transferència d'hidrogen a cetones. Una part important del treball relacionat amb aquests catalitzadors, que són probablement els més eficients descrits per la reducció de cetones mitjançant transferència d'hidrogen, ha estat publicada durant la realització d'aquest treball i és una prova concloent de que l'exploració de nous catalitzadors per a aquesta reacció és un terreny fèrtil on encara es poden esperar contribucions importants en els propers anys. També, durant la realització d'aquest treball, i estretament relacionat amb el mateix, s'ha publicat un article on es descriu una elevada activitat catalítica per complexos derivats de la 2-[(diarilfosfino)metil]piridina i els seus anàlegs quinoleïnics, Figura 6.3.

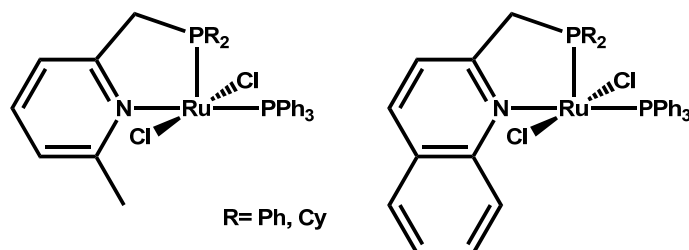


Figura 6.3. Complexos de Ru(II) derivats de la 2-[(difenilfosfino)metil]piridina i quinoleïna.

Aquests complexos de $16e^-$ arriben a TOF de $2.7 \cdot 10^5$ rotacions $\cdot h^{-1}$ en la reducció de la ciclohexanona i a valors lleugerament inferiors (*ca.* 10^5 rotacions $\cdot h^{-1}$) en la reducció de l'acetofenona.¹⁶

6.2. Resultats de transferència d'hidrogen

6.2.1. Assaig general de catalitzadors

Els complexos sintetitzats en aquest treball varen ser assajats com catalitzadors en reaccions de transferència d'hidrogen utilitzant acetofenona com a substrat model, NaOH com a co-catalitzador i *i*PrOH com a font d'hidrogen, que és alhora el dissolvent de la reacció. La reacció, que es va dur a terme a la temperatura de reflux de la mescla, és un procés redox entre cetona i alcohol, la força directora del qual és l'enorme excés que s'utilitza del reactiu isopropanol, Esquema 6.5.



Esquema 6.5

L'estudi de l'activitat catalítica dels complexos de Ru(II) contenint diferents lligands *P*-,*N*-donadors heterobidentats descrits en els apartats precedents, es va iniciar amb la selecció de les condicions de reacció per a aquest procés. A la bibliografia es descriuen diferents condicions per a la reducció d'acetofenona amb isopropanol.^{17,18,19,20} Aquestes difereixen en la relació substrat/catalitzador, la natura de la base emprada, la relació base/catalitzador i, també, en la concentració del catalitzador o, el que és el mateix, el volum d'alcohol emprat. L'acetofenona és, per a aquesta reacció, el substrat més utilitzat en estudis exploratoris de catalitzadors; és a dir, és el que s'anomena normalment el substrat model utilitzat per a comparar el comportament de diferents catalitzadors.

Després d'alguns experiments preliminars, es va optar per unes condicions estàndard per comparar els diferents complexos. Així, com a base es va utilitzar NaOH, en una relació NaOH/catalitzador igual a 80 ([NaOH]= 90 mM). Es va fer un estudi previ amb una relació NaOH/Ru de 10 ([NaOH]= 11 mM), que és més propera a la utilitzada

en alguns treballs publicats en aquesta reacció, però les conversions, després de 2 hores de reacció (amb una relació substrat/catalitzador= 2000, com la usada en els experiments descrits més endavant), mai van superar el 5% pels complexos amb els que es va assajar. Amb aquests valors tan baixos de conversió es feia difícil qualsevol comparació entre els complexos. Per aquest motiu, es va optar per augmentar la proporció de NaOH fins arribar a una relació NaOH/Ru= 80, amb una relació substrat/catalitzador de 2000. En aquestes condicions es va realitzar una reacció “blanc” amb tots els reactius, base inclosa, però sense catalitzador, i la conversió després de 2 hores va ser nul·la, el que garanteix que l'activitat catalítica mesurada en presència del complexos és atribuïble als mateixos. Els resultat dels experiments catalítics realitzats per tal de comparar els complexos sintetitzats en aquesta tesi es troben a la Taula 6.1.

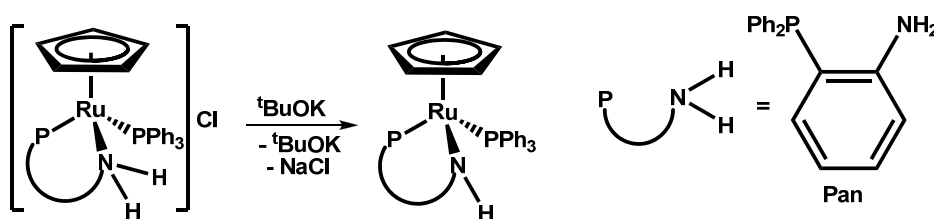
En totes les reaccions, la quimioselectivitat va ser completa, ja que l'1-feniletanol era l'únic producte de la reacció, d'acord amb l'anàlisi de totes les mostres realitzades mitjançant GC-FID i GC-MS. Cal esmentar també que el seguiment de les reaccions, en aquest estudi preliminar, es va realitzar en tots el casos fins les 6 hores de reacció, temps suficient per a obtenir informació de l'activitat d'aquests catalitzadors. També es va assajar el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, en les condicions abans esmentades, ja que és coneguda la seva activitat catalítica en aquesta reacció,²¹ obtenint una conversió inferior al 30% a les 6 hores. Recentment, s'ha descrit que en alguns catalitzadors de Ru com el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ l'activitat catalítica en reaccions de transferència d'hidrogen és deguda a la formació de nanopartícules.²² En cap dels experiments que es descriuen a continuació s'han observat evidències de la formació de nanopartícules, ni tan sols quan les dissolucions catalítiques s'han deixat envellir durant dies. Segurament això és així com a conseqüència de l'estabilitat del complexos degut a la formació del quelat amb el lligand heterobidentat *P,N*-donador i també, en alguns casos, a la presència del lligand η^5 -ciclopentadienil.

Taula 6.1. Reducció de l'acetofenona amb isopropanol catalitzada pels complexos de ruteni.^a

#	COMPLEXOS	Conversió (%) en el temps (h)				TOF ^b
		1	2	4	6	
1	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	12.9	23.0	36.9	42.8	258
2	[Ru(cp)(PanNH)(PPh ₃)]	19.4	30.7	44.8	46.6	388
3	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	22.5	38.4	48.1	56.7	450
4	[Ru(cp)(Pan) ₂]Cl	34.4	48.0	62.0	70.0	687
5	[Ru(cp)(PanNMe)(PPh ₃)]Cl	13.6	26.1	39.0	45.2	271
6	[RuCl(cp)(PanNMe)]	16.7	28.6	41.1	48.0	335
7	[RuCl(cp)(PanNMe ₂)]	18.9	30.1	44.0	53.5	377
8	[Ru(cp)(Pnaph)(PPh ₃)]Cl	48.1	64.0	74.3	77.8	962
9	[RuCl(cp)(PnaphNMe ₂)]	18.1	29.8	43.6	54.3	362
10	[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	13.3	23.4	36.6	41.9	266
11	[Ru(cp)(PNHpy) ₂]Cl	21.6	33.2	47.6	57.5	432
12	[Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl	22.7	39.5	50.1	58.9	454
13	[RuCl(cp)(PNMepy)]	20.9	32.3	47.6	56.4	418
14	[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	11.1	18.4	32.4	37.0	222
15	[RuCl(cp)(Pqn)]	18.1	31.6	44.1	56.1	362
16	[Ru(cp)(PCH ₂ py)(PPh ₃)]Cl	17.9	28.4	41.5	51.8	357
17	[RuCl(cp)(PCH ₂ py)]	20.1	31.2	44.7	53.5	401
18	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)(PPh ₃)]	20.7	31.3	45.3	54.7	414
19	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)]	24.0	37.0	51.2	60.7	479
20	[RuCl ₂ (Pan) ₂]	23.5	31.7	45.1	54.1	471
21	[RuCl ₂ (PanNMe) ₂]	28.7	42.7	56.3	64.9	574
22	[RuCl ₂ (PanNMe ₂) ₂]	29.8	43.7	61.6	70.3	596
23	[RuCl ₂ (PnaphNMe ₂) ₂]	34.3	47.1	62.4	71.2	686
24	[RuCl ₂ (Pqn) ₂]	16.2	29.1	42.9	54.1	323
25	[RuCl ₂ (PCH ₂ py) ₂]	23.3	31.3	45.2	53.9	467
26	[RuCl ₂ (PCH ₂ CH ₂ py) ₂]	51.5	59.0	67.3	73.1	1030

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona, $1.50 \cdot 10^{-2}$ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ([Ru]= 1.12 mM). Substrat/catalitzador= 2000; 1.2 mmol NaOH ([NaOH]= 90 mM); temperatura de reflux. ^bFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

Els resultats de la Taula 6.1 no mostren una diferència significativa entre la velocitat de la reacció (expressada com a TOF) catalitzada pels complexos de lligands aminofosfina i els d'iminofosfines, ja sigui en complexos amb lligand ciclopentadienil i un o dos lligands *P*-, *N*-donadors o en els octaèdrics amb dos lligands d'aquest tipus. Aquest resultat suggereix un mecanisme de reacció similar, que no podria ser el d'esfera externa representat en l'esquema 6.4, ja que aquest només podria ser operatiu en els complexos de l'aminofosfina Pan, PanNMe i Pnaph, que disposen de protons àcids en l'àtom de nitrogen coordinat al metall. Donat que el mecanisme d'esfera externa comporta una transferència concertada d'hidrur-protó i per tant és necessària la desprotonació de l'amina per formar un lligand amidur, s'ha assajat aïllar aquest complex intermedi en un dels casos, tal com es descriu a l'apartat de discussió de síntesi de complexos. Per això s'ha fet reaccionar el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ amb $^t\text{BuOK}$ (no s'usa isopropòxid per a evitar la formació de l'hidrur), Esquema 6.6, a fi d'utilitzar-lo com a catalitzador (entrada 2).



Esquema 6.6

Quan s'utilitza aquest producte com a catalitzador (entrada 2) s'obté una conversió del 47% a les 6 hores i un TOF inicial de 390 h^{-1} , que són resultats lleugerament millors que els obtinguts pel complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, a l'entrada 1, però dins dels valors obtinguts amb altres catalitzadors assajats en aquest treball. També es van estudiar complexos on un o tots dos hidrògens de l'amina del lligand estan substituïts per un grup metil, en els lligands derivats de la difenilfosfinoanilina. La comparació dels resultats amb les complexos dels lligands Pan, PanNMe i PanNMe₂ (entrades 1, 5, 6 i 7) revelen TOFs similars entre 250 i 380 h^{-1} . Aquests resultats reforcen la suposició d'un mecanisme únic per a aquests complexos, ja que no tan sols no s'observa una major velocitat pels complexos que poden formar un grup amidur, sinó que és el lligand PanNMe₂ el que mostra la velocitat de reacció

més elevada. De fet, la millora és més marcada quan en el complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ es substitueix el contraió clorur per un de menys coordinant, com l'hexafluorofosfat. En aquest cas (entrada 3), al TOF la conversió és millor que la del complex precursor catiònic o la del complex neutre amb un lligand amidur, abans esmentat. També l'activitat del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ millora i dobla amb escreix el TOF quan substituïm la PPh_3 per un lligand Pan actuant com monodentat $\kappa^1\text{P}$ (entrada 4). No obstant, en els lligands amb un esquelet naftílic sí s'observa una molt més elevada activitat catalítica en el complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ que en el complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PnaphMe}_2)]$ (entrades 8 i 9). Cal fer notar que els lligands derivats fosfinoanilina (Pan, PanNMe, PanNMe₂) formen anells quelats de cinc baules mentre que els lligands amb esquelet naftílic formen anells quelat de sis baules. De fet, el millor resultat de conversió (77.8% en 6 hores) per tots el complexos assajats s'obté amb el complex catiònic $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

S'han assajat també els complexos d'estructura octaèdrica amb dos lligands *P*-, *N*- donadors i dos lligands cloro. Els valors de TOF obtinguts són similars entre si i, en termes generals, una mica superiors als obtinguts amb els complexos descrits anteriorment en aquest capítol amb el lligand ciclopentadienil. De nou, la sèrie de complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$ amb lligands derivats de la Pan (Pan, PanNMe i PanNMe₂) mostra un augment de l'activitat catalítica amb la substitució de grups metil per hidrògens en el grup amina coordinat (entrades 20, 21, 22 i 23). La comparació dels dos lligands amb un fragment donador dimetilamino (PanNMe₂ i PnaphMe₂) mostra un millor activat pel lligand que forma el quelat de sis baules, encara que la diferència no és molt significativa (*ca.* 20% superior). La Figura 6.4 presenta d'una manera visual una comparació dels TOFs, obtinguts durant la primera hora de reacció, per a tots els complexos amb lligands aminofosfina.

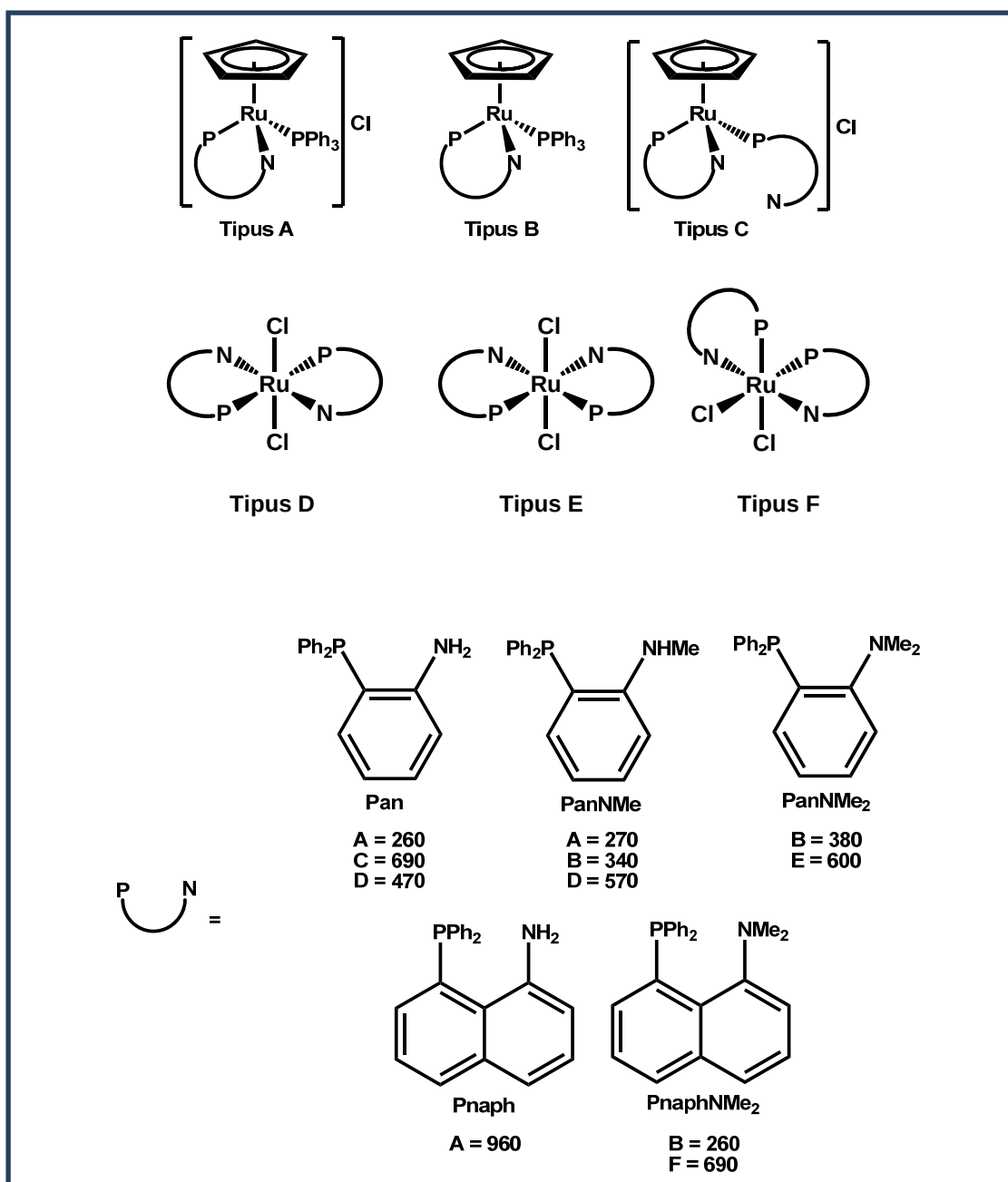


Figura 6.4. TOF inicial (h^{-1}) durant la primera hora de reacció pels complexos amb lligands aminofosfina.

Un resum visual dels TOFs obtinguts amb els lligands iminofosfina i relacionats es troba representat més endavant en la Figura 6.5.

Pel que fa al complexos que contenen un lligand ciclopentadienil, cal esmentar que, com en el cas dels complexos de la sèrie Pan abans descrits, tampoc el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (PNHpy = *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina), que conté un protó àcid en posició β respecte a l'àtom donador, mostra un comportament significativament diferent de la resta (entrada 10). De fet, aquest complex presenta un

dels valors TOF més baixos de tots els complexos assajats. És conegut que en condicions bàsiques, com les emprades en aquesta reacció de transferència d'hidrogen, els complexos del lligand PNHpy poden desprotonar-se per donar complexos amb el lligand aniònic (PNpy)⁻, que continua actuant com a bidentat piridina-fosfina.²³ En tot cas, la presència d'aquest hidrogen en el lligand PNHpy sembla tenir un efecte negatiu sobre l'activitat catalítica, ja que la substitució d'hidrogen àcid per un grup metil en el compost catiònic homòleg [Ru(cp)(PNHpy)(PPh₃)]Cl (entrada 12), produeix un marcat augment de l'activitat catalítica. Per altra banda, encara que és molt menys àcid que el del lligand PNHpy, el carboni benzílic del lligand PCH₂py, que ocupa la mateixa posició relativa que el fragment NH abans esmentat, pot ser desprotonat en condicions suficientment bàsiques.²⁴ En les condicions de basicitat del medi reactiu, però, no és probable que la desprotonació del carboni benzílic estigui involucrada en la transferència d'hidrogen catalitzada per aquest complex. En tot cas, l'activitat dels complexos neutres i catiònics d'aquest lligand, [RuCl(cp)(PCH₂py)] i [Ru(cp)(PCH₂py)(PPh₃)]Cl respectivament, no difereix excessivament de la majoria de complexos iminofosfina (entrades 16 i 17).

El cas del lligand PCH₂CH₂py és especial perquè no forma un complex catiònic sinó que es comporta com una fosfina monodentada κ^1P quan hi ha trifenilfosfina coordinada i com a lligand quelat quan no hi ha trifenilfosfina. Els dos complexos són neutres, i donen resultats similars amb TOFs en l'interval de 400 i 500 h⁻¹ (entrades 18 i 19).

Per últim, el lligand Pqn presenta l'activitat catalítica més baixa de la taula (entrada 14), amb una conversió a les 6 hores de 37% i un TOF inicial de 220 h⁻¹. Una possible justificació podria ser la rigidesa de l'anell quelat de cinc baules suportat per un esquelet quinolina.

Per alguns dels lligands tipus iminofosfina (Pqn, PCH₂py i PCH₂CH₂py) s'ha pogut sintetitzar el complex octaèdric amb dos lligands clorur i dos lligands *P*-, *N*- donadors (entrades 24, 25 i 26). Tots aquests complexos presenten configuracions geomètriques on els fòsfors i nitrògens estan en disposició *cis* entre ells, cosa que no ens permet diferenciar ni comentar al respecte. Els complexos dels primers dos lligands donen resultats no destacables respecte de la resta de complexos, però el complex [RuCl₂(PCH₂CH₂py)₂] és el que dóna un TOF inicial més alt (1030 h⁻¹) i la segona

conversió a 6 hores més alta (73%) de tots els assajats. Aquestes dades tornen a confirmar que entre els complexos de lligands que formen anells quelats de sis baules es troben els millors catalitzadors per a la reacció de transferència d'hidrogen de la sèrie de complexos preparats en aquest treball.

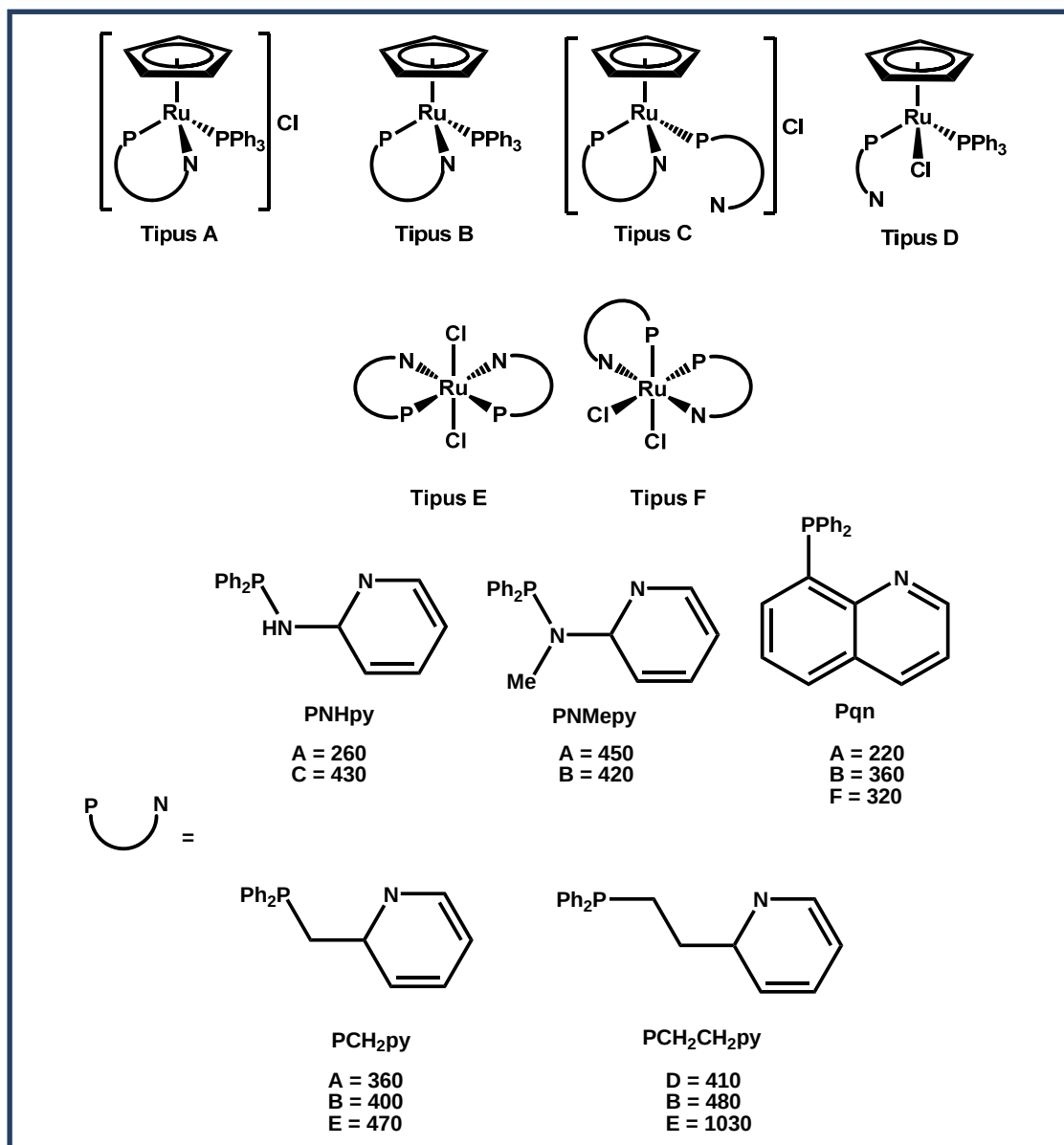
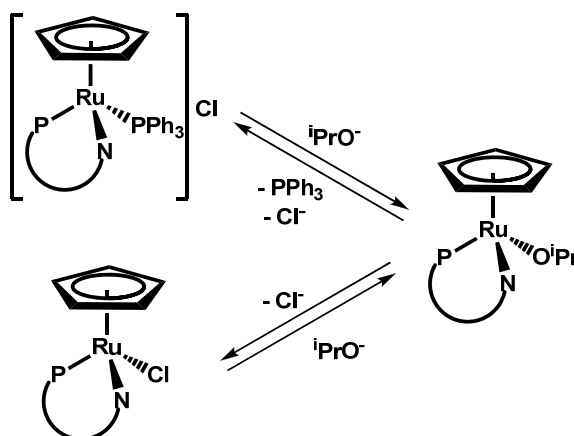


Figura 6.5. TOF inicial (h^{-1}) durant la primera hora de reacció pels complexos amb lligands iminofosfina.

Finalment, pel que fa als complexos amb el lligand ciclopentadienil, cal comentar una possible correlació entre l'activitat catalítica i la natura neutre o catiònica dels complexos. En principi, la coordinació d'un grup isopropanolat podria estar

diferentment afavorida, depenent de si l'alcoholat ha de substituir un lligand cloro o un lligand trifenilfosfina. El procediment emprat en les reaccions comporta en tots els casos una pre-activació del catalitzador, deixant-lo refluïr 2 minuts amb la base abans d'afegir el substrat, que és el punt que es pren com a inici de la reacció (temps igual a 0). Això no exclou, però, que l'equilibri previ que s'estableix entre el pre-catalitzador i l'espècie activa estigui més o menys desplaçat, depenent del lligand que ha de substituir el lligand alcoholat, Cl^- o PPh_3 , Esquema 6.7, i per tant que això afecti a la concentració de l'espècie catalíticament activa durant la reacció.



Esquema 6.7

En les situacions en les que es poden comparar els resultats entre els complexos catiònics i neutres del mateix lligand, és a dir, amb els lligands PanNMe, PNMepy, Pqn i PCH₂py, en els que s'han pogut aïllar els complexos neutre i catiònic, es mostra una activitat lleugerament millor en el cas dels complexos neutres (comparar entrades 5-6, 12-13, 14-15 i 16-17). Si s'accepta que l'intermedi catalític és el mateix tan per l'espècie neutre com per la catiònica, d'acord amb l'Esquema 6.7, es podria suposar que la substitució d'un lligand cloro per un isopropoxo és més fàcil que la substitució d'un lligand PPh₃.

6.2.2. Optimització de les condicions de reacció

6.2.2.1. Selecció de catalitzador més actiu

Una vegada que s'ha realitzat un *screening* inicial dels catalitzadors per a la reacció s'hauria de seleccionar el complex que dóna millors resultats. A la vista dels

resultats de la Taula 6.1 es pot observar que hi ha com a mínim un parell de candidats amb resultats semblants, el del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Panph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (entrada 8) i el del $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$ (entrada 26); el primer produeix la conversió més elevada a les 6 hores de reacció (78%) i el segon mostra la velocitat inicial més alta (1030 h^{-1}). Juntament amb aquests dos complexos, es va decidir assajar quatre complexos més amb resultats remarcables: el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pan})_2]$ i els complexos octaèdrics formats per lligands aminofosfina $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PanNMe}$, PanNMe_2 , PnaphNMe_2), entrades 4, 21, 22 i 23.

Per determinar quin dels candidats anteriors és més efectiu a concentracions baixes de catalitzador, es varen realitzar una sèrie d'experiments amb 0.085 mmol de catalitzador, que correspon a una relació molar substrat/catalitzador de 3500, deixant la resta de condicions experimentals iguals als de l'apartat anterior. D'aquesta forma, a més d'avaluar el comportament del catalitzador en concentracions inferiors, també es va realitzar el seguiment de la reacció fins a completar-la. A la Taula 6.2 es poden veure els resultats del seguiment.

Taula 6.2. Resultats del seguiment complet pels complexos de Ru més actius. ^a

#	COMPLEXOS	Conversió (%) en el temps (h)							TOF ^b
		1	2	4	6	24	29	48	
1	$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})_2]\text{Cl}$	23.6	36.2	51.8	61.9	89.0	92.9	98.0	827
2	$[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	34.5	50.1	66.2	74.2	85.7	87.2	91.3	1208
3	$[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$	18.3	30.7	45.4	53.3	81.0	83.3	90.5	640
4	$\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2$	19.2	30.8	46.5	56.7	84.0	86.5	93.0	672
5	$\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2$	21.0	31.3	44.3	53.6	77.9	80.4	84.0	734
6	$\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2$	22.4	34.8	49.7	57.8	82.3	84.6	89.6	785

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona, $8.50 \cdot 10^{-3}$ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ($[\text{Ru}] = 0.63 \text{ mM}$). Substrat/catalitzador = 3500; 1.2 mmol NaOH ($[\text{NaOH}] = 90 \text{ mM}$); temperatura de reflux. ^bFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

La informació que es pot extreure de la Taula 6.2 és que els millors catalitzadors són els del complex catiònic amb lligand ciclopentadienil format pel lligand *P*-, *N*-donador Pnaph (entrada 2), perquè tot i no ser es el primer en completar la reacció, sí que és el que mostra una major velocitat inicial (1200 h^{-1}). D'altra banda, el catalitzador $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})_2]\text{Cl}$ (entrada 1) és el que assoleix una conversió completa en

el menor temps (conversió de 98% a les 48 h). A la Figura 6.6 es mostra l'avanç de la reacció en el temps de manera gràfica. S'observa com el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ mostra una major velocitat fins a una conversió d'aproximadament un 75%.

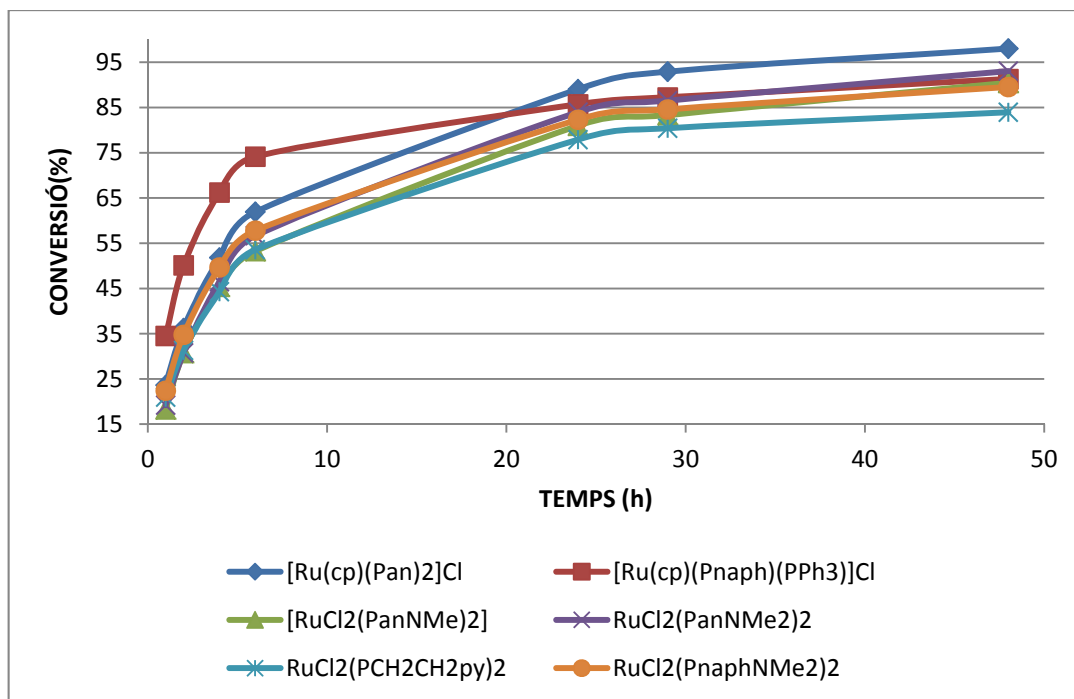


Figura 6.6. Conversió (%) vs. temps (h) per als catalitzadors de ruteni més actius. Les condicions de reacció són les de la Taula 6.2.

A la gràfica 6 es pot observar que, en general, les reaccions avancen molt lentament a conversions elevades (> 75% aproximadament). Això pot ser degut en part a la disminució de la concentració de substrat i a l'augment de la concentració de l'acetona, si es dóna per suposat que la reacció té un ordre de reacció positiu respecte al substrat i negatiu respecte a l'acetona formada, però aquest comportament podria també estar afectat per una desactivació del catalitzador. Per comprovar aquesta darrera suposició, es va procedir a afegir més substrat (30 mmol) i alcohol (66 mmol), després de 24 hores de reacció. Els resultats es troben recollits a la Taula 6.3, on s'observa només una petita disminució de la conversió en la segona reacció assajada in situ amb cada catalitzador. Donat que en la segona reacció es produeix inevitablement una disminució de la concentració tant de substrat com de catalitzador, a causa del volum afegit d'acetofenona i isopropanol, és raonable suposar que la desactivació dels catalitzadors no és en cap cas significativa.

Taula 6.3. Evidència de l'activitat catalítica i estabilitat dels complexos al llarg del temps.^a

COMPLEXOS	24h ^b	48h ^c
[Ru(cp)(Pan) ₂]Cl	88,9	78,3
[Ru(cp)(Pnaph)(PPh ₃)]Cl	85,8	76,5
RuCl ₂ (PanNMe ₂) ₂	84,0	70,1

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona, $8.50 \cdot 10^{-3}$ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ([Ru]= 0.63 mM). Substrat/catalitzador= 3500; 1.2 mmol NaOH ([NaOH]= 90 mM); temperatura de reflux. ^bConversió després de 24 hores. ^cConversió a les 48 hores després d'afegir 30 mmol de substrat i 66 mmol d'isopropanol un cop assolides les 24 hores.

Combinant els resultats de la Taula 6.1 i 6.2 es pot observar que els valors de TOF assolits no varien de manera significativa, malgrat que la concentració de catalitzador es redueix quasi a la meitat (de 1,12 mM a 0.63 mM). Sembla possible, per tant, disminuir encara més la concentració de catalitzador. La Taula 6.4 mostra els resultats obtinguts amb el complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh₃)]Cl a tres diferents concentracions de catalitzador.

Taula 6.4. Comparativa d'activitats del complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh₃)]Cl en diferents concentracions ^a

[Ru] · 10 ⁻³ mM	Conversió (%) en el temps (h)							TOF ^c
	1	2	4	6	24	29	48	
15.0	48.5	63.8	74.4	77.9	86.1	88.3	92.2	969
8.5	34.5	50.1	66.2	74.2	85.7	87.2	91.3	1208
1.3	24.6	38.5	55.8	65.5	85.3	87.1	91.1	5663

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona en 10 ml d'isopropanol; 1.2 mmol NaOH ([NaOH]= 90 mM); temperatura de reflux. ^bConcentracions de catalitzador. ^cFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

A la Figura 6.7 es pot seguir de manera gràfica l'evolució de la reacció amb el complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh₃)]Cl de forma que es pot apreciar que la velocitat de conversió del substrat, en funció de la concentració del catalitzador, només disminueix lleugerament en les primeres etapes de la reacció.

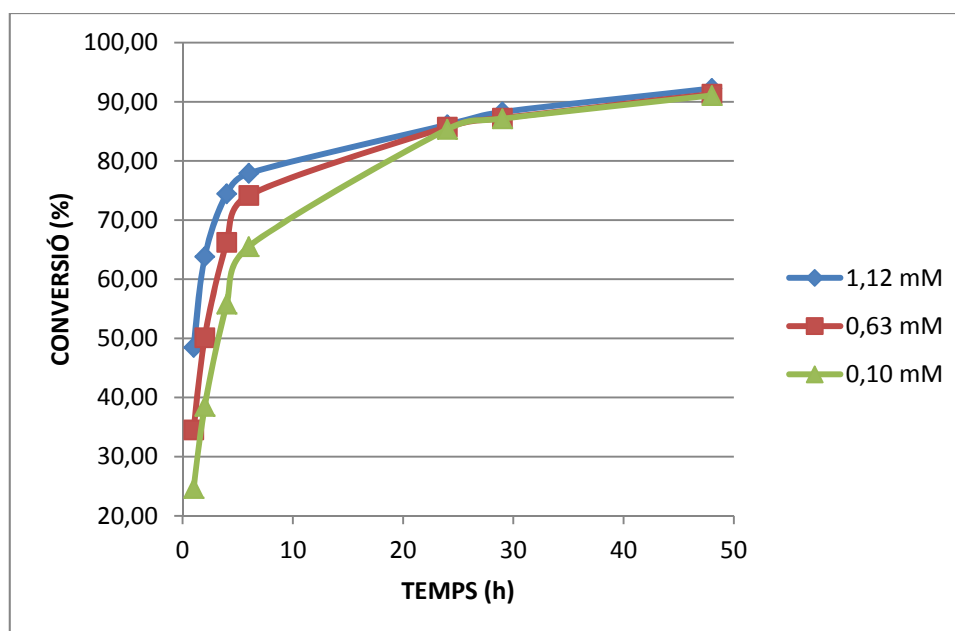


Figura 6.7. Conversió (%) vs. temps (h) per $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ a diferents concentracions. Les condicions de reacció són les de la Taula 6.3.

És destacable que a una concentració $1,3 \cdot 10^{-3}$ mM, que suposa una relació molar substrat/catalitzador de 23000 s'assoleixen amb aquest catalitzador un TOF en la primera hora de 5600 h^{-1} .

6.2.2.2. Efecte de la concentració de base

S'ha realitzat un estudi sobre el tipus i concentració de la base més adient per a aquesta reacció. Seguint l'exemple d'algunes publicacions, es va escollir el NaOH com a base pels assajos en la primera fase de l'estudi i s'analitza a continuació l'efecte d'altres bases com el $t\text{BuOK}$ i la NEt_3 sobre l'evolució de la reacció.

La trietilamina és una base orgànica amb grups voluminosos que va donar conversions nul·les en tots els casos provats, fins i tot amb els catalitzadors més actius. D'altra banda, quan es fa servir $t\text{BuOK}$ el catalitzadors esdevenen actius, però tant les conversions assolides, com els TOFs són inferiors als obtinguts amb NaOH. Els resultats d'aquests experiments es troben recollits a les Taules 6.5 i 6.6.

Taula 6.5. Comparativa del ^tBuOK i el NaOH com a co-catalitzadors amb complexos amb lligands ciclopentadienil fets servir com a catalitzadors^a

Complexos	NaOH ^b	^t BuOK ^b
[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	23(258)	22(242)
[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	38(450)	38(444)
[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	23(266)	21(246)
[Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl	40(454)	20(234)
[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	18(222)	18(216)
[RuCl(cp)(PNMepy)]	32(418)	23(288)
[RuCl(cp)(Pqn)]	32(362)	30(324)

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona, $1.50 \cdot 10^{-2}$ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ([Ru]= 1.12 mM), 1.2 mmol de base. Substrat/catalitzador= 2000. Temperatura de reflux. ^bConversió a les 2 hores i en parèntesi s'indica la freqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

Taula 6.6. Comparativa del ^tBuOK i el NaOH com a co-catalitzadors amb complexos octaèdrics fets servir com a catalitzadors^a

		Conversió (%) en el temps (h)				
Complexos	Condicions	1	2	4	6	TOF
[RuCl ₂ (Pan) ₂]	A (^t BuOK)	18.4	26.3	32.9	38.3	368
	B (^t BuOK)	3.9	9.2	16.1	23.3	78
	C (NaOH)	23.5	31.7	45.1	54.1	471
[RuCl ₂ (PanNMe) ₂]	A (^t BuOK)	35.8	48.3	57.1	61.0	716
	B (^t BuOK)	6.2	12.7	22.7	31.2	125
	C (NaOH)	28.7	42.7	56.3	64.9	574
[RuCl ₂ (PanNMe ₂) ₂]	A (^t BuOK)	14.1	20.4	27.3	33.2	282
	B (^t BuOK)	7.3	12.9	20.9	29.1	145
	C (NaOH)	29.8	43.7	61.6	70.3	596
[RuCl ₂ (PCH ₂ py) ₂]	A (^t BuOK)	13.9	19.4	26.0	29.3	278
	B (^t BuOK)	4.4	8.6	16.1	22.1	89
	C (NaOH)	23.3	31.3	45.2	53.9	467
[RuCl ₂ (PCH ₂ CH ₂ py) ₂]	A (^t BuOK)	11.9	17.4	22.1	25.0	238
	B (^t BuOK)	29.3	35.3	44.8	51.6	585
	C (NaOH)	51.5	59.0	67.3	73.1	1030

^aCondicions de reacció: **[A]**: 50 mmol d'acetofenona; 5 ml de ⁱPrOH; 0.025 mmol de Ru; 2 mmol de ^tBuOK; V=10.8 ml; [Ru]= 2,3 mM; **[B]**: 20 mmol d'acetofenona; 10 ml de ⁱPrOH; 0.010 mmol de Ru; 0,8 mmol de ^tBuOK; V= 12.3 ml; [Ru]= 0,8 mM; **[C]**: 30 mmol d'acetofenona; 10 ml de ⁱPrOH; 0.015 mmol de Ru; 1,2 mmol de NaOH; V= 13.4 ml; [Ru]= 1,2 mM. ^bFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora). En tots els casos la relació substrat: catalitzador: base és de 2000:1:80.

Les dades de la Taula 6.5 i 6.6, pels complexos amb lligand ciclopentadienil i pels complexos octaèdrics amb dos lligands heterobidentats respectivament, evidencien una millora més o menys significativa sempre que es fa servir NaOH en comptes de ^tBuOK com a co-catalitzador.

En un segon estudi sobre aquest aspecte de la reacció, s'ha avaluat l'efecte de la concentració de la base. A la Taula 6.7 es presenten els resultats obtinguts dels assajos amb el complex [RuCl₂(Pqn)₂], un complex d'activitat moderada-baixa dintre del conjunt de catalitzadors assajats en aquest treball, en presència de diferents concentracions de NaOH.

Taula 6.7. Activitat del complex [RuCl₂(Pqn)₂] amb diferents concentracions de NaOH ^a

[base] mM ^b	Conversió (%) en el temps (h)					TOF ^c
	1	2	4	6	24	
22	4.3	8.6	16.3	21.0	45.0	85
45	15.0	21.7	32.6	38.8	68.7	299
90	16.2	29.1	42.9	54.1	77.9	323
180	38.5	49.0	65.1	71.5	82.2	770
360	49.5	63.7	76.4	81.1	87.7	989

^aCondicions de reacció: 30 mmol d'acetofenona, 15.0·10⁻³ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ([Ru]= 1.12 mM). Substrat/catalitzador= 2000; temperatura de reflux.

^bConcentració de NaOH mM. ^cFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

Com es pot observar a l'anterior taula, la concentració de base en solució catalítica té un efecte fonamental en l'evolució de la reacció. El TOF inicial del catalitzador augmenta amb la concentració de base. En particular, quan es passa de [NaOH]= 90 mM a 180 mM, el TOF es dobla, però un augment addicional de base, fins a 360 mM, té un efecte molt menor. De fet, quan la concentració de base és 360 mM, l'activitat inicial i les conversions finals són molt similars a les obtingudes amb el complex més actiu ([Ru(cp)(Pnaph)(PPh₃)]Cl) amb una concentració de base de 90 mM. Aquests resultats indiquen que amb molta seguretat la velocitat de la reacció està afectada per la concentració d'anió isopropòxid a la dissolució catalítica, que determina la concentració de l'espècie catalíticament activa, tal com s'ha discutit prèviament.

6.2.2.3. Aplicació de la reacció a altres substrats

S'ha investigat la reducció d'altres cetones per a estudiar la influència dels substrats en la velocitat de la reacció. Per a aquest estudi s'ha emprat el catalitzador $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Els resultats es troben recollits a la Taula 6.8.

Taula 6.8. Reducció mitjançant transferència d'hidrogen de diverses cetones amb el catalitzador $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.^a

SUBSTRAT	Conversió (%) en el temps (h)					TOF ^b
	1	2	4	6	24	
acetofenona	34.5	50.1	66.2	74.2	85.7	1208
benzofenona	48.4	60.3	71.2	76.8	84.4	1694
ciclohexanona	60.7	78.9	92.3	98.5	99.8	2125
butanona	18.6	29.1	36.7	37.9	56.0	656

^aCondicions de reacció: 30 mmol de substrat, $8.50 \cdot 10^{-3}$ mmol de complex de Ru en 10 ml d'isopropanol ($[\text{Ru}] = 0.63 \text{ mM}$). Substrat/catalitzador = 3500; 1.2 mmol NaOH ($[\text{NaOH}] = 90 \text{ mM}$); temperatura de reflux. ^bFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmol de substrat/mmol de catalitzador·hora).

Els resultats de la Taula 6.8 mostren una menor conversió per la butanona que amb la resta de substrats. És raonable suposar que, en la cetona alifàtica lineal, el carboni carbonílic és més electròfil que en el cas de les cetones aromàtiques i, per tant, podria reaccionar més ràpidament amb l'hidrur de ruteni contràriament als resultats observats. No és fàcil d'explicar la significativa major conversió obtinguda amb la ciclohexanona respecte de les cetones aromàtiques i la butanona. En tot cas, aquest ordre de reactivitat dels substrats esmentats és força comú amb altres catalitzadors assajats per aquesta reacció.^{16,17,18}

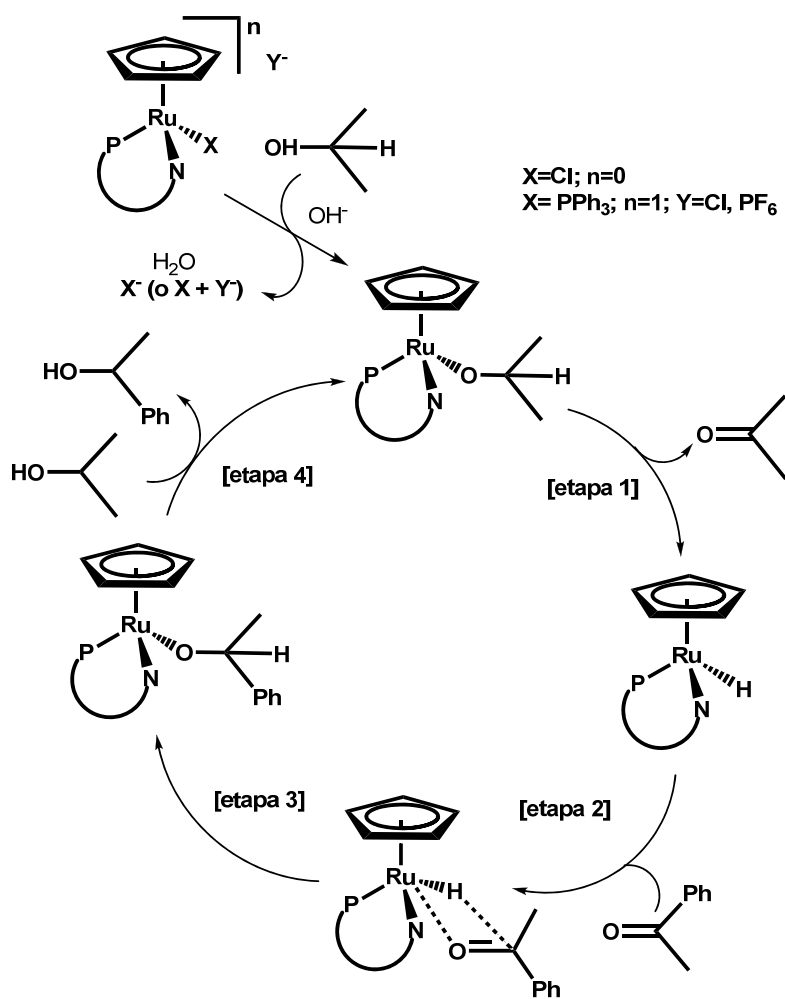
6.2.3. Discussió del mecanisme

A la vista dels resultats anteriors, i en particular de la similitud de les velocitats de reacció observades, es podria proposar per a tots els compostos un mecanisme clàssic de transferència d'hidrur, com el que es mostra a l'Esquema 6.8, que és una adaptació del mecanisme general descrit a la introducció pels complexos amb lligand ciclopentadienil i lligand *P-N*-donador. Aquesta proposta es basa en el fet de que la

major part de lligands no poden participar en un mecanisme de transferència simultània protò-hidrur (el mecanisme d'esfera externa), i els que ho poden fer no mostren uns resultats molt diferents de la resta. Si bé és cert que no es pot descartar una coincidència accidental en les velocitat de reacció a partir de mecanismes diferents, l'amplíssima variació de velocitats de reacció (TOF) descrita a la literatura per a aquesta reacció fa aquesta coincidència molt improbable.

La reacció catalítica proposada només té en compte els complexos amb lligand ciclopentadienil, Esquema 6.8, perquè en el cas dels complexos octaèdrics es poden formar dos vacants de coordinació, que de vegades inclús poden estar en posició trans, i amb la informació de la que es disposa és difícil parlar d'un mecanisme adequat.

Pels complexos catiónics o neutres amb el lligand ciclopentadienil el procés començaria amb una activació prèvia del catalitzador que requereix de la formació de l'isopròxid, que ha de substituir una PPh_3 en els compostos catiónics o un lligand cloro en els complexos neutres. El complex evoluciona mitjançant una reacció de β -eliminació, en la que es forma acetona i l'hidrur metàl·lic (etapa 1). L'hidrur reacciona en una inserció 1,2 amb l'enllaç $\text{C}=\text{O}$ de la acetofenona (etapa 2). No queda clar si aquest procés va precedit o no de la coordinació del carbonil cetònic al metall. En principi, aquesta coordinació (σ a través de l'O, o π a través del doble enllaç) afavoriria la migració de l'hidrur al carboni electrofílic de la cetona, però aquesta etapa requeriria la dissociació d'un àtom donador del quelat en un compost de 18 e^- , que és molt poc favorable, o la formació d'un complex η^3 -ciclopentadiè (formant un lligand tipus al·lil), mitjançant un lleuger desplaçament (*slippage*) de l'anell η^5 , essent aquesta reacció coneguda,²⁵ però poc freqüent per un lligand ciclopentadienil. Malgrat aquestes alternatives, no es pot excloure una reacció bimolecular, sense coordinació prèvia del substrat (etapa 3), on el nitrogen del lligand podria jugar un paper en l'orientació del substrat per a la inserció d'aquest hidrur. El nou alcoholat coordinat, format després de la inserció, es protona amb isopropanol, en un procés controlat per l'elevada concentració de l'alcohol, que actua alhora de dissolvent, per regenerar l'espècie inicial del cicle (etapa 4).



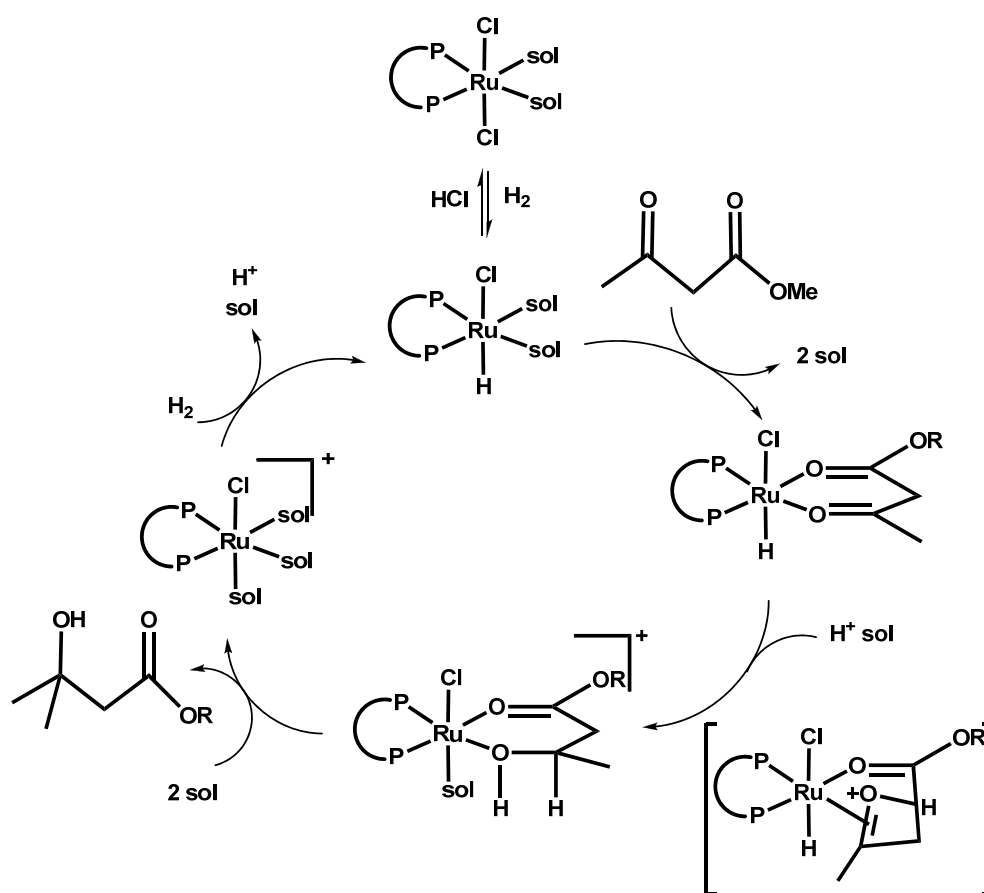
Esquema 6.8

6.3. Introducció d'hidrogenació catalítica

Si es disposa del catalitzador adient, la hidrogenació és el procediment d'elecció per a la reducció a gran escala de cetones o aldehids a alcohols. El preu de l'hidrogen és considerablement més baix que el de qualsevol reactiu alternatiu i l'economia atòmica de la reacció és complerta, la qual cosa suposa un estalvi considerable en termes de separació i purificació del producte de la reacció i també en la gestió dels residus.

La reacció d'hidrogenació de carbonils ha estat àmpliament investigada,²⁶ fins i tot en absència de catalitzador, però en condicions d'altres pressions i temperatura.²⁷ Els primers catalitzadors homogenis emprats varen ser complexos de Rh i Ru. Aquests requerien, en general, pressions d'H₂ moderades o altes i quasi invariablement superiors a les emprades en la hidrogenació d'alquens. La presència d'un grup moderadament donador auxiliar, com un altre grup carbonílic (cetona o ester), alcohol, sulfòxid, etc., pròxim al C=O que s'ha d'hidrogenar, facilita la hidrogenació del grup carbonil, ja que estabilitza la coordinació del doble enllaç carbonílic al metall, mitjançant la formació d'un quelat. El doble enllaç carbonílic d'un aldehyd o cetona és un lligand π feble, ja que la coordinació σ -O del grup carbonil és més favorable. Tot i que no hi ha proves concloents al respecte, es suposa que en aquests sistemes catalítics la migració de l'hidrur del metall a l'àtom de carboni carbonílic requereix la coordinació π del doble enllaç carbonílic. Per aquest motiu, s'accepta que l'efecte co-catalític dels àcids minerals, molt sovint utilitzats en aquestes reaccions, és degut a la protonació de l'oxigen, que evita la formació de l'enllaç σ -O amb el metall. L'Esquema 6.9 mostra un cicle d'hidrogenació d'un cetoester, catalitzat per un complex [RuCl₂(difosfina)], que il·lustra els conceptes abans esmentats per a aquesta reacció.

És interessant destacar que la formació del quelat té una marcada influència en la estereoselectivitat de la reacció quan s'utilitza un catalitzador homoquiral, ja que ajuda a disminuir els graus de llibertat conformacionals de l'espècie. L'evidència de que l'activitat i l'estereoselectivitat de la reacció disminueixen substancialment quan el grup coordinant auxiliar ocupa una posició inapropiada per formar un quelat ha de considerar-se una evidència sòlida de la formació d'intermedis quelats en aquestes reaccions.



Esquema 6.9

Inicialment, per a aquesta reacció s'utilitzaren catalitzadors de Rh similars als emprats en la hidrogenació d'alquens, però en els darrers anys els millors resultats s'han obtingut amb catalitzadors de Ru i, particularment, el catalitzador quiral Ru-BINAP (BINAP: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil) desenvolupat per Noyori.^{26b,c} El Ru(II) és un ió més dur que el Rh(I) i, per tant, cal suposar que formarà enllaços més estables amb els àtoms d'oxigen, que són els donadors auxiliars més habituals en els substrats. En resum, fins a la meitat de la dècada dels 90 era possible hidrogenar cetones o aldehids funcionalitzats, en molts casos amb bones i fins i tot excel·lents estereoselectivitats dels alcohols secundaris obtinguts, però la reacció era inaplicable a carbonils sense funcionalització "quelatant" (per exemple, l'acetona no s'hidrogena apreciablement amb aquests catalitzadors) i el carbonils amb aquesta funcionalització tampoc es podien hidrogenar en presència d'alquens, ja que, inevitablement, la major facilitat dels alquens per coordinar-se com a lligand π al metall respecte als carbonils afavoreix la hidrogenació dels alquens abans que la dels carbonils.²⁸ En altres paraules,

la hidrogenació de cetones no és quimiosselectiva davant d'alquens amb els catalitzadors $[\text{RuCl}_2(\text{difosfina})]$ ni tampoc amb els catalitzadors de Rh o Ir relacionats amb aquests. En aquest context, el descobriment dels catalitzadors quimiosselectius per a la hidrogenació de cetones, en presència de dobles enllaços $\text{C}=\text{C}$, i de la seva variant quiral, ambdós desenvolupats per Noyori i col·laboradors, compostos **1** i **2** respectivament a la Figura 6.8,²⁸ va suposar una revolució en aquesta àrea de la catàlisi.

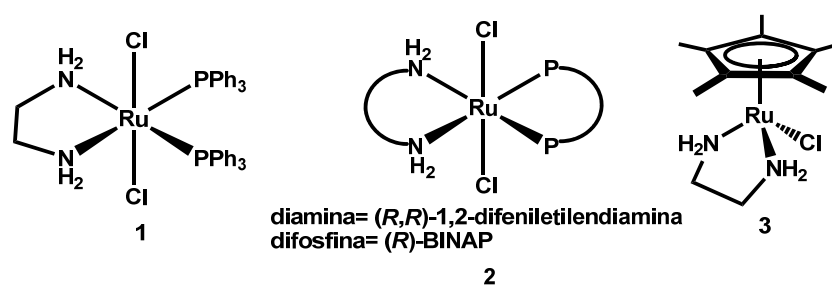
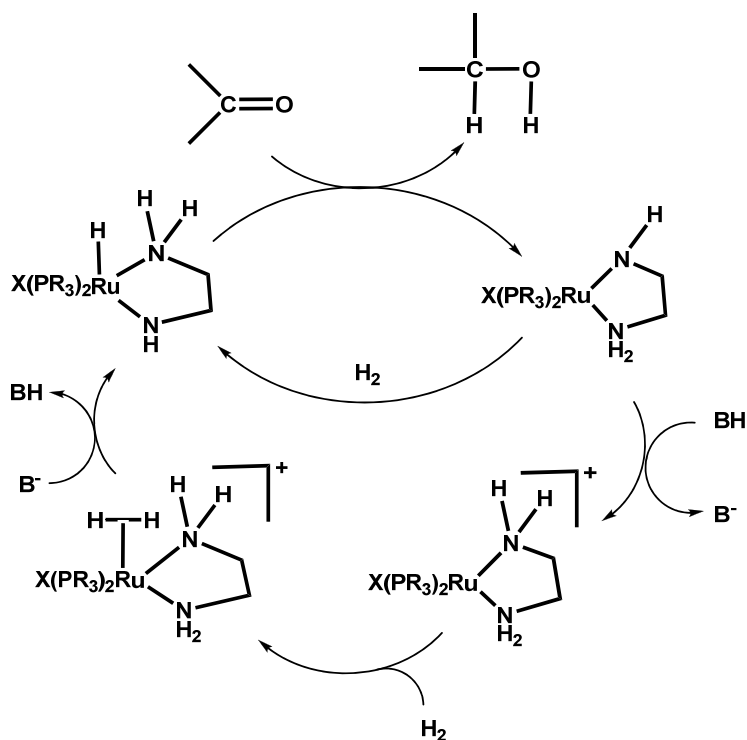


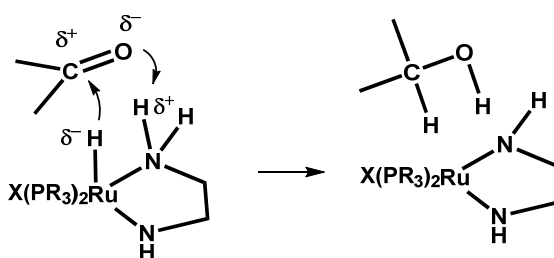
Figura 6.8. Catalitzadors per a la hidrogenació d'aldehids i cetones no funcionalitzades.

El catalitzador **1** de la Figura 6.9, en presència de quantitats catalítiques de base (NaOH o $t\text{BuOK}$) i en un alcohol com a dissolvent, hidrogena ràpidament, a pressions moderades d'hidrogen, tot tipus de d'aldehids i cetones, essent completament inactiu amb alquens. El catalitzador **2** és una modificació quiral de l'anterior que aporta estereoselectivitat a la hidrogenació de cetones, a banda de la quimiosselectivitat esmentada. S'han desenvolupat altres catalitzadors inspirats en aquests primers descrits per Noyori a la dècada dels 90. El complex **3**, degut a Ikaraya²⁹ i la seva versió quiral desenvolupada per Anderson *et al.*³⁰ són dos exemples d'aquesta família de catalitzadors, que comparteixen la presència d'un grup amina primària unit al metall. El mecanisme proposat per aquests catalitzadors es mostra a l'Esquema 6.10.



Esquema 6.10

Com es pot observar, el procés de transferència d'hidrur al carbonil té lloc simultàniament al d'un protó de l'amina, a través del que en el capítol anterior s'ha anomenat mecanisme d'esfera externa. Aquesta addició polar, que es pot visualitzar com una reacció que involucra sis centres, esquema 6.11, està afavorida pel caràcter polar de l'enllaç d'un carbonil, però no ho està per un altre, a causa de la seva manca de polaritat. Aquest és l'origen de la quimioselectivitat d'aquests catalitzadors.

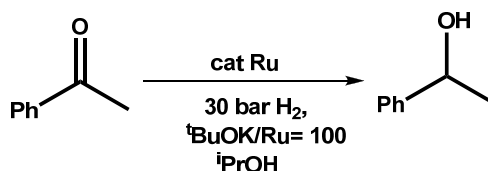


Esquema 6.11

Existeixen diverses propostes per explicar l'activació de dihidrogen en aquests catalitzadors; a l'esquema 6.10 es representen dues possibilitats, l'addició directa o una seqüencial. Estudis recents semblen recolzar aquesta segona, en la que, a més, el solvent (un alcohol) hi estaria involucrat.³⁰

6.4. Resultats d'hidrogenació catalítica

S'han assajat els complexos sintetitzats en el present treball en experiments d'hidrogenació catalítica de l'acetofenona, amb $t\text{BuOK}$ com a co-catalitzador i $i\text{PrOH}$ com a dissolvent. S'han escollit unes condicions de reacció estàndard en aquest tipus d'estudi, Esquema 6.12.^{31,32}



Esquema 6.12

Els primers resultats d'aquest estudi, Taula 6.9, mostren conversions baixes i no molts diferents d'un catalitzador a l'altre pels complexos amb un lligand ciclopentadienil i un lligand *P*-, *N*-donadors. De fet, tots els catalitzadors es mostren menys eficients en aquesta reacció que en la de transfèrència d'hidrogen. Aquesta situació és similar a la descrita pel catalitzador Ru/amino-amidotosilat per a la transfèrència d'hidrogen, que és un pobre catalitzador d'hidrogenació de cetones.

Taula 6.9. Resultats de la hidrogenació de l'acetofenona catalitzada pels complexos de Ru.^a

#	Complex	Conv. (%) ^b	TOF ^c
1	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	9.0	54
2	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	11.9	134
3	[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	9.1	68
4	[Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl	12.1	126
5	[RuCl(cp)(PNMepy)]	9.8	102
6	[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	5.7	50
7	[RuCl(cp)(Pqn)]	10.2	92

^aCondicions de reacció: 50 mmol d'acetofenona, $2.50 \cdot 10^{-2}$ mmols de complex de Ru en 9.2 mL d'isopropanol ([Ru] = 1.67 mM). Substrat/catalitzador = 2000; $t\text{BuOK}$ /catalitzador = 100; T = 60°C; P(H_2) = 30 bar. ^bConversió després de 2 h de reacció. ^cFreqüència de rotació promig en la primera hora de reacció: (mmols de substrat/mmols de catalitzador·hora).

Quan es comparen els resultats obtinguts amb els descrits en el capítol anterior per la transferència d'hidrogen amb acetofenona, pels complexos amb lligands ciclopentadienils s'observa que els TOFs són força semblants en termes d'activitat,

Taula 6.1. Una anàlisi comparativa més detallada entre la reducció de l'acetofenona, en presència i absència d' H_2 , mostra una correlació entre les velocitats de la reacció de transferència d'hidrogen i les de la reacció d'hidrogenació, per conjunt de catalitzadors, tal com es mostra a la Figura 6.9. Aquest resultat indica que en presència d'una pressió d'hidrogen de 30 bar, l'únic mecanisme que opera és la transferència d' H_2 des de l'isopropanol i que, per tant, aquests complexos no són efectius en la hidrogenació de cetones. Les diferències entre les velocitats de reacció en els dos tipus d'experiments són degudes a petites diferències en les concentracions de les reaccions i, fonamentalment, a diferent temperatura emprada.

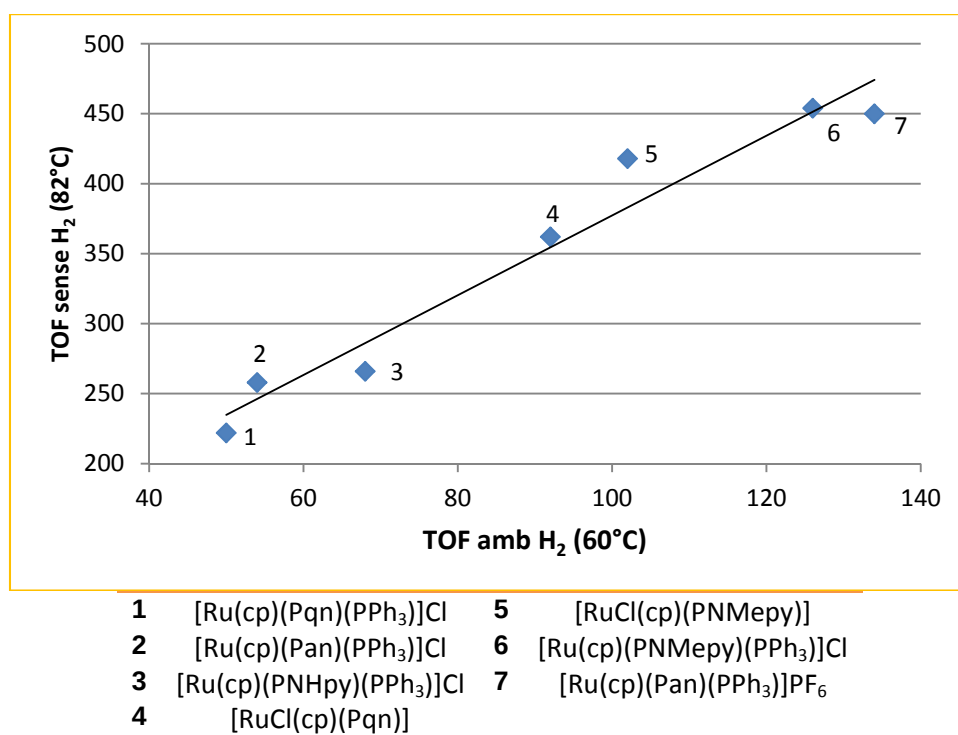


Figura 6.9. Correlació entre els TOF ($hora^{-1}$) dels experiments de transferència d'hidrogen de l'acetofenona amb i sense H_2 .

S'ha realitzat una sèrie de reaccions d'hidrogenació assajant els complexos de fórmula $[RuCl_2(L)_2]$ (L = lligand P -, N -donador) i en condicions similars a les recollides en la taula anterior. Per a aquests experiments es va emprar un dispositiu experimental que permet mesurar el consum d'hidrogen del reactor de forma contínua durant tot l'experiment realitzat a una pressió constant de 30 bar. Les dades d'aquesta experiència estan recollides a la Taula 6.10, juntament amb les dades obtingudes pels

experiments de catàlisi de transferència d'hidrogen, per tal de facilitar la seva comparació.

Taula 6.10. Comparativa de l'activitat catalítica dels complexos tipus $[\text{RuCl}_2(\text{PN})_2]$ en condicions de hidrogenació catalítica i de transferència d'hidrogen.

#	Complex	HC ^a	TH ^b
1	$[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$	74.8	31.7
2	$[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$	88.9	42.7
3	$[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$	45.5	43.7
4	$[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$	60.9	31.3
5	$[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$	70.6	59.0

^a Conversió després de 2 h de reacció. Condicions de reacció: 50 mmol d'acetofenona, $2.50 \cdot 10^{-2}$ mmols de complex de Ru en 5 ml d'isopropanol ($[\text{Ru}] = 2.3 \text{ mM}$). Substrat/catalitzador = 2000; 2 mmol de ^tBuOK; temperatura de 100°C; pressió de H_2 : 30 bar. ^b Conversió després de 2 h de reacció en condicions de transferència d'hidrogen (dades extretes de la taula 6.1).

El primer resultat a comentar, respecte dels valors obtinguts de la taula anterior, és que en cap cas es va observar consum d'hidrogen, però sí que es va veure conversió del substrat a producte. Per tant, es confirma la hipòtesi sobre el mecanisme amb el que operen tots aquests complexos de ruteni, un mecanisme que opera només transferint H_2 des d'una font d'hidrogen (isopropanol en aquest cas) fins a substrat. Si s'analitzen, però, les conversions comparades amb les obtingudes a les 2 hores en condicions de transferència d'hidrogen, sobta que siguin tan dispars i fa pensar que potser en presència d'hidrogen la transferència d'hidrogen és assistida d'alguna forma. Si es comparen les condicions fetes servir en ambdós casos, es pot pensar també que la diferència està en un augment de la concentració del catalitzador i de la temperatura de reacció. Per confirmar aquesta suposició es va procedir a repetir l'experiència de l'entrada 1 de la taula anterior però canviant a una pressió d'1 bar de nitrogen; com a resultat es va obtenir, però, una conversió a les 2 hores de 54.9%. Si al fet anterior se li suma el que les conversions d'aquests complexos en condicions d'hidrogenació no tinguin la mateixa relació, és a dir, que per exemple el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ presenti una conversió més gran que el $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, quan de fet en transferència d'hidrogen és al revés, llavors és raonable pensar que el mecanisme està sent accelerat o assistit d'alguna forma. S'ha descrit una sèrie d'estudis on la presència d'hidrogen gas intervé en el mecanisme de transferència d'hidrogen, de forma que no es consumeix però accelera la reacció.²⁸ Els hidrurs

metàl·lics de ruteni i altres metalls poden formar dímers eliminant hidrogen gas en el procés; la presència d'hidrogen molecular minimitzaria aquesta reacció. En els casos en què aquests equilibris fossin importants, s'observarien activitats catalítiques menors perquè la concentració d'espècie catalítica activa seria menor també.

6.5. Conclusions

Els complexos de ruteni amb lligand heterobidentat *P*-, *N*-donadors sintetitzats en aquest treball han estat assajats en reaccions de transferència d'hidrogen per reducció de cetones a partir d'isopropanol, demostrant activitat en aquesta reacció. Els complexos que millors resultats han donat han estat els que formen anells quelats de sis baules i, en concret, el millor és el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Aquest complex és actiu inclús en concentracions de metall al voltant d' $1 \cdot 10^{-3}$ mM i en una relació molar substrat/catalitzador superior a 20000. El conjunt de catalitzadors segueix probablement un mecanisme anomenat clàssic per la reacció de transferència d'hidrogen. La similitud dels resultats per catalitzadors amb lligands proveïts d'un protó àcid, com un grup amina, amb els que no en tenen, fa descartar la idea de que, com alguns dels millors catalitzadors publicats, treballin amb un mecanisme d'esfera externa. Aquests complexos també han estat provats en reaccions d'hidrogenació catalítica, però les evidències indiquen que la reducció de cetones observada és obtinguda a través d'un mecanisme de transferència d'hidrogen mitjançant isopropanol, i tenint en compte que les condicions en que es porten a terme ambdues reaccions són similars.

6.6. Referències

- ¹ Noyori, R. i Kitamura, M. en *Ruthenium in Organic Synthesis*, Weinheim, Wiley, **2004**, pàg. 3.
- ² (a) van Leeuwen, P.V.N.M., en *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publisher, **2004**, pàg. 94-100. (b) Gladiali, S.; Alberico, E. en *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2a ed., editors Beller M.; Bolm C., Wiley-VCH, **2004**, vol. 2, pàg. 145-66. (c) Zassinovich, G.; Mestroni, G., Gladiali, S.; *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1051. (d) Noyori, R.; Hashiguchi, S.; *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 97-102. (e) Gladiali, S.; Alberico, E., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 226-36. (f) Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Noyori, R., en *Catalytic Asymmetric Synthesis*, editor Ojima I., Wiley-VCH, **2000**, pàg. 69-83.
- ³ Meerwein, H.; Schmidt, R.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 444, 221.
- ⁴ Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Noyori, R., en *Catalytic Asymmetric Synthesis*, editor Ojima I., Wiley-VCH, **2000**, 69-83.
- ⁵ (a) Mestroni, G.; Zassinovich, G.; Alessio, E.; Tornatore M.; *J. Mol. Catal.*, **1989**, 49, 175-85. (b) Gladiali, S.; Pinna, L.; Delogu, G.; De Martin, S.; Zassinovich, G.; Mestroni, G.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1990**, 1, 635-48. (c) Palmer, M. J.; Wills, M.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 2045-61.
- ⁶ Martinelli, F.; Mestroni, G.; Camus, A.; Zassinovich, G.; *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 220, 383-92.
- ⁷ Müller, D.; Umbricht, G.; Weber, B.; Pfaltz, A., *Helv. Chim. Acta*, **1991**, 74, 232.
- ⁸ Genet, J. P.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Pinel, C.; *Synlett*, **1993**, 7, 478-80.
- ⁹ Langer, T.; Helmchen, G.; *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 1381-4.
- ¹⁰ Gao, J.-X.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Organometallics*, **1996**, 15, 1087-9.
- ¹¹ (a) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2521-2. (b) Hashiguchi S.; Fujii A.; Takehara J.; Ikariya T.; Noyori R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7562-3.
- ¹² Fujii A.; Hashiguchi S.; Uematsu N.; Ikariya T.; Noyori R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2521-2.
- ¹³ Samec J. S. M.; Backvall J.-E.; Andersson P. G.; Brandt P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 237-48.
- ¹⁴ Noyori, R.; Hashiguchi, S.; *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 97-102.
- ¹⁵ (a) Baratta, W.; Da Ros, P.; Del Zotto, A.; Sechi, A.; Zangrando, E.; Rigo, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 3584-8. (b) Baratta, W.; Herdtweck, E.; Siega, K.; Toniutti, M.; Rigo, P.; *Organometallics*, **2006**, 24, 1660-9. (c) Baratta, W.; Chelucci, G.; Gladiali, S.; Siega, K.; Toniutti, M.; Zanette, M.; Zangrando, E.; Rigo, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6214-9. (d) Baratta, W.; Siega, K.; Rigo, P.; *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7479-86. (e) Baratta, W.; Ballico, M.; Chelucci, G.; Siega, K.; Rigo, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 4362-5. (f) Baratta, W.; Ballico, M.; Baldino, S.; Chelucci, G.; Herdtweck, E.; Siega, K.; Magnolia, S.; Rigo, P.; *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 9148-60.
- ¹⁶ Mothes, E.; Sentets, S.; Luquin, M. A.; Mathieu, R.; Lugan, N.; Lavigne, G.; *Organometallics*, **2008**, 27, 1193-06.
- ¹⁷ Alvarez, M.; Lugan, N.; Mathieu, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1721-22.
- ¹⁸ Chowdhury, R. L.; Bäckwall, J.E.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1063-64.
- ¹⁹ Alonso, D.A.; Brandt, P.; Andersson, P.G.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1431-36.
- ²⁰ Weber, M.; Henning, F.; Brunner, H.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, 13, 37-42.
- ²¹ Nolan, S. P.; Manzini, S.; Urbina Blanco, C. A.; *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354, 3036-44.
- ²² (a) Gómez, M.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Jansat, S.; Picurelli, D.; Pelzer, K.; Muller, G.; *New J. Chem.*, **2006**, 30, 115-22. (b) Sasson, Y.; Toubiana, J.; *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1644-53.
- ²³ Aucott, S. M.; Clarke, M. L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 972-976.
- ²⁴ Mothes, E.; Sentets, S.; Luquin, M. A.; Mathieu, R.; Lugan, N.; Lavigne, G.; *Am. Chem. Soc.*, **2008**, 27, 1193-06.

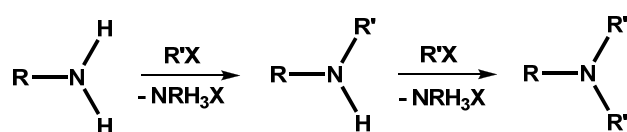
-
- ²⁵ Crabtree, R. H. en *The organometallic chemistry of transition metals*, 4^a ed., New Jersey, Wiley, **2005**, pàg. 140-2.
- ²⁶ (a) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2201-37. (b) Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Noyori, R., en *Catalytic Asymmetric Synthesis*, editor Ojima, I., Wiley-VCH, **2000**, pàg. 34-83. (c) Ohkuma, T.; Noyori, R., en *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H., editores, Springer Verlag, **1999**, pàg. 199-246.
- ²⁷ Berkessel, A.; Schubert, T. J. S.; Müller, T. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8693-8698
- ²⁸ Noyori, R.; Ohkuma, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40-73.
- ²⁹ Ito, M.; Hirakawa, M.; Murat, K.; Ikaraya, T.; *Organometallics*, **2001**, 20, 379.
- ³⁰ Hedberg, C.; Kaellstroem, K.; Arvidsson, P. I.; Brandt, P.; Andersson, P.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15083-90.
- ³¹ Ohkuma, T.; Noyori, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1703-07.
- ³² Ito, M.; Ikariya, T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2007**, 5134-42.

ALQUILACIÓ D'AMINES AMB ALCOHOLS

7.1. Introducció

Molts compostos biològicament actius contenen enllaços C-N. Entre aquests, les amines constitueixen una de les famílies més importants i és aquesta la raó per la qual la formació de l'enllaç C-N en amines ha estat i és una reacció molt investigada.

Existeixen diversos procediments per alquilar amines. Un dels mètodes tradicionals, si més no a escala de laboratori, és la reacció directa d'amines o amoníac amb halurs d'alquils. Aquesta reacció és poc selectiva, ja que l'alquilació incrementa el caràcter nucleofílic de les amines i, per tant, els productes de reacció s'alquilen més fàcilment que les amines de partida. Per aquest motiu, per exemple, és difícil obtenir selectivament una dialquilamina, quan es parteix d'una amina primària, Esquema 7.1.



Esquema 7.1

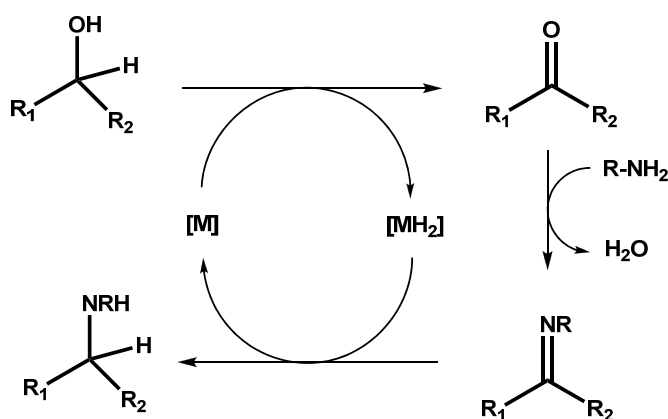
A banda d'aquest problema de selectivitat, l'alquilació d'amines usant halurs d'alquil és un procés ineficient a escala industrial, a causa del cost dels halurs d'alquil i també degut a la formació de la sal d'amoní com a subproducte de la reacció.¹ No obstant, l'etilendiamina s'obté industrialment mitjançant la reacció de l'amoníac amb 1,2-dicloroetà.² La reacció no és aplicable, en termes generals, quan R' és un substituent arílic. En aquests casos, la formació d'arilamines està catalitzada per complexos de pal·ladi, que activen l'enllaç X-C (arílic) via addició oxidant a un compost de Pd(0).³

A escala de laboratori, es coneixen procediments per alquilar amines de forma selectiva, però com en el cas abans esmentat de l'alquilació d'amines amb halurs d'alquil, són molt poc eficients en termes d'economia atòmica. La síntesi de Gabriel per a l'obtenció selectiva d'amines primàries és un exemple clàssic d'aquests

procediments.⁴ En altres casos, els reactius requerits són relativament cars, com per exemple en l'aminació reductora de compostos carbonílics.⁵

L'alquilació catalítica d'amines amb alcohols és un procés industrialment important. Per exemple, prop de mig milió de tones/any de metilamines s'obtenen a través de la reacció de metanol amb amoníac. La reacció, però, és poc selectiva obtenint-se una mescla de les tres (mono-, di- i tri-) metilamines. Amb l'objectiu d'obtenir selectivament una de les amines, en particular la dimetilamina, s'ha investigat l'ús de catalitzadors tipus zeolita.⁶

La reacció té lloc en tres etapes en un mateix recipient o reactor, Esquema 7.2. L'oxidació de l'alcohol a aldehyd, seguida de la condensació d'aquest amb l'amina per formar la imina, que finalment és reduïda per donar lloc a l'amina alquilada. Aquesta reacció està catalitzada per metalls de transició en fase homogènia o heterògena, essent el paper fonamental del metall transferir dos àtoms d'hidrògen de l'alcohol a la imina.⁷

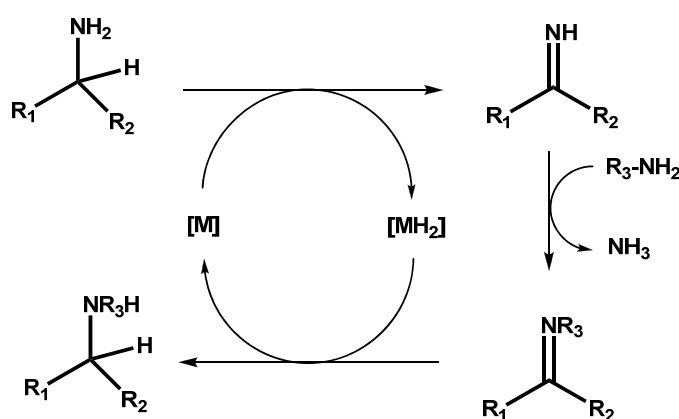


Esquema 7.2

Aquesta reacció és una mostra de bona economia atòmica, perquè l'únic subproducte generat és l'aigua de la condensació de l'amina amb l'aldehyd. A més, l'ús d'alcohols com agents alquilants presenta avantatges sobre altres alternatives: baix cost, alta estabilitat i disponibilitat. Només hi ha unes poques metodologies que siguin atractives per a la síntesi d'amines i que tinguin en compte el factor d'economia atòmica, com és el cas també de la hidroaminació d'olefines i alquins,⁸ que és una addició directa; però aquesta està limitada al caràcter electròfil de l'amina i a la disponibilitat de l'olefina o alquí corresponent. Una altra reacció, relacionada amb les

anterior, amb òptima economia atòmica, és l'addició d'amines a epòxids per a formar etanolamines.⁹

Com es pot veure a l'Esquema 7.2, l'alquilació d'amines amb alcohols opera amb un protocol anomenat "d'autotransferència d'hidrogen" o "préstec d'hidrogen", que és un tipus de transferència d'hidrogen com la que s'ha vist en l'apartat de reducció de cetones. Un altre mètode de preparació d'amines, relacionat amb les anteriors, és el que és troba resumit a l'Esquema 7.3. En aquest la reacció comença amb l'oxidació de l'amina a la corresponent imina, a través d'una desprotonació i abstracció d'hidrur assistida per un catalitzador. La imina formada és atacada nucleofilicament per l'amina primària, amb eliminació d'amoníac. La imina formada d'aquesta forma finalment s'hidrogena per acció del catalitzador amb la inserció de l'hidrur i la protonació per donar lloc a l'amina terciària.¹⁰



Esquema 7.3

S'han investigat molts tipus de catalitzadors per la reacció d'alquilació d'amines amb alcohols. Històricament s'han fet servir catalitzadors del tipus heterogeni (níquel, coure, platí, òxids de silici i alumini, etc)^{11,12,13,14} i, més recentment, complexos de Cu, Ir, Rh i Ru en fase homogènia. D'aquests últims, els complexos més estudiats han estat els de ruteni, seguits dels d'iridi, essent l'avantatge fonamental dels primers el menor cost del metall.

Un dels complexos més emprats d'iridi per l'alquilació d'amines amb alcohols és el dímer $[(IrCl_2Cp^*)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$). Aquest catalitzador és efectiu amb alcohols primaris i secundaris amb rendiments mitjans-alts, en temps variables i temperatures d'entre 100-150 °C, emprant des d'1 a un 5 mol% de catalitzador.¹⁵ Amb aquest

catalitzador es va observar que s'obtenien millors resultats quan s'afegia un equivalent de base en relació al catalitzador. Estudis mecanístics i sobretot càlculs emprant la teoria de funció densitat (DFT) van revelar que la presència de base desprotona l'alcohol per facilitar la transferència de l'hidrur al metall mitjançant una β -eliminació, afavorint la formació de l'aldehid (Esquema 7.2) a la de la imina a partir de l'amina inicial (Esquema 7.3). La base, a més, disminueix la barrera d'activació de l'etapa de reducció de la imina.^{16,17}

Un altre complex d'iridi investigat és el $\{[\text{IrCl}(\text{cod})]_2\}$, primer emprat directament com a catalitzador i després usat en combinació amb lligands tipus fosfina. Concretament, fent servir un lligand tipus aminofosfina, com el que es pot veure a la figura (7.1a), dona bons resultats en l'alquilació d'amines heteroaromàtiques substituïdes amb alcohols primaris.¹⁸ S'ha descrit també que complexos d'iridi estabilitzats per lligands quelats *P*-,*N*-donadors són catalitzadors eficients per duu a terme acoblaments C-N i també C-C,¹⁹ on intervenen mecanismes tipus autotransferència d'hidrogen. Kempe *et al.*, han descrit una sèrie de complexos metàl·lics d'Ir d'aquest tipus (Figura 7.1b) que són especialment actius en l'alquilació d'amines aromàtiques.²⁰

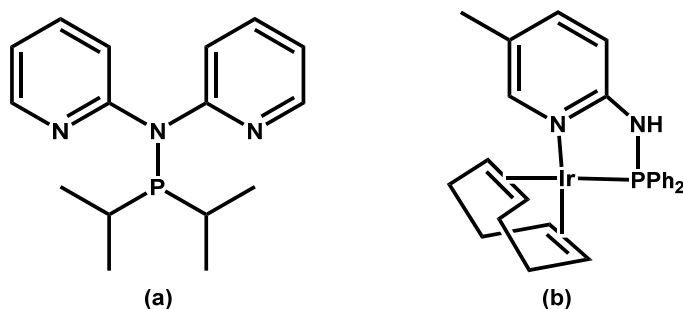
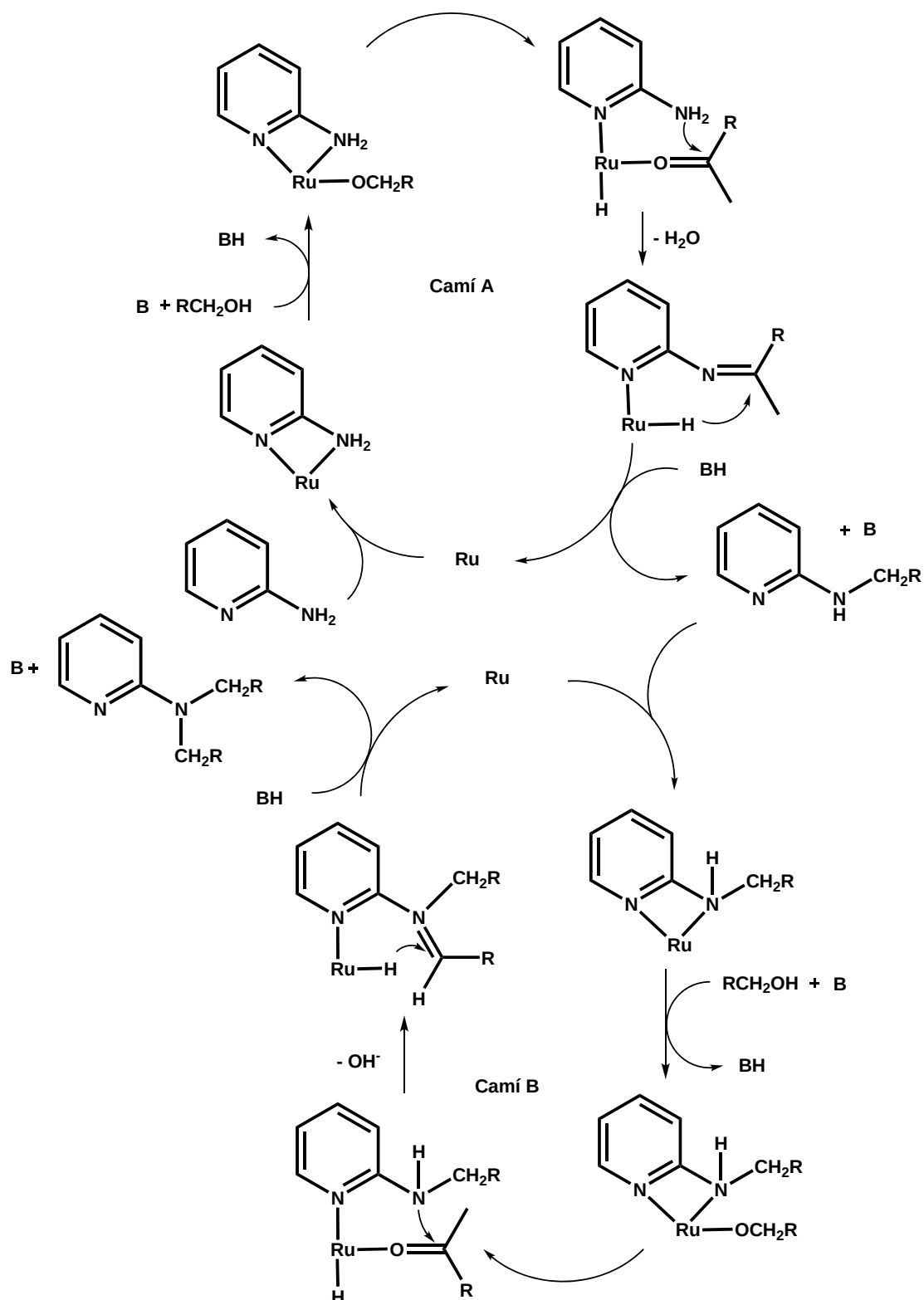


Figura 7.1. Exemple de fosfines emprades per complexos d'Ir en l'alquilació d'amines

Els complexos de ruteni han estat els més estudiats com a catalitzadors per a aquest tipus de reacció,²¹ i d'entre tots els complexos assajats el $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ és potser el més emprat, donant bons resultats, entre moltes altres aplicacions, en l'alquilació d'anilina amb alcohols primaris, on la presència de grups electrodonadors en posició *para* a l'amina millora el rendiment i la velocitat de la reacció. Altres catalitzadors de ruteni molt usats en reaccions d'alquilació d'amines amb alcohols són el $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$,²² directament o combinat amb diferents fosfines, i el $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$,²³

el primer és capaç d'alquilar amines heteroaromàtiques i el segon d'alquilar amines alifàtiques molt nucleofíliques amb alcohols primaris i també aminoalcohols per formar lactames, entre d'altres aplicacions.

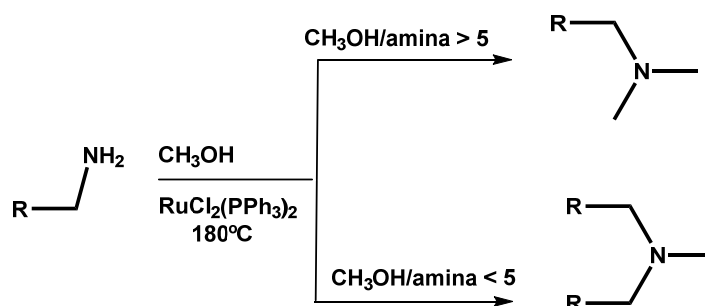
Inicialment, es va observar que la relació amina/alcohol era important a l'hora d'obtenir el producte de *N*-monoalquilació o *N,N*-dialquilació, i que la velocitat depenia de la concentració de catalitzador i alcohol present però no de la concentració d'amina. Watanabe *et al.* van demostrar, però, que aquest fet depenia del tipus de catalitzador i del substrat emprat. Aquests autors varen descriure l'alquilació d'aminopiridines amb etanol i altres alcohols primaris,²² obtenint de forma selectiva un o altre producte d'alquilació d'aminopiridines, depenent del catalitzador de ruteni emprat. En aquest cas, la presència d'un fragment de piridina provoca la coordinació del substrat al metall i, per aquest motiu, l'atac de l'amina *N*-monoalquilada a un aldehid al voltant de l'esfera de coordinació del metall és factible o impedit, depenent dels factors estèrics i electrònics del catalitzador. Per exemple, el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ dóna bons rendiments en l'obtenció de la *N,N*-dialquilació de l'aminopiridina i el complex $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ es mostra selectiu per a la formació del producte de la *N*-monoalquilació. A l'Esquema 7.4 es representa el cicle catalític per l'alquilació d'aminopiridines amb etanol. A l'esquema es poden seguir els dos camins de reacció per obtenir el producte *N*-monoalquilat (camí A) i el producte *N,N*-dialquilat (camí B). Com es pot observar, en el cicle catalític proposat per Watanabe ha d'haver-hi alguna espècie que actuï com a base (a l'esquema es representa com l'espècie B), que pot ser afegida addicionalment, o bé la mateixa amina pot desenvolupar aquest paper.



Esquema 7.4. Ru representa el metall coordinat als lligands auxiliars

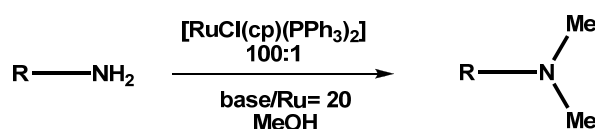
El complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ s'ha emprat en l'alquilació d'amine alifàtiques amb metanol. La reacció permet obtenir bons rendiments en el producte dimetilat treballant a 180°C i amb un gran excés d'alcohol. Quan aquest excés es reduïa a una

relació molar alcohol/amina < 5, s'obtenia majoritàriament l'amina terciària amb un sol metil, com a producte d'un procés de transalquilació d'amina, Esquema 7.5. Aquest resultat indica que, si no hi ha un gran excés d'alcohol, s'estableix una competència en la primera etapa entre l'oxidació (deshidrogenació) del alcohol a aldehid, Esquema 7.2, o l'oxidació de l'amina a imina, Esquema 7.3, ambdues catalitzades pel catalitzador metàl·lic. En el segon cas, la reacció no condueix al derivat dimetilamina.²⁴ Aquest resultat suggereix que modificant el sistema catalític és possible, en principi, dirigir la reacció cap a un o altre producte.



Esquema 7.5

S'ha trobat que el complex $[RuCl(cp)(PPh_3)_2]$ dona els millors resultats per a l'alquilació d'una sèrie d'alquilamines primàries i secundàries amb metanol,²⁵ segons les dades trobades a la literatura.²⁶ Aquests estudis contrasten amb els resultats anteriorment comentats, com per exemple el complex $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, perquè les condicions emprades eren temperatures altes (120-215°C), amb temps llargs de reacció dins d'un autoclau, i amb el complex $[RuCl(cp)(PPh_3)_2]$ es descriuen temps de reacció curts a temperatura de 100°C, Esquema 7.6.



Esquema 7.6

Finalment cal esmentar que recentment s'han descrit complexos de ruteni amb lligands *P,N*-donadors tipus pinça (*pincer*) Figura 7.2, que donen rendiments bons en alquilació d'amoníac amb alcohols primaris.²⁷

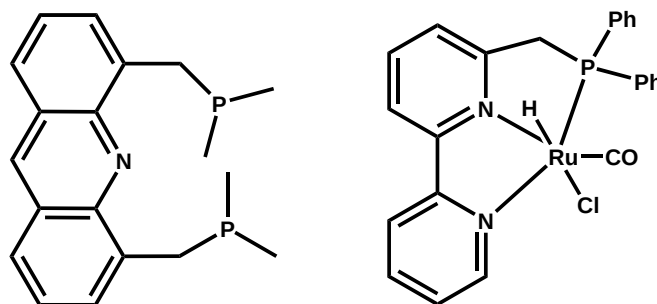
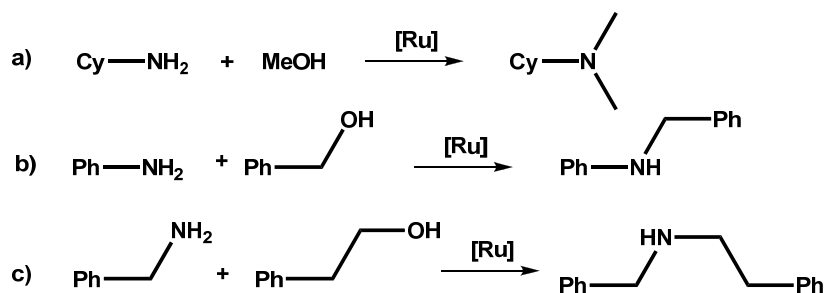


Figura 7.2. Lligands tipus pinça per alquilació d'amoni amb Ru.

7.2. Resultats

Tal com s'explica a la introducció d'aquet capítol, per a les reaccions d'alquilació d'amines amb alcohols la natura del substrat és tan determinant com el tipus de catalitzador emprat. En conseqüència, la realització d'un *screening* dels catalitzadors per a un tipus de reacció i l'aplicació dels millors catalitzadors a altres substrats no és probablement en aquest cas l'estratègia més idònia. Per tant, s'han triat tres tipus de reaccions d'alquilació d'amines amb alcohols on s'ha assajat un conjunt dels catalitzadors descrits en el present treball. Aquestes reaccions són les recollides en l'Esquema 7.7, i es discuteixen en detall en els apartats següents.



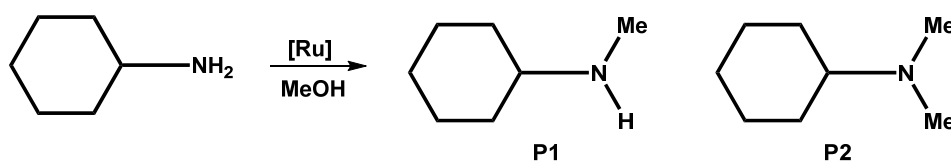
Esquema 7.7

7.2.1. Metilació de ciclohexilamina amb metanol

Els complexos sintetitzats en el present treball s'han assajat en reaccions catalítiques de *N*-metilació d'amines fent servir una base com a co-catalitzador i MeOH com a dissolvent i reactiu, de forma que el gran excés d'aquest últim serveix com a

força directora de la reacció. S'han escollit unes condicions de reacció estàndard en aquest tipus d'estudi,²⁵ de forma que l'alcohol està en un gran excés respecte de l'amina (ca. 100:1), que en aquest cas és la ciclohexilamina; el catalitzador està també a 1 mol% respecte de l'amina i la base es troba en una relació de 20 : 1 respecte del catalitzador.

Cal resaltar que quan la reacció catalítica no s'ha completat es poden detectar fins a quatre diferents espècies en les mostres que s'han analitzat per cromatografia de gasos: l'amina de partida, la imina que es forma per reacció amb el formaldehid de l'amina inicial, el producte monometilat (P1) i el producte dimetilat (P2), Esquema 7.8. Per comparar l'activitat catalítica dels diferents complexos de ruteni preparats en aquest treball es va decidir controlar només els productes metilats P1 i P2, ja que la concentració d'imina es manté dintre d'uns intervals més o menys constants, normalment entre 4-6% del total de productes, a mida que avança la reacció.



Esquema 7.8

De forma prèvia a l'*screening* de complexos per a la reacció, es va realitzar un assaig amb idèntiques condicions però sense afegir catalitzador, obtenint-se una conversió nul·la en els productes metilats, de forma que es pot assegurar que la conversió obtinguda és deguda a l'activitat dels complexos assajats.

Els resultats obtinguts en alquilació de ciclohexilamina amb metanol catalitzada per complexos de ruteni amb lligands ciclopentadienil i heterobidentats *P*-,*N*-donadors es recullen a la Taula 7.1. En aquesta taula es detalla la conversió total respecte de la ciclohexilamina emprada i la proporció d'aquesta conversió pel producte *N*-monometilat i pel producte *N,N*-dimetilat. L'amina que es va triar per fer l'assaig va ser la ciclohexilamina, una amina primària amb la que s'han obtingut bons resultats amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$, que és al que a la literatura dóna millors resultats.²⁵ Aquest complex s'ha emprat com a referència per comparar l'activitat de diferents catalitzadors. La reacció es va dur a terme a temperatura de reflux del metanol. S'ha

comprovat que si es disminueix la temperatura de la reacció, els rendiments també ho fan de manera molt significativa.

Taula 7.1. Resultats de la metilació de ciclohexilamina amb metanol

#	CATALITZADOR	P1 ^a	P2 ^a	CONVERSIÓ ^b
1	[RuCl(cp)(PPh ₃) ₂]	38	62	55.0 ^c
2	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	1	99	0.3
3	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	1	99	0.5
4	[Ru(cp)(Pan) ₂]Cl	1	99	1.3
5	[Ru(cp)(PanNMe)(PPh ₃)]Cl	3	97	0.6
6	[RuCl(cp)(PanNMe)]	50	50	0.8
7	[RuCl(cp)(PanNMe ₂)]	23	77	95.1
8	[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	1	99	0.6
9	[Ru(cp)(PNHpy) ₂]Cl	1	99	1.6
10	[Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl	1	99	0.5
11	[RuCl(cp)(PNMepy)]	87	13	8.7
12	[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	6	94	1.8
13	[RuCl(cp)(Pqn)]	94	6	7.9
14	[Ru(cp)(PCH ₂ py)(PPh ₃)]Cl	66	33	3.3
15	[RuCl(cp)(PCH ₂ py)]	83	17	12.1
16	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)(PPh ₃)]	1	99	1.1
17	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)]	56	34	5.6

^a Percentatge del producte de conversió com P1 (monometilat) o P2 (dimetilat).

^b Conversió total a les 4 h.

^c En condicions estàndard però sense afegir base.

Condicions de reacció: 2.50 mmol de ciclohexilamina, 0.025 mmol de catalitzador, 0.50 mmol de NaOH, 10 ml de MeOH (0.25 mol) a temperatura de reflux.

Relació molar substrat: base: catalitzador = 100:20:1.

Els resultats de la taula anterior mostren una baixa activitat pel conjunt de complexos assajats, quan es comparen amb el complex de referència [RuCl(cp)(PPh₃)₂] (entrada 1), excepte en el cas del complex [RuCl(cp)(PanNMe₂)] (entrada 7). Aquest últim té l'activitat catalítica més alta per a aquesta reacció en el temps emprat (4 h) de totes les descrites a la literatura. Val a dir que, mesurada en termes de rendiment en l'amina terciària, el resultat obtingut amb el catalitzador [RuCl(cp)(PanNMe₂)] és el doble del que s'ha trobat pel complex [RuCl(cp)(PPh₃)₂]. A la Figura 7.3 es pot seguir la conversió en funció del temps pel catalitzador que funciona millor en comparació amb el descrit per la bibliografia, és a dir, el RuCl(cp)(PanMe₂) *versus* el [RuCl(cp)(PPh₃)₂].

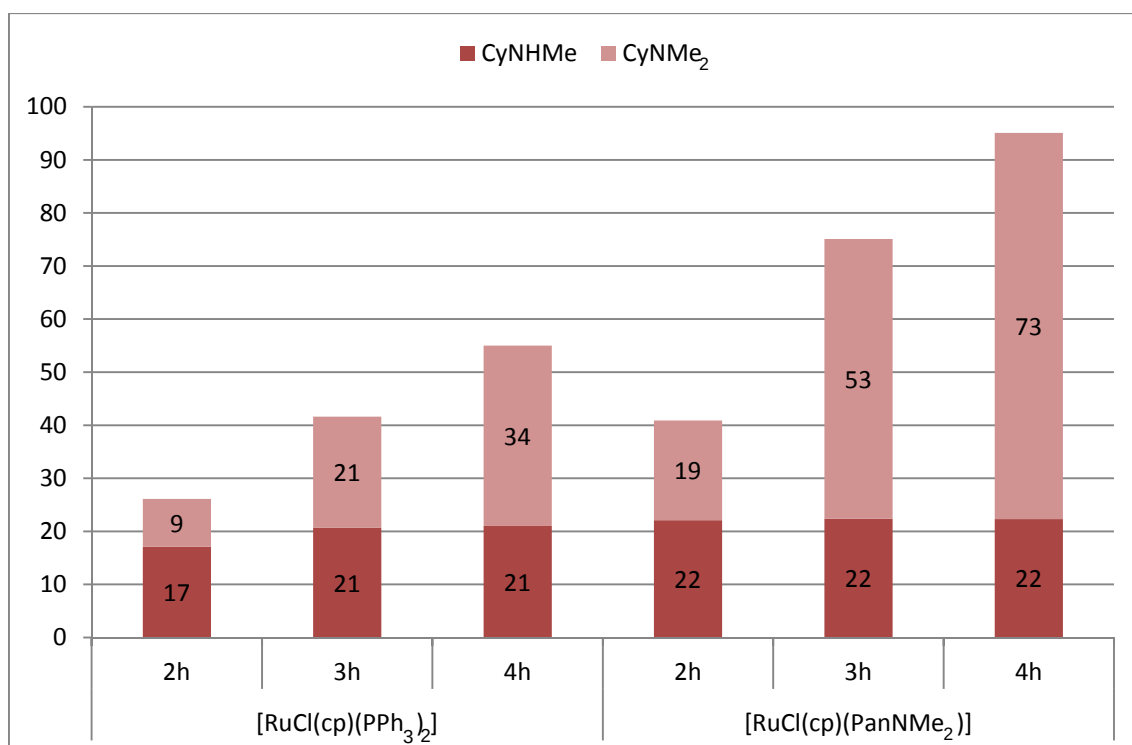


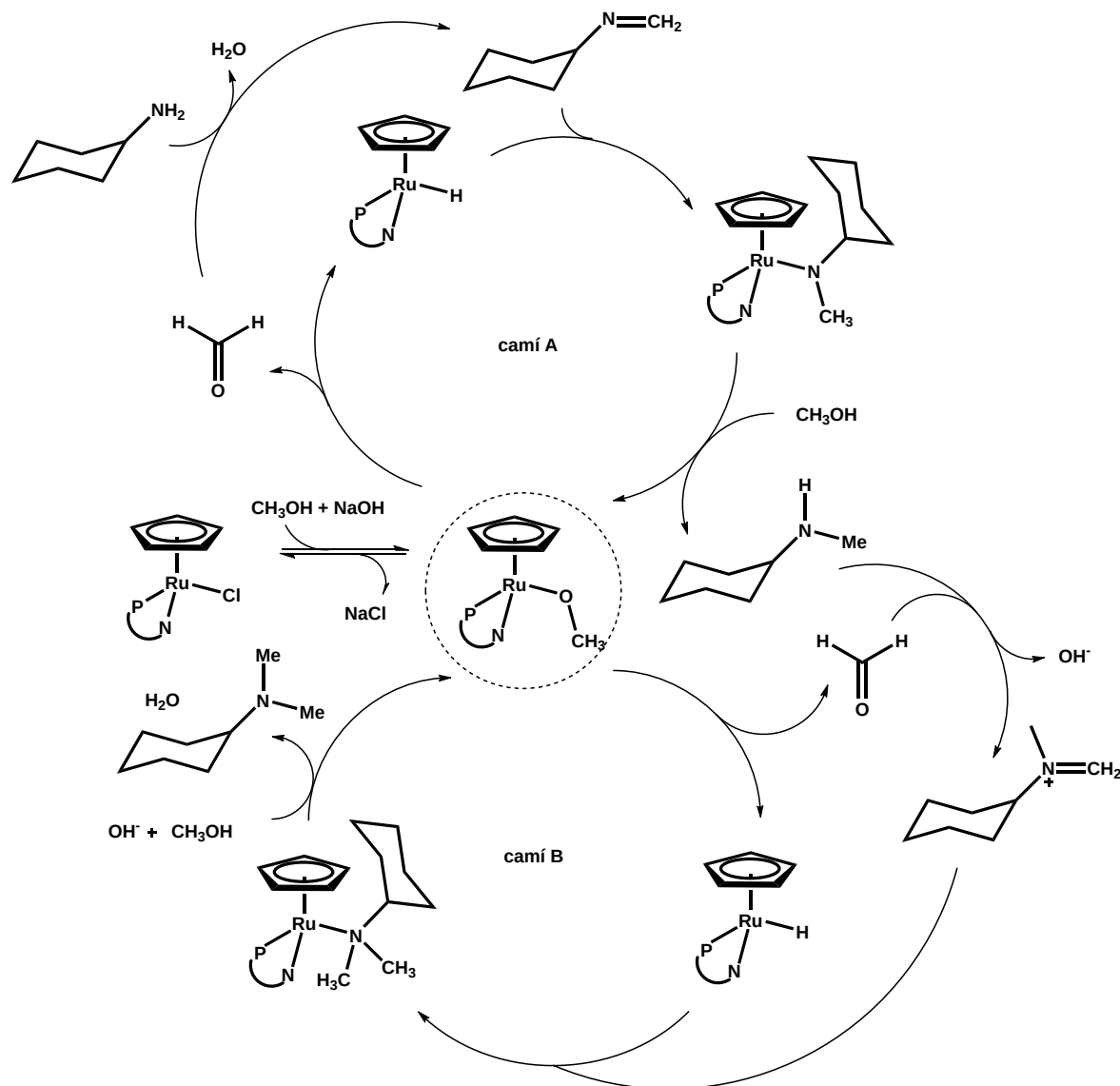
Figura 7.3. Comparació de velocitats catalítiques dels complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ i del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$.

A banda del resultat remarcable del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanMe}_2)]$, no es poden treure massa conclusions de la resta de resultats, més enllà de dir que alguns complexos donen força selectivament el producte de *N*-monometilació (entrada 11, 13 i 15), encara que amb rendiments molt baixos, i per tant són reaccions sense interès pràctic.

Es van intentar millorar les conversions reemplaçant la base emprada, NaOH, per *t*BuOK, però es va observar una disminució en el rendiment de la reacció. Cal dir que en l'estudi previ realitzat per Zotto *et al.*, el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ es va emprar sense base. Aquesta experiència es va reproduir donant els resultats que s'indiquen a la taula anterior (entrada 1), i observant-se que en aquest cas l'addició de base produeix una disminució en el rendiment de la reacció.

Com ja s'ha indicat anteriorment, la imina present en reacció s'ha pogut seguir i determinar per GC-FID/MS, mostrant sempre concentracions molts petites en comparació amb l'amina mono- i dimetilada. Aquesta observació dóna lloc a pensar que la reducció de la imina en aquest cas no és el pas determinant de la reacció, sinó que ho seria amb més probabilitat l'oxidació del metanol a formaldehid.

Amb la informació que s'ha pogut extreure de la bibliografia i, en part, amb els resultats d'aquest treball, es pot proposar un mecanisme catalític pel complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$, que es representa a l'Esquema 7.9.

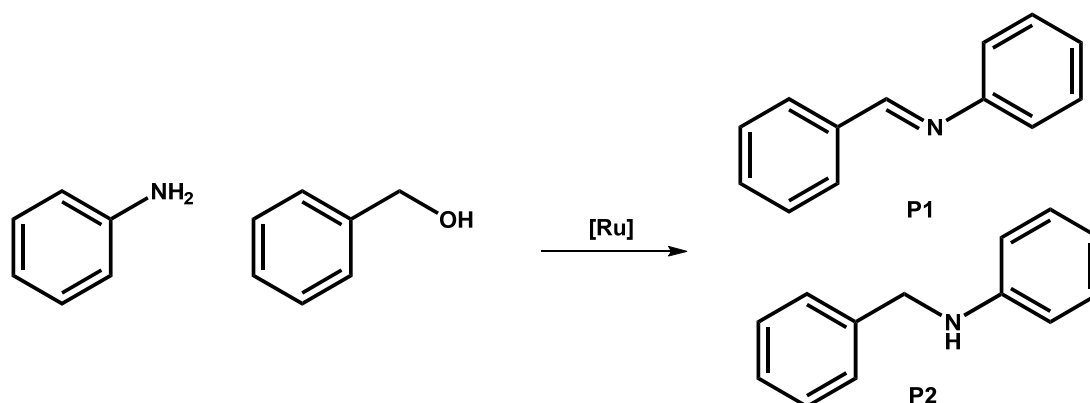


Esquema 7.9. Proposta del cicle catalític de la reacció de metilació de la ciclohexilamina

7.2.2. Alquilació de l'anilina amb alcohol benzílic

Els complexos sintetitzats en aquest treball es van assajar en reaccions d'alquilació d'una arilamina, com és l'anilina, amb alcohol benzílic. Cal fer notar que per tractar-se d'una amina poc bàsica, la reacció està desafavorida en comparació amb les amines alifàtiques. Per aquest motiu i també a causa de l'impediment estèric dels substituents, tant de l'amina com de l'alcohol, no s'observa la formació del producte

de dialquilació, essent l'amina secundària i la imina de la qual procedeix, els únics productes de la reacció, Esquema 7.10.



Esquema 7.10

S'han escollit unes condicions de reacció estàndard per a aquesta reacció.²⁰ En concret, les emprades amb uns complexos d'iridi amb lligands *P,N*-donadors semblants als usats en aquesta tesi (*i.e.* $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PNHpy})]$). Aquests complexos assolixen una conversió completa en 24 hores amb un 92% de selectivitat en la amina secundària. En aquell estudi i en el que es descriu a continuació amb les complexos de ruteni, s'ha emprat un 10% d'excés de l'alcohol respecte de l'anilina, en presència d'un 0.4 mol % de catalitzador i amb un equivalent de base ($^t\text{BuOK}$) respecte a l'alcohol. El dissolvent és diglime i la reacció es duu a terme a 70 °C.

En l'estudi comparatiu amb els complexos de ruteni, s'ha mesurat la conversió i la selectivitat a les 24 h, però la reacció avança lentament durant uns quants dies. El petit excés d'alcohol respecte de l'amina és necessari per a una conversió elevada en un temps de 24 hores, ja que els equilibris no són favorables quan queda poc alcohol en la reacció. Per últim, s'ha d'esmentar que no s'ha detectat conversió significativa en absència de catalitzador. Els resultats obtinguts de les proves catalítiques amb els complexos sintetitzats en aquest treball es troben recollits a la Taula 7.2.

Taula 7.2. Resultats de l'alquilació d'anilina amb alcohol benzílic

#	CATALITZADOR	P1 ^a	P2 ^a	CONVERSIÓ ^b
1	[RuCl(cp)(PPh ₃) ₂]	62	38	89.7
2	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	8	92	66.5
3	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]PF ₆	7	93	68.3
4	[Ru(cp)(Pan) ₂]Cl	5	95	84.7
5	[Ru(cp)(PanNMe)(PPh ₃)]Cl	11	89	66.4
6	[RuCl(cp)(PanNMe)]	9	91	68.7
7	[RuCl(cp)(PanNMe ₂)]	7	93	89.8
8	[Ru(cp)(Pnaph)(PPh ₃)]Cl	63	37	93.4
9	[RuCl(cp)(PnaphNMe ₂)]	66	34	60.9
10	[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	27	73	73.8
11	[Ru(cp)(PNHpy) ₂]Cl	22	78	88.8
12	[Ru(cp)(PNMepy)(PPh ₃)]Cl	91	9	73.0
13	[RuCl(cp)(PNMepy)]	23	77	83.4
14	[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	22	78	72.3
15	[RuCl(cp)(Pqn)]	13	87	97.1
16	[Ru(cp)(PCH ₂ py)(PPh ₃)]Cl	64	36	76.9
17	[RuCl(cp)(PCH ₂ py)]	38	62	84.1
18	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)(PPh ₃)]	82	18	59.5
19	[RuCl(cp)(PCH ₂ CH ₂ py)]	54	46	63.4
20	[RuCl ₂ (Pan) ₂]	97	3	65.5
21	[RuCl ₂ (PanNMe) ₂]	96	4	64.4
22	[RuCl ₂ (PanNMe ₂) ₂]	43	57	88.5
23	[RuCl ₂ (PnaphNMe ₂) ₂]	89	11	57.3
24	[RuCl ₂ (Pqn) ₂]	95	5	76.9
25	[RuCl ₂ (PCH ₂ py) ₂]	53	47	81.5
26	[RuCl ₂ (PCH ₂ CH ₂ py) ₂]	92	8	56.5

^a Percentatge del producte de la reacció com P1 (imina) o P2 (amina).

^b Conversió total a les 24 h.

Condicions de reacció: 2.0 mmol d'anilina, 2.2 mmol d'alcohol benzílic, $8 \cdot 10^{-3}$ mmol de catalitzador, 2.2 mmol de ^tBuOK, 0.4 ml de diglime, 1.0 mmol de dodecane; temperatura de 70 °C; 24 h de temps de reacció. Relació substrat: base: catalitzador = 250: 275: 1.

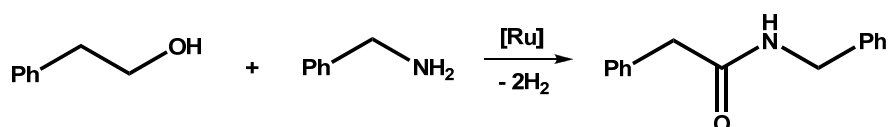
Els resultats de la taula anterior indiquen que els complexos de Ru amb lligands *P*-,*N*-donadors assajats tenen una conversió entre moderada i alta, per a l'alquilació d'anilina amb alcohol benzílic, amb diferències en la seva capacitat de reducció de la imina a amina, és a dir, en la capacitat de transferir l'hidrur del catalitzador a la imina o en l'estabilitat de l'intermedi Ru-hidrur.

La tendència més general, amb poques excepcions, és que en els complexos que contenen el lligand ciclopentadienil el producte majoritari de la reacció és l'amina, mentre que en el cas dels complexos octaèdrics, de fórmula general $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$ (L = lligand *P*-,*N*-donador), el producte majoritari de la reacció és la imina (entrades de la 20 a la 26). No és evident quin és la raó d'aquesta diferència, en especial si es recorda que els complexos octaèdrics eren molt eficients en la reducció de cetones. Una possible explicació podria ser que, en principi, els complexos octaèdrics disposen de dues posicions de coordinació làbils, una per cada lligand cloro, mentre que en els complexos que contenen el lligand ciclopentadienil, només existeix una posició làbil, sigui un lligand cloro, una PPh_3 o un lligand *P*-,*N*-donador coordinat exclusivament a través de l'àtom de fòsfor. En l'etapa de reducció de la imina, una de les posicions làbils ha d'estar ocupada per un hidrur. En el cas dels complexos ciclopentadienil, això obliga a que la transferència d'hidrur a la imina es produeixi a una imina no coordinada, mentre en el cas dels complexos octaèdrics és possible que la imina estigui coordinada, i que aquest fet desafavoreixi la seva reducció. En el cas de la reducció de cetones aquest fet seria menys significatiu, ja que les cetones són pitjors lligands que les imines per un complex de Ru(II) . El fet de si la transferència d'hidrur a substrat tipus imina (o cetona) està facilitada o desafavorida per coordinació del substrat és encara un debat obert. Molts autors consideren que només una coordinació η^2 del doble enllaç carboni-heteroàtom afavoreix la transferència d'hidrur, mentre que una coordinació tipus σ a través de l'heteroàtom la desafavoreix. Aquesta hipòtesi ve reforçada pel fet que algunes hidrogenacions molt eficients d'imines²⁸ o cetones²⁹ es duen a terme en presència d'un àcid fort que en principi hauria de protonar les imines i potser les cetones, evitant la coordinació via σ . En resum doncs, els complexos tipus ciclopentadienil són per a aquesta reacció més eficients per la formació de l'amina que els que hem anomenat complexos octaèdrics. Aquest aspecte estructural té més influència que la natura imina o amina dels lligands *P*, *N*-donadors, ja que per a aquests dos grups de lligands no s'observen tendències generals. Entre els complexos amb lligand ciclopentadienil, s'observa com a tendència general que el complexos neutres donen major conversió i proporció en amina que els corresponents complexos catiónics, com succeïa en el cas de les reaccions de transferència d'hidrogen a cetones abans comentada. Aquest efecte es manifesta pels complexos amb els lligands

PanNMe, Pqn, PCH₂py i PCH₂CH₂py (entrades 5-6, 14-15, 16-17 i 18-19), mentre que els complexos amb lligand PNMepy (entrades 12-13) s'observa l'efecte contrari, essent el complex catiònic més actiu. Per finalitzar, cal dir que els lligands que formen anells quelats de sis baules (Pnaph, PnaphNMe₂ i PCH₂CH₂py) mostren resultats lleugerament pitjors que els complexos amb lligands de cinc baules. Aquest resultat no es correspon amb els resultats de la reacció de reducció de cetones, ja que precisament és el complex [Ru(cp)(Pnaph)(PPh₃)]Cl el que resultava més actiu per aquella reacció.

7.2.3. Alquilació de la benzilamina amb 2-feniletanol

Una variant de la reacció entre amines primàries i alcohols primaris és la descrita per Madsen *et. al*, en la que és possible obtenir amb bon rendiment de l'amida secundària quan s'utilitza un catalitzador de ruteni, preparat *in situ* a partir del RuCl₂(PPh₃)₃, amb un lligand carbè derivat de l'imidazol, Esquema 7.11 i Figura 7.4. En la reacció s'usen el 2-feniletanol i la benzilamina en relació estequiomètrica (4 mmol), 0.5 mol % de catalitzador i 1.5 mol % de base (^tBuOK) en 10 ml de toluè a reflux. La reacció, que comporta l'eliminació de dues molècules d'hidrogen, passa presumiblement per la formació d'un aldehyd i un hemiaminal, ambdós coordinats al metall.³⁰



Esquema 7.11

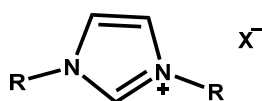
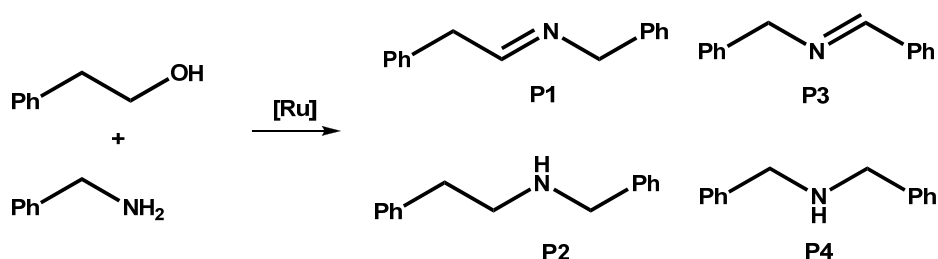


Figura 7.4. Precursor carbè N-heterocíclic

Quan s'assaja aquesta reacció amb alguns dels complexos preparats en aquest treball, en les condicions emprades en el treball anterior, no s'ha obtingut l'amida, sinó una mescla de productes, representada en l'Esquema 7.12.



Esquema 7.12

Aquests productes de la reacció provenen de la reacció de l'amina amb l'aldehid provinent de l'oxidació (P1) i la posterior hidrogenació (P2), així com de l'oxidació de la benzilamina a benzilimina i conseqüent atac nucleòfil de l'amina sobre aquest producte per donar el producte de condensació (P3) i finalment la hidrogenació (P4).

S'ha de fer notar que en absència de catalitzador s'obté després de 24 hores de reacció al voltant d'un 1% per cadascun dels productes de condensació (P1 i P3); és a dir, que de forma minoritària es dona l'oxidació dels substrats, sense catalitzador, però en cap cas es poden reduir els productes d'aquests sense. A la Taula 7.3 es presenten alguns dels resultats obtinguts en assajos d'aquesta reacció en presència de catalitzador.

Taula 7.3. Resultats de l'alquilació de benzilamina amb 2-feniletanol.

#	CATALITZADOR	P1 ^a	P2 ^a	P3	P4	CONVERSIÓ ^b
1	[Ru(cp)(PNHpy)(PPh ₃)]Cl	10	38	16	36	99.9
2	[Ru(cp)(Pqn)(PPh ₃)]Cl	66	-	33	-	24.2
3	[Ru(cp)(Pan)(PPh ₃)]Cl	47	3	49	1	76.5

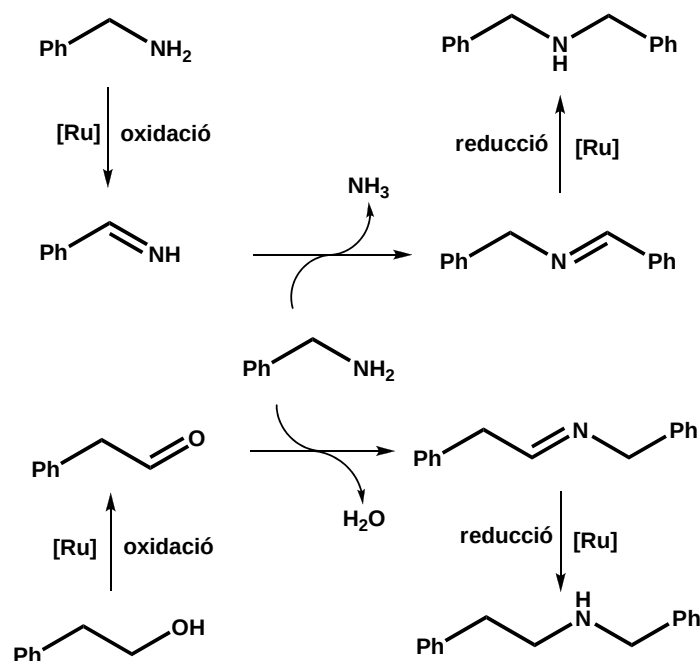
^a Percentatge del producte de conversió com P1, P2, P3 o P4 (Esquema 7.12).

^b Conversió total a les 24 h respecte de l'amina inicial.

Condicions de reacció: 4 mmol de benzilamina, 4 mmol de 2-feniletanol, 0.02 mmol de catalitzador, 0.06 mmol de ^tBuOK. Toluè com dissolvent per a un volum total de 10 ml.

En tots els casos es va observar que l'alcohol restava en més quantitat que l'amina i que quan aquesta es consumia completament (entrada 1) encara es podia observar alcohol en la reacció. El resultat de l'entrada 1 amb el complex [Ru(cp)(PNHpy)(PPh₃)]Cl indiquen que l'oxidació del alcohol i de l'amina es produeixen en proporcions similars. Els productes P1 i P2 provenen de la reacció alcohol i amina,

mentre P3 i P4 provenen de la condensació de dues molècules d'amina, Esquema 7.13. Els resultats de les entrades 2 i 3 també mostren una competència entre l'oxidació de l'amina i de l'alcohol.



Esquema 7.13

7.3. Conclusions

Com a resum de les reaccions d'alquilació d'amines assajades es pot dir que $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$ dóna un dels millors resultats descrits per la metilació d'amines, en concret la ciclohexilamina, amb metanol. Pel que fa a l'alquilació d'anilina amb alcohol benzílic, els resultats assolits amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$ són comparables als descrits amb els millors complexos d'iridi, que són els més eficients per a aquesta reacció. Finalment, no ha estat possible obtenir l'amida a partir de la reacció del 2-feniletanol amb benzilamina, com s'havia descrit prèviament amb un complex de ruteni. La reacció, en les mateixes condicions, dóna una mescla dels productes de condensació i reducció de l'alcohol i l'amina, i de la condensació de dues molècules d'amina en proporcions variables i sense aplicació sintètica pràctica.

7.4. Referències

- ¹ (a) Salvatore, R. N.; Yoon, C. H.; Jung, K. W.; *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7785–811. (b) Salvatore, R. N.; Nagle, A. S.; Jung, K. W.; *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 674–83. (c) Chiappe, C.; Pieraccini, D.; *Green Chem.*, **2003**, 5, 193–7.
- ² Eller, K.; Henkes, E.; Rossbacher, R. i Höke, H. en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, Weinheim, **2000**.
- ³ Bariwal, J.; Van der Eycken, E.; *Chem Soc Rev.*, **2013**, 42, 9283–303.
- ⁴ (a) Sheehan, J. C.; Bolhofer, V. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 6, 2786–8. (b) Gibson, M.S.; Bradshaw, R.W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, 7, 12, 919–30. (c) Mitsunobu, O.; *Comp. Org. Syn.*, **1991**, 6, 79–85.
- ⁵ (a) Szardenings, A. K.; Burkoth, T. S.; Look, G. C.; Campbell, D. A.; *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6720–2. (b) Bhattacharyya, S.; *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 2401–4.
- ⁶ Corbin, D.R.; Schwarz, S.; Sonnischen, G.C.; *Catalysis Today*, **1997**, 37, 71–102.
- ⁷ Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2358–64.
- ⁸ Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795–892.
- ⁹ Saidi, M. R.; Najmodin, A.; *Org. Lett.*, **2005**, 7, 17, 3649–51.
- ¹⁰ (a) Khai, B.-T.; Concilio, C.; Porzi, G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 249. (b) Arcelli, A.; Khai, B.-T.; Porzi, G. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 231, 1, 93–6. (c) Murahashi, S.-I.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 22, 2443–65.
- ¹¹ Guyot, A.; Fournier, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1930**, 47, 203–10.
- ¹² Schwoegler, E. J.; Adkins, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 3499–502.
- ¹³ Hamada, H.; Kuwahara, Y.; Sato, T.; Wakabayashi, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 55–60.
- ¹⁴ Brown, A. B.; Reid, E. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1924**, 46, 1836–9.
- ¹⁵ (a) Ishii, Y.; Sakaguchi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 909–20. (b) Fujita, K.-i.; Yamaguchi, R.; *Synlett* **2005**, 560–71.
- ¹⁶ Balcells, D.; Nova, A.; Clot, E.; Gnanamgari, D.; Crabtree, R. H.; Eisenstein, O.; *Organometallics*, **2008**, 27, 2529–35.
- ¹⁷ Crabtree, R. H.; Eisenstein, O.; Nova, A.; Balcells, D.; Schley, N. D.; Dobereiner, G. E.; *Organometallics*, **2010**, 29, 6548–58.
- ¹⁸ Blank, B.; Madalska, M.; Kempe, R.; *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 749–58.
- ¹⁹ Blank, B.; Kempe, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 924–5.
- ²⁰ Kempe, R.; Michlik, S.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 13193–98.
- ²¹ Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M.; *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 1611–41.
- ²² Watanabe, Y.; Morisaki, Y.; Kondo, T.; Mitsudo, T.; *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 4214–8.
- ²³ (a) Murahashi, S.-I.; Kondo, K.; Hakata, T.; *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 229–32. (b) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Saito, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7846–7. (c) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H.; *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4319–27.
- ²⁴ Arcelli, A.; Khai, B.-T.; Porzi, G.; *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 235, 93–6.
- ²⁵ Del Zotto, A.; Baratta, W.; Sandri, M.; Veraldo, G.; Rigo, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 524–9.
- ²⁶ McGowan, P. C.; Rodríguez-Bárcano, A.; Fonseca, J. D. A.; Blacker, A. J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1974–83.
- ²⁷ Gunanathan, C.; Milstein, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8661–4.
- ²⁸ Blaser, H.-U. i Spindler, F. en *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Heidelberg, **1999**, 1, 256–9.
- ²⁹ Noyori, R. en *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**, cap. 2.
- ³⁰ Madsen, R.; Nordstrom, L. U.; Vogt, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17672–3.

CONCLUSIONS GENERALS

1. La reacció del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ amb els lligands heterobidentats que contenen enllaços N-H (Pan, Pnaph i PNHpy) formen exclusivament els complexos catiònics $[\text{Ru}(\text{cp})(P,N\text{-donador})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, a causa de l'estabilització que proporcionen els enllaços hidrogen entre el catió i l'anió clorur. Contràriament, els lligands aminofosfina, amb una amina terciària (PanNMe₂ i PnaphNMe₂) formen exclusivament els complexos neutres $[\text{RuCl}(\text{cp})(P,N\text{-donador})]$. Els lligands fosfinoïmina (Pqn, PNMepy i PCH₂py), a més del lligand PanNMe, formen els dos complexos, catiònic i neutre, en diferents proporcions. Finalment, el lligand PCH₂CH₂py forma, a més del complex neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$, un altre complex també neutre $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]$, en que el lligand heterobidentat es coordina només a través de la fosfina ($\kappa^1\text{P}$), mostrant l'hemilabilitat d'aquest lligand.
2. Per tal d'obtenir els complexos neutres de forma selectiva, s'ha assajat la reacció dels lligands *P,N*-donadors amb el precursor $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$. D'aquesta forma s'han obtingut selectivament els complexos neutres $[\text{RuCl}(\text{cp})(P,N\text{-donador})]$ pels lligands PanNMe, PnaphNMe₂, PCH₂py i PCH₂CH₂py. No ha estat possible obtenir aquests complexos neutres pels lligands Pan i PNHpy, ja que aquests continuen formant complexos iònics $[\text{Ru}(\text{cp})(\kappa^1\text{P-PN})(\kappa^2\text{-PN})]\text{Cl}$ (PN = Pan i PNHpy) en els que els lligands exhibeixen dos modes de coordinació, bidentat i monodentat, preservant d'aquesta forma l'estabilitat proporcionada pels enllaços hidrogen entre el catió complex i l'anió clorur. S'ha de concloure, per tant, que amb aquets lligands l'estabilització per enllaç hidrogen és determinant en la formació dels complexos, catiònics o neutres.
3. Alguns dels lligands investigats reaccionen amb triclorur de ruteni hidratat en medi aquo-alcohòlic per formar complexos neutres $[\text{RuCl}_2(P,N\text{-donador})_2]$ (*P,N*-donador = Pan, PanNMe, PanNMe₂, PnaphNMe₂, Pqn, PCH₂py, PCH₂CH₂py).

Aquests complexos mostren tres diferents geometries, depenent del lligand. S'ha intentat racionalitzar l'estabilitat de l'estereoquímica d'aquests complexos mitjançant càlculs teòrics de DFT.

4. Mitjançant estudis electroquímics s'ha establert que l'oxidació del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ està associada a la desprotonació de l'amina, mantenint l'espècie oxidada de Ru(III) una càrrega 1+. La resolució d'estructures de difracció de raig X, juntament amb aquestes dades, mostren que de les dissolucions parcialment oxidades del complex de Ru(II) s'obtenen sòlids cristal·lins $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]_{1-x}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)]_x\text{Cl}$, on PanH és la forma desprotonada del lligand Pan ($o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}^+$). Aquestes sals de color verd poden ser considerades dissolucions sòlides de les sals dels cations $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$ groc i $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cp})(\text{PanH})(\text{PPh}_3)]^+$ blau.
5. Tots els complexos sintetitzats presenten activitat catalítica en la reacció de transferència d'hidrogen per a la reducció de cetones. El complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ presenta els millors resultats amb un TOF superior a 5000 h^{-1} i conversions del 85% en 24 h, per assajos en relacions molars de substrat/catalitzador= 20000. Els complexos sintetitzats no són actius per hidrogenació de cetones.
6. Els complexos sintetitzats són actius en reaccions d'alquilació d'amines amb alcohols. En la reacció de metilació de la ciclohexilamina el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$ mostra els millors resultats, comparables als millors descrits a la literatura. En la reacció d'alquilació d'anilina, els millors resultats s'obtenen amb el complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$, que també és comparable al millor resultat descrit fins al moment.

EXPERIMENTAL

9.1. Instrumentació i purificació de dissolvents

9.1.1. Espectroscòpia de RMN

Els espectres de ^1H , ^{13}C i ^{31}P es varen enregistrar amb els aparells del Servei de RMN de la UAB, Bruker Avance-250, Bruker Avance-360 o Bruker ARX-400. En els espectres de protó s'utilitzà com a referència interna el senyal de CHCl_3 a 7.26 ppm i de CH_2Cl_2 a 5.32 ppm; i com a referència externa el senyal del TMS. Els espectres de carboni s'enregistraren en tots els casos desacoblats del protó; com a referència interna es va utilitzar el senyal de CHCl_3 a 77.16 ppm, i com a referència externa el senyal del TMS. Finalment, els espectres de fòsfor també s'enregistraren en tots els casos desacoblats de protó i com a referència externa s'utilitzà una dissolució de H_3PO_4 al 85%.

9.1.2. Espectroscòpia de masses d'alta resolució (EMAR-IES)

Les anàlisis de massa d'alta resolució es van realitzar al Servei d'Anàlisi Químic de la UAB amb un aparell micrOTOFQ de Bruker amb una font d'electrosprai (IES) Apolo II.

9.1.3. Anàlisi elemental

Les anàlisis de C, H i N dels complexos es van realitzar al Servei d'Anàlisi Química de la UAB amb un aparell Carlo Erba CHN EA-1108.

9.1.4. Espectroscòpia d'Infraroig

Els espectres d'infraroig en mode ATR (Attenuated Total Reflection) s'han enregistrat al Servei d'Anàlisi Químic de la UAB en un espectrofotòmetre Tensor 27 de Bruker equipat amb un ATR Specac Golden Gate (ATR de diamant d'una sola reflexió).

9.1.5. Difracció de RX

L'estructura cristal·lina dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PNMepy})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$, $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$ es va determinar per difracció de raigs X d'un monocristall en el Servei de Difracció de la UAB. L'aparell utilitzat va ser un Bruker SMART APEX. L'estructura cristal·lina va ser enregistrada en tots el casos a temperatura ambient i, en els casos en que el monocristall era poc estable perquè va cristal·litzar amb dissolvent a l'interior de l'estructura, es va aplicar un perfluoropolièter de marca ALDRICH (FOMBLIN) que actua com a cobertura i reté els dissolvents necessaris per tal que no es degradi el cristall durant la recollida de dades. La resolució de les estructures s'ha realitzat mitjançant el paquet de software WINGX v1.70.01¹, i per a les representacions gràfiques s'ha usat el programa ORTEP3v2.²

9.1.6. Reactor i instal·lació de gasos a alta pressió

El reactor emprat és un autoclau model Chemi-Press de la casa Trallero and Schlee. El reactor és d'acer inoxidable AISI-316, té una capacitat de 80 ml i està equipat amb un manòmetre, una vàlvula de seguretat ajustable, una sonda de temperatura interior teflonada i una clau de pressa de mostres. A la Figura 9.1 es mostra un esquema d'aquest reactor. Com a sistema calefactor s'utilitza una resistència elèctrica en una carcassa externa connectada a un sistema autorregulable de la temperatura, una unitat de control PID FUJI μP . La dissolució s'agita amb un agitador magnètic AGIMATIC-N SELECTA.

La Figura 9.2 mostra la instal·lació de gasos que s'ha utilitzat per a alimentar el reactor. Aquesta instal·lació permet treballar amb dos gasos (CO i H_2), tot i que en aquest cas només s'ha fet servir l'entrada de H_2 per carregar el reactor amb 30 bar de pressió a través de la connexió d'alta pressió. Aquest sistema també permet la connexió a un reactor a través d'una vàlvula de baixa pressió (per pressions inferiors a 30 bar) amb la que es pot treballar amb un dipòsit pulmó que permet tenir dins del reactor una pressió constant al llarg de la reacció.

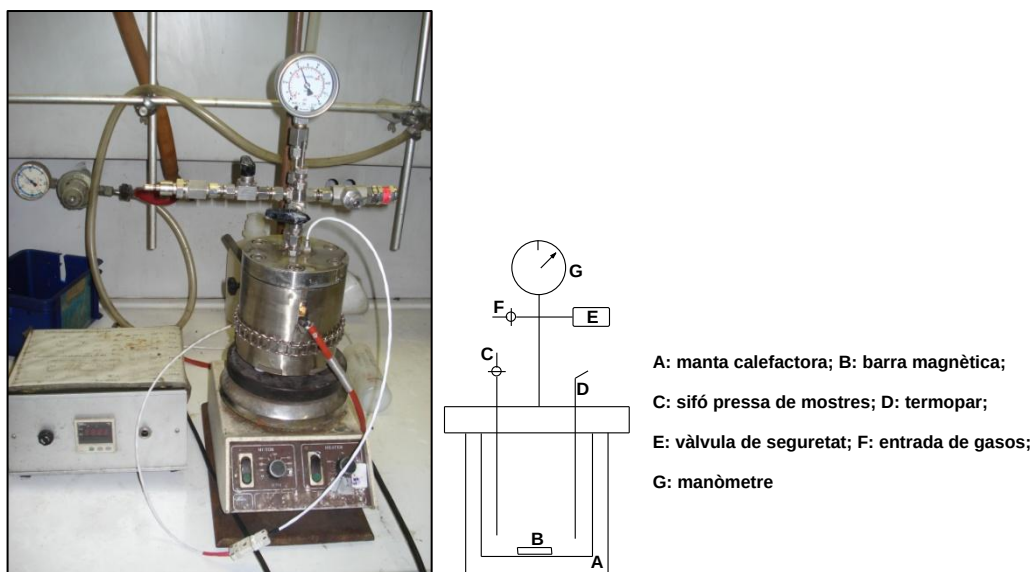


Figura 9.1. Esquema del reactor emprat per a les reaccions sota pressió d'hidrogen.

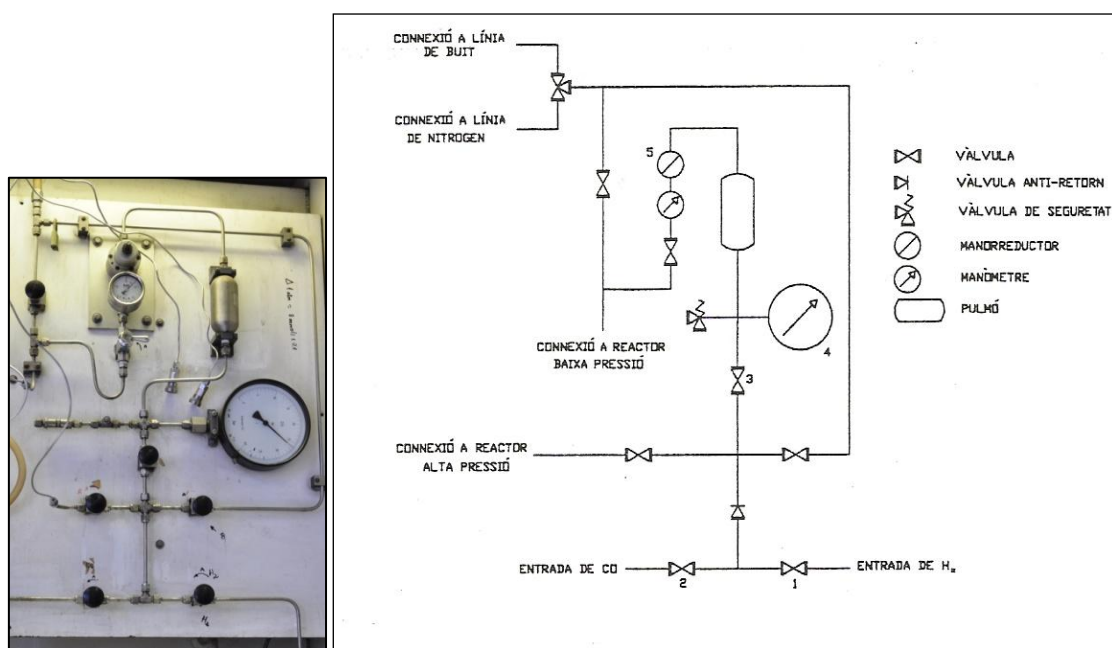


Figura 9.2. Esquema de la instal·lació completa de gasos utilitzada en els experiments d'hidrogenació.

En alguns dels experiments realitzats s'ha connectat el reactor a una unitat de control Parr 4548, un transductor, amb monitorització per ordinador que permet controlar la caiguda de pressió al llarg del temps.

9.1.7. Cromatografia de gasos

Les conversions i selectivitats dels experiments catalítics d'alquilació d'amines amb alcohols es van determinar per cromatografia de gasos, mitjançant un cromatògraf HP5890 de Hewlett Packard, equipat amb un detector d'ionització de flama (FID) i amb una columna HP-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.25 µm de gruix de la pel·lícula interna constituïda per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà. Les reaccions de transferència d'hidrogen i hidrogenació es van analitzar mitjançant un cromatògraf KONIK-3000 HRGC equipat amb un injector *split*, un detector FID i una columna semicapil·lar polar BP20 Wax (polietilenglicol) de 25 m de longitud, 0.53 mm de diàmetre intern i 1 µm de gruix de pel·lícula. Els equips es controlen amb un ordinador Pentium equipat amb el software Hewlett Packard que permet l'adquisició i tractament de les dades.

9.1.8. Espectroscòpia de masses

Els espectres de masses han estat realitzats en un cromatògraf de gasos G1800A Hewlett Packard que disposa d'un detector d'ionització per impacte electrònic i una columna HP-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.25 µm de gruix de pel·lícula. La fase estacionària està formada per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà. L'equip es controla amb un ordinador Pentium equipat amb el software Hewlett Packard que permet l'adquisició i tractament de dades.

9.1.9. Purificació i tractament de dissolvents i reactius

Els dissolvents emprats en la síntesi de lligands i complexos i en les reaccions catalítiques van ser tractats abans d'ésser usats. El THF, èter dietílic, toluè i hexà van ser pressecats durant un mes amb sodi metàl·lic i es van destil·lar sobre sodi laminat i benzofenona. El MeOH sense pressecat, es destil·là sobre magnesi i iode. El diclorometà es va pressecar amb clorur de calci i es va destil·lar sobre hidrur de calci. L'isopropanol va ser adquirit de qualitat anàlisi de marca FLUKA i es va destil·lar sobre hidrur de calci. Un cop recollits els dissolvents previ al seu ús es van desgasar amb N₂ gas.

Els reactius comercials emprats varen ser usats sense tractament previ, amb excepció del ciclopentadiè, que va ser obtingut pel procediment habitual de

descomposició tèrmica del seu dímer, producte de la reacció de Diels-Alder, seguit d'una destil·lació.

Els productes es van preparar treballant amb tècniques Schlenk.³

Per precaució, tant lligands com complexos varen ser conservats rutinàriament en atmosfera inert.

9.2. Síntesi de lligands

9.2.1. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)anilina [Pan]

Part 1. Síntesi del (2-aminofenil)trifenilfosfoni

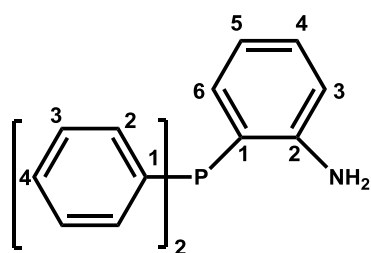
Aquest producte s'ha preparat seguint el procediment descrit a la bibliografia.^{4,5}

En un baló de 250 ml s'introdueixen 19.3 g de 2-cloroanilina (150 mmol), 39.3 g de trifenilfosfina (150 mmol) i 1.0 g de clorur de níquel anhidre (75 mmol). Sota atmosfera de nitrogen, es connecta el baló a un capçal de destil·lació, un refrigerant, un colze i un baló col·lector, i s'escalfa la mescla en un bany d'oli de silicona a 200 °C durant 4 hores, mentre s'agita contínuament. Una petita quantitat d'aigua residual es recull en el baló de destil·lació. A continuació, la mescla fosa de color blau intens es refreda a 180-160 °C i s'afegeix lentament a 90 ml d'aigua, prèviament escalfada a 60 °C i acidificada amb unes gotes d'HCl concentrat. Es renta el baló amb 60 ml més d'aigua acidificada, que es combina amb la mescla anterior i es deixa agitant fins que el seu color blau esdevé verd. Un cop s'ha refredat la mescla, s'extreu amb dietil èter (1 x 45 ml i 2 x 30 ml) per eliminar els reactius que no han reaccionat. El producte s'extreu amb diclorometà (3 x 45 ml) i la fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre. S'evapora la dissolució al rotavapor fins que s'obté un oli. A continuació, s'afegeixen 75 ml de THF amb agitació, el que provoca la precipitació d'un sòlid blanc. La mescla es refreda a la nevera tota la nit i a continuació es filtra el clorur de (2-aminofenil)trifenilfosfoni, que es renta amb THF (3 x 25 ml) i èter etílic (3 x 20 ml). El sòlid s'asseca a 120 °C durant tota la nit per a obtenir 26.3 g (45% de rendiment).

Part 2. Síntesi de Pan

En un baló Schlenk i sota atmosfera de nitrogen es prepara una dissolució de "naftilur de sodi", afegint 75 ml de THF sec, 7.6 g de naftalè (59 mmol) i 1.25 g de sodi

finament tallat (54 mmol). Amb agitació constant, el baló es submergeix en un bany de gel-aigua, per evitar que es sobreescalfi i es manté d'aquesta forma durant 2 hores. A continuació, es refreda la mescla amb una mescla criogènica de neu carbònica i acetona, i s'afegeixen, lentament i amb agitació constant, 9.6 g del producte sòlid obtingut anteriorment (clorur de (2-aminofenil)trifenilfosfoni) (25 mmol). Completada l'addició, la mescla es deixa en agitació, mentre s'escalfa a temperatura ambient. S'afegeixen a la mescla de reacció 0.3 g d'àcid acètic glacial i després 15 ml d'una dissolució de clorur d'amoni al 20% en aigua i, si és precís, suficient aigua per dissoldre tots els sòlids. Es separa la fase orgànica per decantació i a continuació s'extreu la fase aquosa amb 15 ml d'èter etílic. Es combinen les fases orgàniques, s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora la dissolució resultant al rotavapor. A l'oli que resulta, que és el producte impurificat, s'hi afegeixen 75 ml d'etanol i després una dissolució de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 ml d'etanol, la qual cosa provoca la formació d'una suspensió marró. S'afegeixen 0.3 ml d'àcid trifluoroacètic i es deixa la mescla a la nevera tota la nit. Al dia següent, es filtren els cristalls de color taronja del complex $[\text{Ni}(\text{Pan})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 i es renten amb etanol (3 x 30 ml) i èter etílic (3 x 30 ml). El sòlid així obtingut s'afegeix a una mescla de 90 ml d'aigua/toluè (1 : 1), s'escalfa fins a temperatura de reflux i s'afegeix HCl concentrat gota a gota fins que es dissolen tots els sòlids. La fase orgànica esdevé color groc pàl·lid i l'aquosa color verd. Es separen les dues fases i es renta la fase aquosa amb 7.5 ml addicionals de toluè. Es combinen les fraccions orgàniques i s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre. Mitjançant una columna cromatogràfica petita (2.5 x 10 cm) farcida d'alúmina, es purifica el producte, emprant toluè per acabar d'arrossegar-lo. Es concentra la dissolució resultant i l'oli es recristal·litza amb 30 ml d'etanol, obtenint-se un sòlid blanc que es renta amb etanol (2 x 15 ml). Rendiment: 2.21 g (32%).



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 3.45 (sa, 2H, NH_2); 6.55-6.80 (m, 3H, H_3 H_5 H_6 an); 7.00-7.40 (m, 11H, H_4 an i Ph). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.56 MHz, CDCl_3 ; ppm): 115.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz, C_3 an); 118.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 1.8$ Hz, C_5 an); 119.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.2$ Hz, C_1 an); 128.7 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 7.2$ Hz, C_3 Ph); 128.9 (s, 2C, C_4 Ph); 130.5 (s, C_4 an); 133.8 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 19.0$ Hz, C_2 Ph); 134.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz, C_6 an); 135.5 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 8.2$ Hz, C_1 Ph); 149.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 19.9$ Hz, C_2 an). RMN

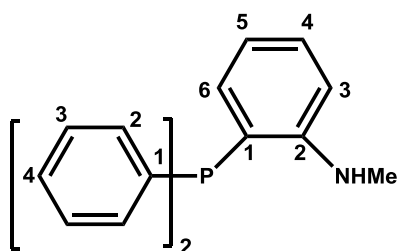
de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (145.78 MHz, CDCl_3 ; ppm): -19.8 (s). GC-MS: 277 (M^+), 198 (M-79), 183 (M-94), 169 (M-108).

9.2.2. Síntesi del lligand *N*-metil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe]

Aquest producte s'ha preparat seguint el procediment descrit a la bibliografia,⁶ però modificant el procés de purificació.

En un baló Schlenk de 250 ml s'afegeix *N*-metilanilina (1.73 ml; 16 mmol) dissolts en 30 ml de THF sec i desgasat. Es refreda a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ i s'afegeix *n*-BuLi (6.3 ml de 2,5M en hexà; 16 mmol) gota a gota. Es deixa escalfar a temperatura ambient. Seguidament es fa passar $\text{CO}_2(\text{g})$, el més sec possible, per la mescla fins a obtenir una dissolució groguenca i transparent, aproximadament uns 15 minuts.

A continuació es torna a refredar a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ i s'afegeix en 11 ml de $^t\text{BuLi}$ (1.7 M; 19 mmol) gota a gota, el que provoca l'aparició d'un precipitat blanc. S'agita i lentament es deixa escalfar la mescla fins als $-35\text{ }^\circ\text{C}$, mantenint la temperatura durant 1 hora. A aquesta temperatura s'afegeix gota a gota Ph_2PCl (2.85 ml; 16 mmol) dissolts en 15 ml de THF sec i desgasat. S'agita i es deixa escalfar a temperatura ambient durant la nit, obtenint una dissolució de color vermell molt intens. En aquest punt, s'afegeixen 15 ml d'HCl 2M gota a gota, formant una dissolució taronja i observant-se desprendiment de CO_2 . Un cop s'acaba l'efervescència es neutralitza la dissolució amb una dissolució de KOH al 30%. Seguidament s'afegeixen 50 ml d'aigua i es fan extraccions amb Et_2O (3 x 50 ml). Es separa la fracció orgànica, es renta amb aigua (2 x 50 ml) i s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre. Es filtra la dissolució i s'evapora al buit obtenint un sòlid blanc. La purificació del producte es realitza a través d'una cromatografia de columna amb gel de sílice i CH_2Cl_2 -hexà (2 : 1) i posterior recristal·lització en EtOH bullint. El producte s'obté com un sòlid blanc cristal·lí. *Rendiment*: 2.00 g (43%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.84 (s, 3H, Me); 6.71 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=8.0\text{ Hz}$, $H_4\text{ an}$); 6.84-6.80 (m, 2H, $H_3\ H_5\text{ an}$); 7.28-7.34 (m, 11H, $H_6\text{ an i Ph}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 32.2 (s, NHMe); 128.7 (s, $\text{C}_3\text{ an}$); 128.8 (s, $\text{C}_5\text{ an}$); 129.0 (s, 2C, $\text{C}_4\text{ Ph}$);

131.0(s, C_4 an); 133.7(s, 4C, C_3 Ph); 133.9(s, 4C, C_2 Ph); 134.8(s, C_6 an); 135.6 (s, 2C, C_1 Ph); 135.7 (s, C_1 an). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): -22.9 (s). GC-MS: 291(M^+), 271 (M-30), 212 (M-79), 200 (M-91), 183 (M-108).

9.2.3. Síntesi del lligand *N,N*-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina [PanNMe₂]

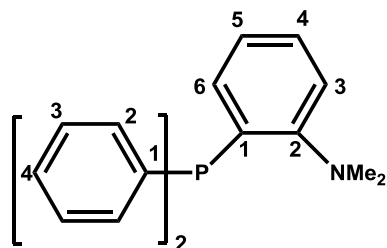
Part 1. Síntesi de la o-bromodimetilanilina

Aquest producte s'ha preparat seguint el procediment descrit a la bibliografia.⁷ En un baló s'afegeix *o*-bromoanilina (6.5 g; 38 mmol) i 20 ml d'aigua. Seguidament, s'afegeix un equivalent de dimetilsulfat (3.6 ml), es deixa agitant fins que la mescla s'homogenitza i es neutralitza amb una dissolució de KOH al 25% deixant la mescla en un bany de gel. A continuació, es torna a afegir un altre equivalent de dimetilsulfat i es repeteix la neutralització, aquest cop afegint un lleuger excés de base. Per últim, s'afegeix un altre equivalent addicional de dimetilsulfat i es deixa reposar 1 hora amb agitació. Es comprova que la dissolució és alcalina. A continuació, es fan extraccions amb èter dietílic (3 x 10 ml), les fases orgàniques combinades es renten amb aigua (3 x 10 ml) i s'assequen amb K_2CO_3 anhidre. El dissolvent s'evapora al rotavapor a pressió reduïda per obtenir el producte en forma d'un oli. *Rendiment*: 5.10 g (68%)

Part 2. Síntesi de N,N-dimetil-2-(difenilfosfino)anilina

Aquest producte s'ha preparat seguint el procediment descrit a la bibliografia.⁸ Treballant sota atmosfera inert, en un baló Schlenk de 100 ml es posen 10 ml de *n*-BuLi (2.5 M; 25 mmol) i es refreda a -25 °C. Seguidament s'afegeix *o*-dimetilbromoanilina (5 g; 25 mmol) dissolta en 10 ml de Et_2O sec i desgasat, gota a gota durant 1 hora. Després la mescla es deixa escalfar a temperatura ambient durant 1 hora i, a continuació, es torna a refredar a -40 °C per afegir Ph_2PCl (4.5 ml; 24 mmol) dissolts en 5 ml d'èter de forma molt lenta (aproximadament 2 hores), sense deixar que la dissolució es torni vermella. Un cop acabada l'addició es deixa escalfar a temperatura ambient durant 1 hora i després, en un bany de gel-aigua, s'afegeix una dissolució d'HCl 1N per acidificar la mescla. Es fan extraccions amb Et_2O (3 x 10 ml), la fase aquosa es neutralitza amb NaOH concentrat i es tornen a fer extraccions amb Et_2O (3 x 10 ml). Les fases orgàniques combinades s'assequen amb K_2CO_3 i s'evapora el dissolvent al buit. El residu es recristalitza en el mínim d'EtOH bullint. El sòlid blanc

obtingut es renta amb EtOH fred (3 x 5 ml) i aigua freda (3 x 5 ml) per a obtenir el producte com un sòlid blanc cristal·lí. *Rendiment*: 3.21 g (42%)



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.7 (s, 6H, NMe_2); 6.9 (sa, 1H, H_3 an); 7.0 (sa, 1H, H_5 an) 7.2-7.5 (m, 12H, Ph , H_4 i H_6 an); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 45.8 (s, 2C, NMe_2); 121.0 (sa, C_3 an); 124.7 (sa, C_5 an); 128.5 (sa, 6C, C_3 C_4 Ph); 130.2 (sa, C_4 an); 131.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz, C_6 an); 133.9 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 20.1$ Hz C_2 Ph); 134.8 (sa, C_1 an); 138.2 (sa, C_1 Ph) 138.2 (sa,); 158.2 (sa, C_2 an); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): -14.5 (s). GC-MS: 305(M^+), 290($\text{M}-15$), 275($\text{M}-30$), 261 ($\text{M}-44$), 226 ($\text{M}-79$), 214 ($\text{M}-91$), 196 ($\text{M}-109$).

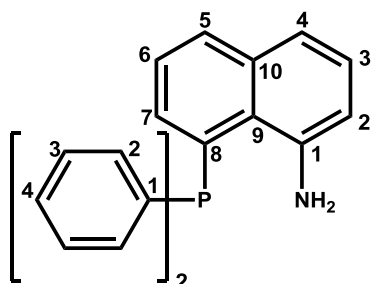
9.2.4. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)naftilamina [Pnaph]

Aquest producte s'ha preparat seguint el procediment descrit a la bibliografia,⁹ amb algunes modificacions.

Prèviament a la síntesi, s'asseca naftilamina afegint toluè i destil·lant la mescla azeotròpica toluè-aigua i evaporant el toluè residual.

En un baló Schlenk de 250 ml es posa 1-naftilamina (1.43 g; 10 mmol), dissolta en 10 ml d'èter sec i desgasat. Es refreda la dissolució a -20 °C i s'afegeix gota a gota, durant uns 30 minuts, 4.4 ml de $n\text{-BuLi}$ (2.5 M; 11 mmol). Després es deixa agitant durant 30 min més a la mateixa temperatura i seguidament s'addiciona 1.4 ml de Me_3SiCl (11 mmol) lentament i es deixa agitant durant 1 hora. A continuació, s'afegeix 13.2 ml de $n\text{-BuLi}$ (2.5 M; 33 mmol) gota a gota, a una temperatura de -30 °C, i al finalitzar es deixa agitant durant 3 hores a la mateixa temperatura; després es deixa escalfar a temperatura ambient durant tota la nit. A continuació, es torna a refredar la mescla a -30 °C i s'afegeix molt lentament Ph_2PCL (1.8 ml; 10 mmol) dissolt en 20 ml d'èter dietílic, durant unes 3 hores. Al finalitzar l'addició es deixa escalfar a temperatura ambient durant unes 4 hores. Seguidament s'afegeix gota a gota, en un bany de gel-aigua, una dissolució d'HCl 1M fins a neutralitzar la dissolució, que ha de ser nítida en aquest punt. Es fan extraccions amb Et_2O (3 x 30 ml) i s'assequen les fases orgàniques combinades amb Na_2SO_4 anhidre. Es concentra al buit i es cromatografia el residu en una columna de gel de sílice amb hexà-acetat d'etil (20 : 1) per a obtenir, un

cop evaporat el dissolvent de les fraccions adequades, un oli transparent. S'afegeix EtOH calent i es deixa el baló al congelador varis dies per a obtenir un sòlid que rentant amb hexà (3 x 5 ml) dóna lloc al producte en forma d'un sòlid cristal·lí lleugerament groc. *Rendiment*: 0.88 g (27%)



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 5.59 (sa, 2H, NH_2); 6.90 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, H_2 naph); 7.10 (t, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, H_3 naph); 7.25-7.40 (m, 13 H, Ph, H_5 , H_6 i H_7 naph); 7.79 (d, 1H, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, H_4 naph); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 113.2 (s, C_2 naph); 119.8 (s, C_3 naph); 125.0 (s, C_7 naph); 126.5 (s, C_6 naph); 128.7 (d, 4C, $J_{\text{P-C}}=7.0$ Hz, C_2 Ph); 129.0 (s, 2C, C_4 Ph); 130.3 (d, $J_{\text{P-C}}=12.1$ Hz, C_9 naph); 131.0 (s, C_5 naph); 134.0 (d, 4C, $J_{\text{P-C}}=20.1$ Hz, C_3 Ph); 134.1 (s, C_4 naph); 134.7 (d, $J_{\text{P-C}}=9.1$ Hz, C_{10} naph); 136.3 (d, $J_{\text{P-C}}=5.0$ Hz, C_8 naph); 137.1 (d, 2C, $J_{\text{P-C}}=8.0$ Hz, C_1 Ph); 145.4 (s, C_1 naph); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): -4.0 (s) GC-MS: 327 (M^+), 250 (M-77), 218 (M-109), 172 (M-155).

9.2.5. Síntesi del lligand 1-(8-difenilfosfino)-N,N-dimetilnaftilamina [PnaphNMe₂]

Part 1. Síntesi de la 1-(N,N-dimetil)naftilamina

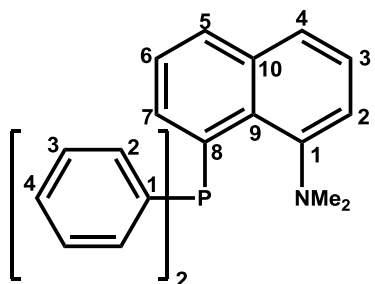
La síntesi d'aquest producte s'ha fet de forma similar a la metilació de la 2-bromoanilina.⁷

En un baló de 250 ml es dissol Na_2CO_3 (15 g; 140 mmol) i 1-naftilamina (5 g; 35 mmol) en 150 ml d'aigua destil·lada. Seguidament s'afegeix dimetil sulfat (17.64 g; 140 mmol) i es deixa agitant durant 2 hores. A continuació, es neutralitza la dissolució amb KOH al 20% i es torna a afegir Na_2CO_3 (15 g; 140 mmol), dimetil sulfat (17.64 g; 140 mmol) i es deixa agitant durant 2 hores més. En aquest punt, es torna a fer l'addició de dimetil sulfat (17.64 g; 140 mmol) i es deixa agitant durant 2 hores, per acabar basificant la dissolució, passat aquest temps, fins a pH=11-13. A continuació, es fan extraccions amb toluè fins que la dissolució aquosa perdi color (3 x 50 ml). Les fases orgàniques combinades s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre, i tot seguit es filtra i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El producte es purifica per cromatografia en silica gel amb hexà-Et₂O (4 : 1) per a obtenir un oli molt viscos després d'evaporar el dissolvent, com a producte que es farà servir directament al següent pas de síntesi. *Rendiment*: 5.39 g (90%)

Part 2. Síntesi de [PnaphNMe₂]

La síntesi d'aquest producte s'ha realitzat millorant un mètode descrit a la bibliografia.¹⁰

En un baló Schlenk de 250 ml es dissol 1-(*N,N*-dimetil)naftilamina (5.3 g; 31 mmol) en 60 ml de THF sec i desgasat. Es refreda a -30 °C i s'afegeixen 13 ml de *n*-BuLi (2.5 M; 33 mmol) gota a gota. Una vegada feta l'addició es deixa agitant a la mateixa temperatura durant 1 hora. A continuació, s'afegeixen 5.7 ml de Ph₂PCl (31 mmol) durant 2 hores a -30 °C. Un cop feta l'addició es deixa agitant durant 2 hores més i es deixa escalfar a temperatura ambient durant tota la nit. A continuació s'afegeixen 40 ml d'aigua desgasada i s'acidifica la dissolució fins que s'arriba a una situació on hi hagi dues fases ben diferenciades. Es separa la fase orgànica i es fan extraccions amb èter dietílic (2 x 20 ml). Les fases orgàniques combinades s'assequen amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent al buit. El producte es purifica per cromatografia de columna amb silica gel i toluè com eluent, es recristalitza en EtOH i es renta amb hexà per a obtenir un sòlid groguenc cristal·lí. *Rendiment*: 4.96 g (45%)



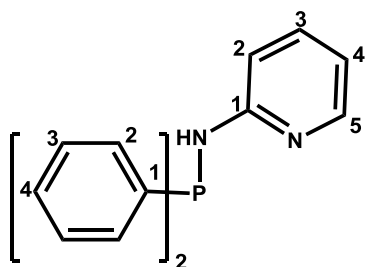
RMN de ¹H (250.16 MHz, CDCl₃; ppm): 2.41 (s, 6H, NMe₂); 7.10 (m, 1H, H₂ naph); 7.35-7.65 (m, 13H, H₃ H₆ H₇ naph i Ph); 7.77(d, 1H, J=10.0 Hz, H₅ naph); 7.99 (d, 1H, J=7.5Hz, H₄ naph); RMN de ¹³C{¹H} (100.61 MHz, CDCl₃; ppm): 46.1 (s, 6C, NMe₂); 120.1 (s, C₂ naph); 124.6 (d, J_{P-C}= 15.1 Hz, C₇ naph); 125.8 (d, J_{P-C}= 7.0, C₆ naph); 126.3 (s, C₃ naph); 127.0 (s, C₅ naph); 128.8 (d, 4C, J_{P-C}= 9.1 Hz, C₂ Ph); 129.1 (d, 2C, J_{P-C}= 13.1 Hz, C₄ Ph); 130.0 (s, C₄ naph); 131.7 (d, J_{P-C}= 7.0 Hz, C₉ naph); 133.4 (d, 4C, J_{P-C}= 17.1 Hz, C₃ Ph); 135.2 (d, J_{P-C}= 4.0 Hz, C₁₀ naph); 136.0 (d, J_{P-C}= 8.0 Hz, C₈ naph); 138.2 (d, 2C, J_{P-C}= 13.1 Hz, C₁ Ph); 151.3 (s, C₁ naph); RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CDCl₃; ppm): -2.1 (s) GC-MS: 355 (M⁺), 327 (M-28), 281 (M-74), 253 (M-102), 221 (M-134), 171 (M-184).

9.2.6. Síntesi del lligand *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNHpy]

Aquest producte es va sintetitzar d'acord amb el procediment descrit a la bibliografia.¹¹

Es dissolen 1.00 g de 2-aminopiridina (11 mmol) i trietilamina (1.5 ml, 11 mmol) en 20 ml de THF sec. Es refreda la dissolució a 0 °C i s'afegeixen 2.00 ml de Ph₂PCI (11 mmol) gota a gota. Es deixa escalfar la mescla a temperatura ambient i es continua agitant durant 6 hores més. Es separa la sal d'amoni mitjançant filtració i la dissolució resultant s'evapora al buit. L'oli obtingut es dissol en 1.0 ml de CHCl₃ i es precipita afegint 5 ml d'èter dietílic sec i refredant la mescla en el congelador. El producte es filtra sota atmosfera inert i s'asseca al buit per a obtenir un sòlid blanc com a producte.

Rendiment: 1.22 g (40%)

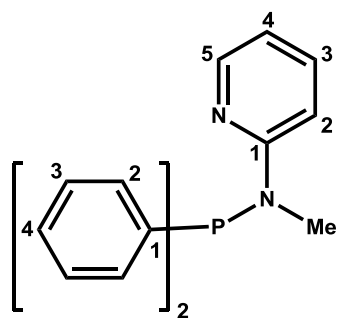


RMN de ¹H (360.13 MHz, CDCl₃; ppm): 5.62 (d, 1H, J_H= 7.2 Hz, -NH); 6.68 (m, 1H, H₄ py); 7.05 (d, 1H, J_H= 10.8 Hz, H₂ py); 7.32-7.38 (m, 6H, H₂ H₄ Ph); 7.43-7.50 (m, 5H, H₃ Ph H₃ py); 8.02 (d, 1H, J_H= 7.2 Hz, H₅ py). RMN de ¹³C{¹H} (90.56 MHz, CDCl₃; ppm): 108.9 (d, J_{P-C}= 15.4 Hz, C₂ py); 115.1 (s, C₄ py); 128.7 (d, 4C, J_{P-C}= 7.2 Hz, C₃ Ph); 129.3 (s, 2C, C₄ Ph); 131.4 (d, 4C, J_{P-C}= 20.8 Hz, C₂ Ph); 137.9 (d, J_{P-C}= 1.8 Hz, C₃ py); 139.6 (d, 2C, J_{P-C}= 10.9 Hz, C₁ Ph); 148.3 (d, J_{P-C}=1.8 Hz, C₅ py); 158.7 (d, J_{P-C}= 20.8 Hz, C₁ py). RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CDCl₃; ppm): 25.4 (s). GC-MS: 278 (M⁺), 201 (M-77), 183 (M-95), 123 (M-155)

9.2.7. Síntesi del lligand N-metil-N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina [PNMepy]

Per a la preparació del producte s'ha modificat el mètode descrit a la bibliografia,¹¹ aconseguint una millora en l'obtenció.

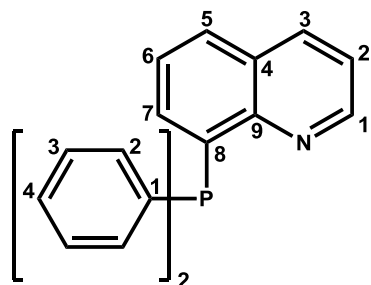
Aquest lligand s'ha preparat sota atmosfera de nitrogen, es dissolen 1.0 g (9 mmol) de 2-metilaminopiridina i 2 ml de trietilamina en 20 ml de THF. Es refreda la dissolució a 0 °C en un bany d'aigua/gel i s'afegeixen gota a gota 2 ml (11 mmol) de Ph₂PCI gota a gota. Es deixa escalfar la mescla a temperatura ambient i es deixa amb agitació constant durant 6 hores. Es separa per filtració la sal amoni formada i la dissolució resultant s'evapora al buit. L'oli obtingut com a residu es recristalitza amb una mescla d'èter dietílic sec i hexà (1 i 5 ml). La mescla es refreda a -20 °C, el sòlid es filtra sota atmosfera inert i es renta amb 1 ml d'hexà, per a obtenir el producte en forma d'un sòlid blanc. *Rendiment:* 1.84 g (70%)



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.94 (d, 3H, $J_{\text{P-H}} = 1.5$ Hz, *Me*); 6.75 (t, 1H, $J_{\text{H}} = 5.0$ Hz, H_4 *py*); 7.20-7.65 (m, 11H, *Ph* i H_2 *py*); 7.77 (t, 1H, $J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, H_3 *py*); 8.26 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 5.0$ Hz, H_5 *py*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (62.90 MHz, CDCl_3 ; ppm): 34.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.8$ Hz, *Me*); 111.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 22.0$ Hz, C_2 *py*); 115.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 1.3$ Hz, C_4 *py*); 129.0 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 5.7$ Hz, C_3 *Ph*); 129.4 (s, 2C, C_4 *Ph*); 132.3 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 21$ Hz, C_2 *Ph*); 135.7 (dd, 2C, $J_{\text{P-C}} = 20.1$ Hz $J_{\text{P-C}} = 7.5$ Hz, C_1 *Ph*); 137.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.1$ Hz, C_3 *py*); 148.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 1.9$ Hz, C_5 *py*); 161.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 27.0$ Hz, C_1 *py*). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): 51.5 (s). GC-MS: 292 (M^+), 215 (M-77), 183 (M-109); 107 (M-185).

9.2.8. Síntesi del lligand 8-(difenilfosfino)quinoleïna [Pqn]

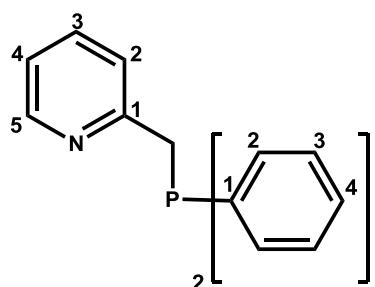
Aquest lligand es va preparar d'acord amb el procediment descrit a la bibliografia¹¹. Una dissolució de 8-cloroquinoleïna (2.04 g, 13 mmol) en 10 ml de THF, s'afegeix sota atmosfera de nitrogen i gota a gota a una dissolució 0.5 M de KPPH_2 (25.0 ml, 15 mmol) en THF a -78°C . Finalitzada l'addició, es deixa escalfar la mescla a temperatura ambient durant 2 hores i, a continuació, es reflueix durant 2 hores més. En aquest procés la dissolució passa de color negre a marró. A continuació, s'evapora el dissolvent al buit i s'afegeix al residu una mescla de aigua-èter dietílic (5 : 1) (25 ml), la qual cosa produeix la formació d'un precipitat blanc. Es filtra el precipitat sota atmosfera inert i es renta amb uns ml més de aigua-èter dietílic (5 : 1) i després amb etanol. El sòlid s'asseca al buit per a obtenir un producte blanc. *Rendiment*: 3.62 g (89%)



RMN de ^1H (360.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 7.14 (m, 1H, H_7 *qn*); 7.27-7.35 (m, 10H, *Ph*); 7.36-7.46 (m, 2H, H_2 H_6 *qn*); 7.81 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 7.2$ Hz, H_5 *qn*); 8.16 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 7.2$ Hz, H_3 *qn*); 8.88 (m, 1H, H_1 *qn*); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.55 MHz, CDCl_3 ; ppm): 121.5 (s, C_2 *qn*); 126.7, 128.0, 128.9 (s, C_5 C_6 C_7 *qn*); 128.5 (s, 4C, C_3 *Ph*); 128.6 (s, 2C, C_4 *Ph*); 134.2 (s, C_3 *qn*), 134.4 (s, 4C, C_2 *Ph*); 136.3 (s, 2C, C_1 *Ph*); 137.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.0$ Hz, C_8 *qn*); 138.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.8$ Hz, C_4 *qn*); 149.6 (s, C_9 *qn*); 149.9 (s, C_1 *qn*); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): -11.0 (s). GC-MS: 313 (M^+), 235 (M-78), 204 (M-109), 183 (M-130).

9.2.9. Síntesi del lligand 2-(difenilfosfino)metilpiridina [PCH₂py]

Aquest producte es va preparar seguint el procediment descrit a la bibliografia.¹² Un baló Schlenk es carrega amb 25 ml d'èter dietílic i 25 ml de feniliti 1.8 M en dibutylèter (45 mmol) i sobre aquesta dissolució s'afegeixen lentament 4.4 ml de 2-picolina (45 mmol) durant aproximadament 1 hora, tot agitant la mescla de reacció. Aquesta dissolució es transfereix a un embut d'addició de pressió compensada i s'afegeix, a una velocitat d'una gota cada 30 segons, sobre una dissolució de 9 ml de PPh₂Cl en 100 ml d'èter dietílic (49 mmol), refredada a -78 °C. Un cop completada l'addició, s'evapora la mescla a sequedat i s'afegeixen lentament 200 ml d'aigua. Aquesta mescla s'extreu tres vegades amb 100 ml d'èter dietílic, o fins que la fase orgànica deixa de sortir amb color. Es combinen les fraccions orgàniques, s'evapora i a l'oli resultant s'afegeixen 20 ml d'hexà, el que provoca l'aparició d'un sòlid; aquest es filtra i renta amb una mica més d'hexà (2 x 5 ml) i s'asseca molt bé al buit. Finalment, s'obté el producte en forma d'un sòlid groguenc. *Rendiment*: 1.99 g (16%)



RMN de ¹H (250.16 MHz, CDCl₃; ppm): 3.64 (s, 2H, CH₂); 6.94-7.40 (12H, H₂ H₄ py i Ph); 7.54 (m, 1H, H₃ py); 8.49 (d, 1H, J_H= 5.0 Hz, H₅ py). RMN de ¹³C{¹H} (90.55 MHz, CDCl₃; ppm): 38.8 (d, J_{P-C}=16.3Hz, CH₂); 121.0 (d, J_{P-C}= 2.7 Hz, C₄ py); 123.7 (d, J_{P-C}= 5.4 Hz, C₂ py); 128.4 (d, 4C, J_{P-C}= 6.3 Hz, C₃ Ph); 128.8 (s, 2C, C₄ Ph); 132.9 (d, 4C, J_{P-C}= 19.0 Hz, C₂ Ph); 136.2 (s, C₃ py); 138.1 (d, 2C, J_{P-C}= 15.4 Hz, C₁ Ph); 149.3 (s, C₅ py); 158.1 (d, J_{P-C}= 8.1 Hz, C₁ py). RMN de ³¹P{¹H} (101.27 MHz, CDCl₃; ppm): -10.0 (s). GC-MS: 277(M⁺), 200 (M-77), 183 (M-94), 168 (M-109).

9.2.10. Síntesi del lligand 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina [PCH₂CH₂py]

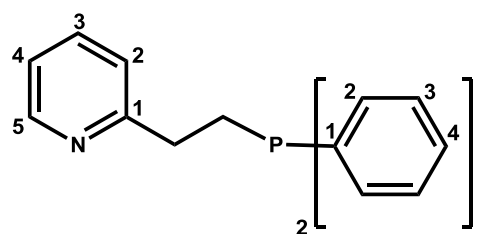
Part 1. Síntesi de la difenilfosfina (HPPH₂)

Aquest producte es va preparar seguint el procediment descrit a la bibliografia.¹³ En un baló Schlenk de 500 ml es dissolen 25 g de trifenilfosfina (95 mmol) en 200 ml de THF. S'afegeix 1.5 g de Li metàl·lic (215 mmol) i s'agita la dissolució sota atmosfera de nitrogen durant 5 hores. Seguidament es posa el baló en un bany de gel-aigua i s'afegeixen 75 ml d'aigua desgasada a la mescla de reacció, els primers 25 ml gota a

gota. Després s'afegeixen 100 ml d'èter dietílic i s'agita vigorosament. La fase orgànica es separa i es renta amb 100 ml d'una dissolució d'HCl 1M i amb 100 ml d'aigua, dues vegades. S'asseca la dissolució amb Na_2SO_4 anhidric, es filtra i s'evapora el dissolvent al buit. L'oli residual es destil·la al buit a uns 85 °C per a obtenir el producte. *Rendiment:* 13.09 g (74%)

Part 2. Síntesi de Ph_2PEtpy

Aquest producte es va preparar seguint el procediment descrit a la bibliografia.¹⁴ En un baló Schlenk de 100 ml s'afegeix 2-vinilpiridina (8.5 g; 81 mmol), prèviament destil·lada a pressió reduïda, àcid acètic glacial (0.7 ml; 12 mmol) i difenilfosfina (13 g; 70 mmol). Es deixa la mescla agitant a 150 °C durant 8 hores. Seguidament es deixa refredar a temperatura ambient i s'afegeix 20 ml MeOH sec i desgasat, i es basifica la dissolució amb $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ fins a un pH= 10. Es filtra el sòlid amb celite i s'evapora totalment el dissolvent al buit. El sòlid obtingut es renta amb 2 x 20 ml d'aigua i 2 x 20 ml de MeOH per a obtenir un sòlid cristal·lí blanc. La purificació del producte s'aconsegueix cromatografiant amb gel de sílice i una fase mòbil de EtOH- CHCl_3 (1 : 20). El producte obtingut es recristal·litza amb CH_2Cl_2 i hexà per a obtenir un sòlid cristal·lí blanc. *Rendiment:* 10.62 g (45%)



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.53 (m, 2H, $P\text{-CH}_2$); 2.95 (m, 2H, $py\text{-CH}_2$); 7.15 (m, 2H, H_4 Ph); 7.28-7.55 (m, 10H, H_2 H_4 i Ph); 7.63 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, H_3 py); 8.53 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, H_5 py);

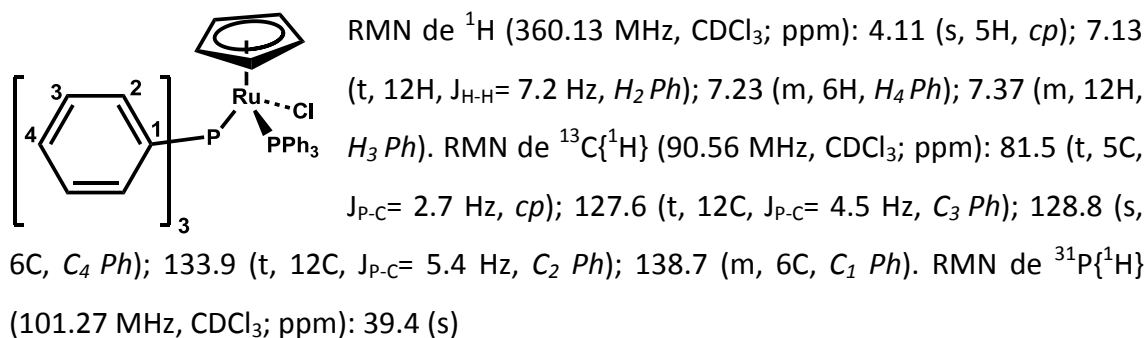
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 28.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 13.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$); 34.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-py}$); 121.5 (s, C_4 py); 123.4 (s, C_2 py); 128.4 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 14.1$ Hz, C_3 Ph); 128.6 (s, 2C, C_4 Ph); 132.8 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 19.1$ Hz, C_2 Ph); 136.9 (s, C_3 py); 138.4 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 12.1$ Hz, C_1 Ph); 148.9 (s, C_5 py); 161.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 13.1$ Hz, C_1 py); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): -15.8 (s). GC-MS: 291 (M^+), 262 ($\text{M}-29$), 214 ($\text{M}-77$).

9.3. Síntesi de complexos

Complexos de partida

9.3.1. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$

Aquest producte es va sintetitzar d'acord amb el procediment descrit a la bibliografia.¹⁵ En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica es dissolen 520 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) en 20 ml d'etanol, es filtra qualsevol residu sòlid que pugui aparèixer, i s'afegeix a un baló Schlenk, també proveït d'agitació magnètica, que conté una dissolució de PPh_3 (2.10 g, 8 mmol) en etanol (100 ml). A continuació, s'afegeix una altra dissolució de ciclopentadiè (2 ml) en etanol (20 ml). Es col·loca un refrigerant i es deixa refluïr durant 1 hora fins que la dissolució vira de color marró obscur a taronja. Es deixa precipitar la mescla durant una nit al congelador (-20°C), es filtra el sòlid i es renta amb etanol fred (2x10 ml), aigua (2x10 ml), un altre cop etanol fred (2x10 ml) i hexà (2x10 ml). El producte obtingut s'asseca al buit per a obtenir un sòlid cristal·lí taronja. *Rendiment*: 1.18 g (81%).

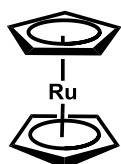


9.3.2. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$

Part 1. Síntesi de rutenocé

Aquest producte va ser sintetitzat segons el procediment descrit a la bibliografia.¹⁶ A un baló de 250 ml amb agitació magnètica es dissol $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4.40 g, 16.7 mmol) en 80 ml d'etanol sec i desgasat. Seguidament s'addicionen 20.5 ml de ciclopentadiè (251 mmol) i, en cinc porcions, s'afegeix pols de zinc (10.9 g, 167 mmol). Es forma una suspensió obscura que evoluciona a una de gris. La mescla es deixa

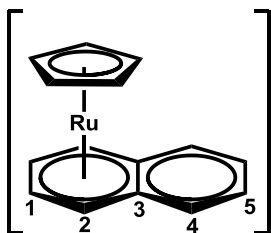
agitant durant 2 hores. A continuació, es filtra a l'aire amb una placa filtrant i es renta amb porcions de toluè (4 x 15 ml). El filtrat s'evapora a sequedat en un baló al rotavapor, el residu obscur es dissol en 500 ml de toluè i es filtra a través d'una columna de gel de sílice. S'obté una dissolució groguenca clara que s'evapora al rotavapor per a obtenir un sòlid cristal·lí de color groc. *Rendiment*: 3.30 g (85%)



RMN de ^1H (250.16 MHz, CDCl_3 ; ppm): 4.56 (s)

Part 2. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{naph})]\text{PF}_6$

Aquest producte va ser sintetitzat segons el procediment descrit a la bibliografia.¹⁶ A un baló Schlenk de 500 ml amb agitació magnètica s'afegeix rutenocè (3.30 g, 14.3 mmol), naftalè (18.3 g, 143 mmol), AlCl_3 (1.90 g, 14.3 mmol) i Al en pols (200 mg, 7.2 mmol). S'afegeixen 125 ml de decalina seca i desgasada, s'escalfa fins als 40°C i s'addicionen, molt lentament durant 1 hora, 0.80 ml de TiCl_4 (7.2 mmol). A continuació, es col·loca un refrigerant i s'escalfa la mescla de reacció a 140°C durant 3 dies. Un cop passat el temps, es deixa refredar a temperatura ambient i s'hi afegeix una mescla de 200 g de gel, 15 ml d' HCl (aq) al 37% i 14 ml de peròxid d'hidrogen al 35%. Es deixa agitant la mescla vigorosament durant 5 minuts i, seguidament, es separen les fases i s'extreu amb aigua desgasada. A les fases aquoses combinades s'afegeix KPF_6 (4.00 g, 21.7 mmol), observant-se la formació d'un precipitat groc. A continuació, es fan extraccions de la fase aquosa amb CH_2Cl_2 desgasat (5 x 80 ml). Les fases orgàniques combinades s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent al buit, donant lloc a un sòlid gris. El producte es recristalitza en el mínim de CH_2Cl_2 / Et_2O per a obtenir un sòlid cristal·lí groguenc. *Rendiment*: 1.01 g (16%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 4.97 (s, 5H, *cp*); 6.26 (m, 2H, H_1 *naph*); 6.95 (m, 2H, H_2 *naph*); 7.63 (m, 2H, H_4 *naph*); 7.71 (m, 2H, H_5 *naph*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 80.21 (s, 5C, *cp*); 84.1 (s, 2C, C_2); 86.1 (s, 2C, C_1);

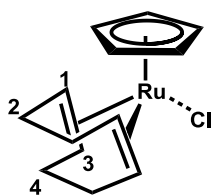
97.5 (s, 2C, C_3); 129.4 (s, 2C, C_4); 132.2 (s, 2C, C_5). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 144.1 (sept, 1P, $J_{\text{F-P}} = 711 \text{ Hz}$, PF_6).

Part 3. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$

Aquest producte va ser sintetitzat segons el procediment descrit a la bibliografia.¹⁷ El ciclooctadiè que es fa servir durant la síntesi requereix d'un tractament previ, que consisteix en la destil·lació a pressió reduïda i el pas a través d'alúmina activada a 140 °C durant al menys una nit.

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica es dissolen $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (340 mg, 0.77 mmol) i Bu_4NCl (220 mg, 0.79 mmol) en 15 ml de CH_2Cl_2 . Seguidament s'addiciona ciclooctadiè (0.30 ml, 3.9 mmol) i la mescla es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient. A continuació, s'evapora tot el dissolvent al buit i es fan extraccions amb èter dietílic sec i desgasat (5x10 ml). Les fases orgàniques combinades s'evaporen al buit per donar un sòlid que es renta amb fraccions petites d'hexà fred (3x10ml) per a obtenir el producte en forma d'un sòlid taronja cristal·lí.

Rendiment: 190 mg (80%).

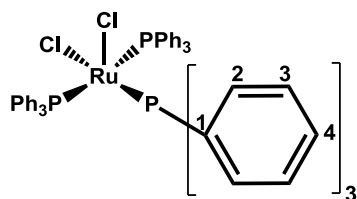


RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.00 (m, 2H, $H_{eq} C_2$); 2.11 (m, 4H, $\text{CH}_2 C_4$); 2.57 (m, 2H, $H_{ax} C_2$); 4.34 (m, 2H, $H_3 \text{ cod}$); 4.99 (s, 5H, cp); 5.35 (m, 2H, $H_1 \text{ cod}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 28.3 (s, 2C, C_4); 32.7 (s, 2C, C_2); 78.8 (s, 2C, C_3); 86.2 (s, 5C, cp); 86.7

(s, 2C, C_1).

9.3.3. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Aquest producte va ser sintetitzat segons el procediment descrit a la bibliografia.¹⁸ En un baló Schlenk de 250 ml es posa $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.4 g, 1.56 mmol), PPh_3 (2.4 g, 9.15 mmol) i es dissol en MeOH (100 ml) sec i desgasat. S'equipa el baló amb un refrigerant i es deixa refluïr durant 4 hores sota nitrogen. A continuació es deixa refredar a temperatura ambient, es filtra i es renta amb més MeOH (2 x 5 ml) i amb Et_2O (3 x 5 ml). El sòlid cristal·lí de color marró obtingut s'asseca al buit durant 1 hora. Rendiment: 1.14 g (76%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 6.9-7.7 (m, 45H, Ph). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CDCl_3 ; ppm): 128.9 (d, 18C, $J_{\text{P-C}} = 12.1$ Hz, C_3 Ph); 132.2 (d, 9C, $J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, C_4 Ph); 132.3 (d, 18C, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz, C_2 Ph); 135.1 (d, 9C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, C_1 Ph). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm):

-3.97 (s).

9.3.4. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{cp})]\text{Cl}$

Aquest complex va sintetitzar-se a través d'una ruta sintètica que consta de tres etapes, d'acord amb el que s'ha trobat a la literatura.¹⁹

Part 1. Síntesi del complex TiIcp

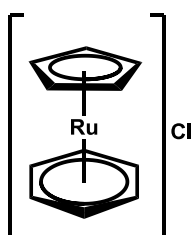
Aquest complex es va preparar seguint el procediment descrit a la bibliografia.²⁰ En un baló Schlenk de 250 ml es col·loquen 6.25 g de Ti_2SO_4 (12.4 mmol) i 2.0 g de NaOH (50 mmol), tot dissolt en 75 ml d'aigua desgasada. A continuació s'afegeixen 2.1 ml de ciclopentadiè (25 mmol) acabat de destil·lar i es deixa agitant la mescla durant 12 hores a temperatura ambient. Seguidament, es filtra el precipitat marró i es renta amb 20 ml d'aigua i 20 ml de metanol desgasats. El sòlid restant s'asseca durant 2 hores al buit i es purifica per sublimació a pressió reduïda i a 100 °C. *Rendiment*: 6.1 g (91%).

Part 2. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$

Aquest complex es va preparar seguint el procediment descrit a la bibliografia.²¹ En un baló Schlenk de 250 ml es pesen 2.5 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9.5 mmol), s'afegeixen 9 ml de 1,3-ciclohexadiè (94 mmol) i finalment 150 ml d'etanol al 90%. La dissolució s'escalfa a 45 °C durant 3 hores i es deixa agitant durant aquest temps. Seguidament s'evapora el dissolvent reduint el volum fins al voltant dels 30 ml, obtenint en el procés un precipitat vermell que es filtra i es renta amb etanol fred (3 x 10 ml); finalment, s'asseca al buit durant tota la nit. *Rendiment*: 3.9 g (82%).

Part 3. Síntesi del complex $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(cp)]Cl$

En un baló Schlenk de 250 ml es prepara una dissolució de $[Ru(\eta^6-C_6H_6)Cl_2]_2$ (1.0 g, 2.0 mmol) en acetonitril (100 ml) i a continuació s'afegeixen 1.05 g de $Tl(cp)$ (3.9 mmol) i es deixa agitant la mescla durant 1 hora, fins que deixa de precipitar el $TlCl$. La dissolució es filtra i s'evapora fins a obtenir un volum mínim. Seguidament s'afegeix èter dietílic (10 ml) per a obtenir un precipitat de color marró clar. El sòlid s'asseca al buit durant tota la nit. *Rendiment*: 0.4 g (79%).

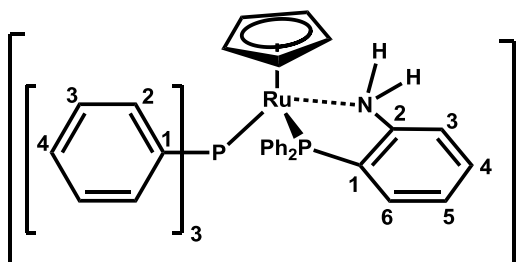


RMN de ^1H (250.16 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 5.54 (s, 5H, *cp*), 6.35 (s, 6H, $\eta^6-C_6H_6$).

Complexos amb lligand ciclopentadienil

9.3.5. Síntesi del complex $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]Cl$

A un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica s'addiciona Pan (190 mg, 0.69 mmol) i $[Ru(cp)Cl(PPh_3)_2]$ (500 mg, 0.69 mmol) en toluè (5 ml). Es col·loca un refrigerant i es deixa refluïr durant aproximadament 1 hora. A mesura que avança la reacció, s'observa l'aparició d'un precipitat groc. Es deixa precipitar el sòlid en el congelador ($-20^\circ C$) durant tota la nit i després es filtra i es renta amb èter dietílic (2x5 ml). S'assequen els cristalls al buit ajudant-se d'un bany d'aigua calenta durant unes 2 hores, per a obtenir com a producte un sòlid groc cristal·lí. *Rendiment*: 465 mg (91%).



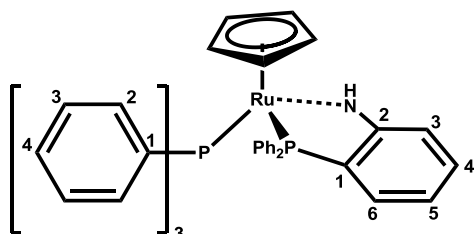
RMN de ^1H (360.13 MHz, $CDCl_3$; ppm): 4.10 (da, 1H, $J_{H-H} = 14.4$ Hz, NH_2); 4.64 (s, 5H, *cp*); 6.84 (m, 3H, C_4 C_5 C_6 *an*); 7.04-7.43 (25H, *Ph*); 7.57 (m, 1H, C_3 *an*); 9.95 (d, 1H, $J_{H-H} = 14.4$ Hz, NH_2). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (90.56

MHz, $CDCl_3$; ppm): 81.4 (t, 5C, $J_{P-C} = 1.8$ Hz, *cp*); 125.5 (s, 1C, C_3 *an*); 128.2 (d, 1C, $J_{P-C} =$

10.0 Hz, C_5 an); 128.4 (s, 6C, C_3 PPh_3); 128.5 (s, 4C, C_3 PPh_2); 129.2 (s, 6C, C_4 PPh_3); 129.4 (d, 1C, J_{P-C} = 10.0 Hz, C_1 an); 130.0 (d, 2C, J_{P-C} = 1.8 Hz, C_4 PPh_2); 131.7 (d, 6C, J_{P-C} = 11.8 Hz, C_2 PPh_3); 132.6 (d, 1C, J_{P-C} = 10.9 Hz, C_4 an); 133.2 (d, 4C, J_{P-C} = 10.9, C_2 PPh_2); 134.9 (d, 3C, J_{P-C} = 38.9 Hz, C_1 PPh_3); 138.06 (s, 1C, C_6 an); 141.1 (d, 2C, J_{P-C} = 47.0 Hz, C_1 PPh_2); 151.7 (d, 1C, J_{P-C} = 22.6 Hz, C_2 an). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (145.78 MHz, $CDCl_3$; ppm): 52.5 (d, J_{P-P} = 35.0 Hz, PPh_3); 66.9 (d, J_{P-P} = 35.0 Hz, Pan). EMAR-IES: m/z trobat 706.1383 (Massa calculada per a $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]^+$: 706.1372). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]Cl \cdot CH_2Cl_2$) C 60.88 (61.06); H 4.60 (4.64); N 1.90 (1.70).

9.3.6. Síntesi del complex $[Ru(cp)(PanNH)(PPh_3)]$

A un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i sota atmosfera de nitrogen es col·loca el complex $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]Cl$ (300 mg, 0.4 mmol) i $tBuOK$ (300 mg, 2.5 mmol) en 10 ml de EtOH absolut desgasat. Es deixa agitant la dissolució durant 1 hora i, a continuació, es filtra el precipitat de color taronja que ha anat apareixent a mesura que avançava la reacció. El sòlid obtingut es renta amb EtOH fred desgasat (2 x 5 ml) i s'asseca al buit per donar un sòlid cristal·lí de color taronja com a producte. Rendiment: 278 mg (94%).

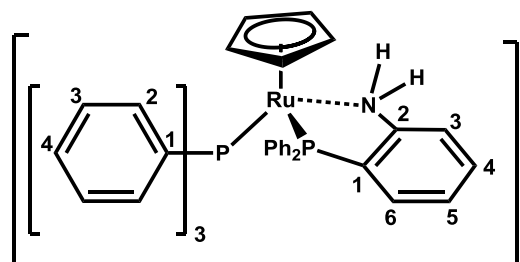


RMN de ^1H (360.13 MHz, $CDCl_3$; ppm): 4.22 (s, 5H, Cp); 6.9-7.5 (29H). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (101.27 MHz, $CDCl_3$; ppm): 47.8 (d, J_{P-P} = 37.5 Hz, PPh_3); 69.0 (d, J_{P-P} = 37.5 Hz, $PanNH$).

9.3.7. Síntesi del complex $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]PF_6$

A un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant s'afegeix $[Ru(cp)(Pan)(PPh_3)]Cl$ (300 mg, 0.4 mmol) i NH_4PF_6 (130 mg, 0.8 mmol) en 10 ml d'etanol absolut desgasat i es deixa reaccionar a la temperatura de reflux durant 4 hores. Seguidament, es deixa refredar fins a temperatura ambient, s'evapora l'etanol al buit i es dissol el sòlid restant amb el mínim de volum de CH_2Cl_2 (~1 ml). Es filtra amb celite la dissolució i es renta amb més CH_2Cl_2 (2 x 2 ml). Es concentra la dissolució i es

precipita el complex amb èter dietílic (10 ml). Després es filtra i s'asseca el producte al buit per a obtenir un sòlid cristal·lí de color groc. *Rendiment*: 340 mg (90%).



RMN de ^1H (360.13 MHz, CDCl_3 ; ppm):

4.36 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 18.0$ Hz, NH_2); 4.53 (s, 5H, cp); 6.80-7.55 (30H, Ph , an i NH_2).

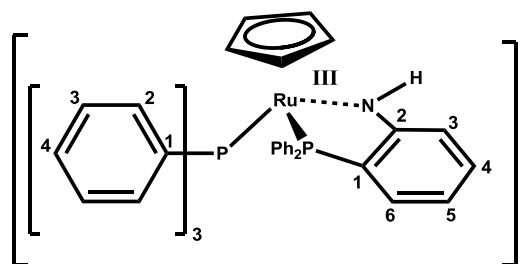
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.55 MHz, CDCl_3 ; ppm):

81.1 (s, 5C, cp); 126.8 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz,

$\text{C}_3 \text{ an}$); 127.8 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 5.4$ Hz, $\text{C}_5 \text{ an}$); 128.2 (d, 6C, $J_{\text{P-C}} = 10.0$ Hz, $\text{C}_3 \text{ PPh}_3$); 128.6 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, $\text{C}_3 \text{ PPh}_2$); 129.7 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 13.6$ Hz, $\text{C}_1 \text{ an}$); 130.2 (s, 3C, $\text{C}_4 \text{ PPh}_3$); 131.3 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 10.0$ Hz, $\text{C}_4 \text{ an}$); 132.0 (s, 2C, $\text{C}_4 \text{ PPh}_2$); 132.7 (d, 6C, $J_{\text{P-C}} = 11.8$ Hz, $\text{C}_2 \text{ PPh}_3$); 133.1 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 10.9$ Hz, $\text{C}_2 \text{ PPh}_2$); 134.2 (d, 3C, $J_{\text{P-C}} = 40.7$ Hz, $\text{C}_1 \text{ PPh}_3$); 136.7 (s, 1C, $\text{C}_6 \text{ an}$); 140.9 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 48.0$ Hz, $\text{C}_1 \text{ PPh}_2$); 149.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 22.6$ Hz, $\text{C}_2 \text{ an}$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (145.78 MHz, CDCl_3 ; ppm): -142.95 (hep, $J_{\text{P}} = 14.6$ Hz, PF_6); 51.5 (d, $J_{\text{P}} = 35.0$ Hz, PPh_3); 67.0 (d, $J_{\text{P}} = 35.0$ Hz, Pan). EMAR-IES: m/z trobat 706.1385 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]^+$: 706.1372). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$) C 57.73 (57.89); H 3.98 (4.27); N 1.70 (1.65).

9.3.8. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNH})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

Es col·loquen 100 mg de complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pan})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (0.12 mmol) en un baló de 100 ml amb dues boques i es dissolen en 40 ml de CH_2Cl_2 . Seguidament, mentre s'agita la solució, es bombolleja O_2 amb un flux moderat durant 2 hores. Un cop la dissolució passa de groc a blau molt obscur, es redueix el volum de dissolvent a una quarta part, s'afegeixen 20 ml d'èter dietílic i es deixa al congelador (-20°C) durant tota la nit. A continuació, es filtra el producte precipitat i s'asseca al buit per a obtenir un sòlid cristal·lí blau fosc.

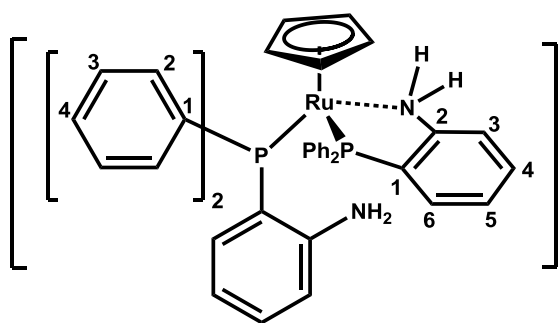


EMAR-IES: m/z trobat 705.1317 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNH})(\text{PPh}_3)]^+$: 705.1294). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per

[Ru(cp)(PanNH)(PPh₃)]PF₆·H₂O C 56.63 (56.75); H 4.32 (4.30); N 1.52 (1.61).

9.3.9. Síntesi del complex $[Ru(cp)(Pan)_2]Cl$

En un baló Schlenk de 50 ml equipat amb agitació es col·loquen 100 mg [RuCl(cod)(cp)] (0.32 mmol) i 180 mg de lligand Pan (0.65 mmol), tot dissolt en 5 ml de diclorometà. La mescla es deixa agitant durant 4 hores a temperatura ambient. Seguidament, s'evapora la meitat del dissolvent, s'afegeix èter dietílic (5 ml) sec i desgasat i, ràpidament, es filtra i es renta amb més èter dietílic (2 x 5 ml). Per finalitzar, el producte s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí de color groc pàl·lid. *Rendiment*: 230 mg (95%).



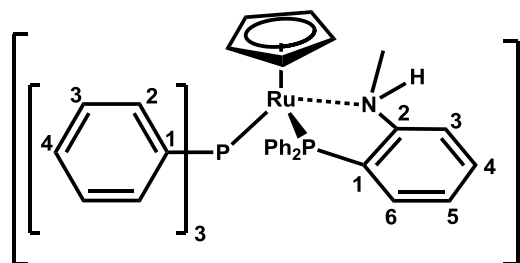
RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 4.06 (s, 2H, NH_2 *Pan K¹P*); 4.28 (sa, 1H, NH_2 *eq*); 4.62 (s, 5H, *cp*); 6.49-7.74 (m, 28, *Ph i an*); 9.99 (sa, 1H, NH_2 *ax*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 81.5 (s, 5C, *cp*); 118.8 (s, *an*); 119.2 (d,

$J_{P-C} = 10.1$ Hz); 128.50 (t, $J_{P-C} = 12.1$ Hz); 128.89 (t, $J_{P-C} = 11.1$ Hz); 129.6 (d, $J_{P-C} = 10.1$ Hz); 130.4 (d, $J_{P-C} = 25.2$ Hz); 131.9 (d, $J_{P-C} = 8.0$ Hz); 132.3 (d, $J_{P-C} = 9.1$ Hz); 132.8 (d, $J_{P-C} = 9.1$ Hz); 133.4 (d, $J_{P-C} = 10.1$ Hz); 133.7 (d, $J_{P-C} = 14.1$ Hz); 149.1 (d, 1C, $J_{P-C} = 5.0$ Hz, an). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 44.4 (d, $J_{P-P} = 34.0$ Hz, *Pan K¹P*); 60.3 (d, $J_{P-P} = 34.0$ Hz, *Pan K²PN*). EMAR-IES: m/z trobat 721.1473 (Massa calculada per a $[Ru(cp)(Pan)_2]^+$: 721.1781). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[Ru(cp)(Pan)_2]Cl$) C 65.15 (65.12); H 5.57 (4.93); N 3.80 (3.70).

9.3.10. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

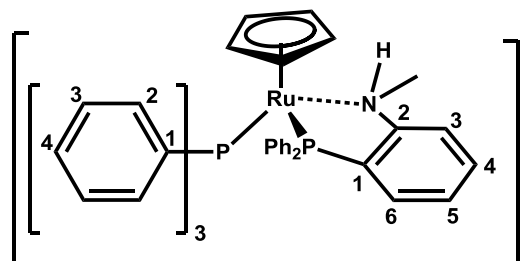
A un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissol PanNMe (300 mg, 1.03 mmol) i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ (500 mg, 0.69 mmol) en 10 ml de toluè sec i desgasat. Es deixa refluxant durant 48 hores. Seguidament, s'evapora el dissolvent quasi a sequedat, s'afegeix èter dietílic (5 ml) i es refreda al congelador a -20°C fins que es completi la precipitació. A continuació, es filtra el producte i es guarden els rentats en un Schlenk sec per a la síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$. El sòlid

obtingut es renta amb èter fred (2x2 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per a obtenir el producte com un sòlid cristal·lí de color groc pàl·lid. *Rendiment*: 177 mg (34%).



RMN de ^1H (400.16 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.37 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, *Me ax*); 4.60 (s, 5H, *cp*); 6.56 (m, 1H, *Heq*); 6.9-7.7 (m, 29H, *Ph*). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 47.1 (d, $J_{\text{P}} = 34.0$ Hz, *PPh₃*); 63.3 (d,

$J_{\text{P}} = 34.0$ Hz, *PanNMe*).



RMN de ^1H (400.16 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.03 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, *Me eq*); 4.80 (s, 5H, *cp*); 6.9-7.7 (m, 29H, *Ph*); 10.04 (m, 1H, *Hax*). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 46.6 (d, $J_{\text{P}} = 35.6$ Hz, *PPh₃*); 59.4 (d, $J_{\text{P}} = 35.6$ Hz, *PanNMe*).

EMAR-IES: m/z trobat 720.1518 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]^+$: 720.1529). ANÀlisi ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$) C 64.49 (66.79); H 5.26 (5.07); N 1.87 (1.85).

9.3.11. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$

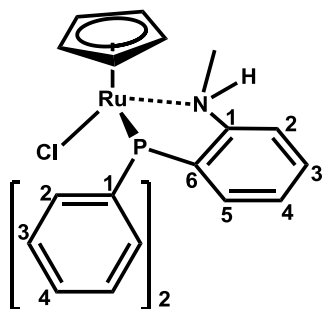
Mètode 1:

El complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$ s'obté durant la reacció descrita a l'apartat anterior, pel complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, quan a les aigües mare restants se'ls afegeix hexà sec i desgassat, i es deixa refredar a -20 °C. El producte obtingut per precipitació es filtra i s'asseca al buit durant tota la nit per a obtenir un sòlid cristal·lí de color marró. *Rendiment*: 22 mg (6%).

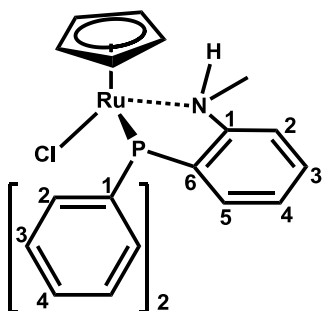
Mètode2:

Es col·loquen 100 mg $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ (0.32 mmol) i 100 mg de lligand PanNMe (0.33 mmol) en un baló Schlenk de 50 ml, s'afegeixen 5 ml de diclorometà sec i

desgasat i es deixa agitant durant 8 hores a temperatura ambient. A continuació s'afegeix èter dietílic (5 ml) i es deixa refredar tota la nit al congelador (-20 °C). El producte precipitat es filtra, es renta amb més èter dietílic (2 x 5 ml) i s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí de color marró. *Rendiment*: 146 mg (93%).



RMN de ^1H (400.16 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 2.53 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, Me); 4.37 (s, 5H, cp); 6.5-7.7 (m, 14 H); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 40.1 (s).



RMN de ^1H (400.16 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 2.25 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, Me); 4.48 (s, 5H, cp); 6.5-7.7 (m, 14 H); RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 39.8 (s).

EMAR-IES: m/z trobat 457.0534 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe})]^+$: 457.0534). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe})]$) C 57.75 (58.48); H 4.87 (4.70); N 2.92 (2.84).

9.3.12. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$

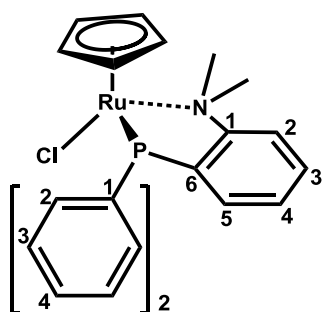
Mètode 1:

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica es dissolen PanNMe_2 (210 mg, 0.69 mmol) i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PPh}_3)_2]$ (500 mg, 0.69 mmol) en 10 ml de toluè sec i desgasat. Es deixa refluïnt durant 48 hores i quan la dissolució s'obscura es deixa reposar al congelador fins que precipita un sòlid. Seguidament es filtra el sòlid precipitat i es renta amb fraccions d'èter desgasat (3x5 ml). S'asseca al buit durant unes hores per a obtenir el producte en forma d'un sòlid de color violeta. *Rendiment*: 169 mg (48%).

Mètode 2:

En un baló Schlenk de 50 ml equipat amb agitació es col·loquen 100 mg $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ (0.32 mmol) i 100 mg de lligand PanNMe_2 (0.34 mmol), tot dissolt en 5

ml de diclorometà. La mescla es deixa agitant durant 8 hores a temperatura ambient. A continuació s'afegeix èter dietílic (5 ml) i es deixa refredar tota la nit al congelador (-20 °C). El producte precipitat es filtra, es renta amb més èter dietílic (2x5 ml) i s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí de color violeta. *Rendiment*: 141 mg (86%).

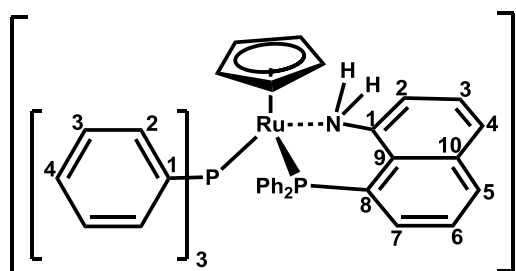


RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.69 (s, 3H, *Me eq*); 4.31 (s, 5H, *cp*); 7.19 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, *H an*); 7.30-7.50 (m, 15H, *Ph H₅ H₆ an i Me ax*); 7.91 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, *H an*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.56 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 30.9 (s, 3C, *Me eq*); 59.2 (s, 3C, *Me ax*); 72.9 (s, 5C, *cp*); 119.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.8$ Hz); 126.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.4$ Hz); 128.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz); 128.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.8$ Hz); 129.5 (s); 130.2 (s); 131.6 (s); 132.3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.3$ Hz); 133.9 (s); 135.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 12.0$ Hz); 161.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.9$ Hz). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 51.2 (s); EMAR-IES: *m/z* trobat 470.0625 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]^+$: 470.0613). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PanNMe}_2)]$) C 58.78 (59.23); H 5.01 (4.97); N 2.74 (2.76).

9.3.13. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pnaph})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissol el complex $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg, 0.4 mmol) i Pnaph (130 mg, 0.4 mmol) en 10 ml de toluè. Es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit, després es deixa refredar i s'hi afegeixen 10 ml d'èter sec i desgasat. Es deixa al congelador durant 24 hores i el sòlid obtingut es filtra i es renta amb èter dietílic (3x5 ml) per a obtenir el producte en forma d'un sòlid púrpura cristal·lí. *Rendiment*: 239 mg (75%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 4.59 (s, 5H, *cp*); 6.91 (m, 4H); 7.07 (m, 6H); 7.18 (m, 5H); 7.37 (m, 15H); 7.66 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, *H₂ naph*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 82.2 (s, 5C, *cp*);

122.4 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 48.3$ Hz, *C₂ naph*); 124.9 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, *C₇ naph*); 125.8 (s, 1C, *C₃ naph*); 127.0 (s, 1C, *C₆ naph*); 127.9 (d, 6C, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz, *C₃ PPh₃*); 128.2 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 11.1$

Hz, $C_3 PPh_2$); 129.0 (d, 2C, $J_{P-C} = 9.1$ Hz, $C_4 PPh_2$); 129.1 (s, 3C, $C_4 PPh_3$); 129.7 (s, 1C, $C_5 naph$); 130.4 (d, 1C, $J_{P-C} = 42.3$ Hz, $C_9 naph$); 131.2 (d, 1C, $J_{P-C} = 9.1$ Hz, $C_2 PPh_2$); 132.2 (d, 1C, $J_{P-C} = 28.2$ Hz, $C_{10} naph$); 133.2 (d, 6C, $J_{P-C} = 11.1$ Hz, $C_2 PPh_3$); 133.7 (d, 1C, $J_{P-C} = 10.1$ Hz, $C_4 naph$); 135.2 (d, 3C, $J_{P-C} = 16.1$ Hz, $C_1 PPh_3$); 135.7 (d, 1C, $J_{P-C} = 39.2$ Hz, $C_8 naph$); 138.0 (d, 2C, $J_{P-C} = 20.1$ Hz, $C_1 PPh_2$); 141.4 (d, 1C, $J_{P-C} = 40.2$ Hz, $C_1 naph$). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (101.27 MHz, $CDCl_3$; ppm): 44.4 (d, $J_P = 37.3$ Hz, PPh_3); 53.1 (d, $J_P = 37.3$ Hz, $Pnaph$). EMAR-IES: m/z trobat 756.1530 (Massa calculada per a $[Ru(cp)(Pnaph)(PPh_3)]^+$: 756.1530); ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per $[Ru(cp)(Pnaph)(PPh_3)]Cl + 1/2 \cdot CH_2Cl_2$) C 64.51 (65.79); H 4.71 (4.68); N 1.70 (1.67).

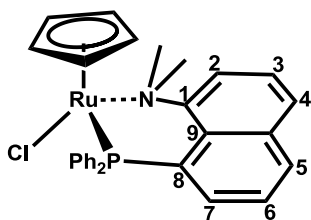
9.3.14. Síntesi del complex $[RuCl(cp)(PnaphNMe_2)]$

Mètode 1:

En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica es dissolen el complex $[Ru(cp)Cl(PPh_3)_2]$ (300 mg, 0.4 mmol) i $PnaphNMe_2$ (140 mg, 0.4 mmol) en 10 ml de toluè. A continuació, es col·loca un refrigerant, es deixa a reflux durant tota la nit i després s'afegeixen 10 ml d'èter sec i desgasat. El baló s'introdueix al congelador a (-20 °C) fins que s'observi precipitació. El sòlid obtingut es filtra i es renta amb èter (3x5ml) per obtenir el producte en forma d'un sòlid cristal·lí vermell obscur. *Rendiment*: 98 mg (44%)

Mètode 2:

Es col·loquen 100 mg $[RuCl(cod)(cp)]$ (0.32 mmol) i 120 mg de lligand $PnaphNMe_2$ (0.34 mmol) en un baló Schlenk de 50 ml, s'afegeixen 5 ml de diclorometà sec i desgasat i es deixa agitant durant 8 hores a temperatura ambient. A continuació s'afegeix èter dietílic (5 ml) i es deixa refredar tota la nit al congelador (-20 °C). El producte precipitat es filtra, es renta amb més èter dietílic (2 x 5 ml) i s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí de color vermell obscur. *Rendiment*: 155 mg (85%).

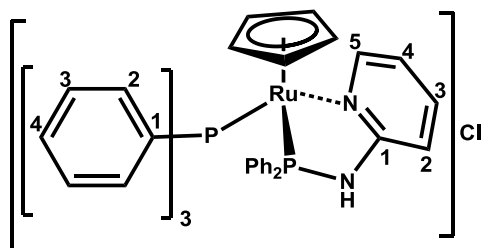


RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.65 (s, 3H, *Me eq*); 3.80 (s, 5H, *cp*); 7.15 (m, 2H); 7.24 (s, 3H, *Me ax*); 7.40-7.58 (m, 8H); 7.74 (d, 2H, $J_{H-H} = 8.0$ Hz); 7.90 (t, 1H, $J_{H-H} = 8.0$ Hz); 8.03 (d, 2H, $J_{H-H} = 8.0$ Hz). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.61 MHz,

CD₂Cl₂; ppm): 31.0 (s, 3C, *Me*); 75.1 (s, 5C, *cp*); 124.5 (d, J_{P-C} = 6.0 Hz); 125.6 (s); 127.41 (s); 127.9 (d J_{P-C} = 9.1 Hz); 128.2 (s); 128.5 (d, J_{P-C} = 7.0 Hz); 128.6 (s); 129.6 (d, J_{P-C} = 2.0 Hz); 131.9 (d, J_{P-C} = 10.1 Hz); 132.8 (d, J_{P-C} = 2.0 Hz); 133.9 (s); 134.14 (s); 135.3 (d, J_{P-C} = 11.1 Hz); 136.3 (d, J_{P-C} = 9.1 Hz); 136.9 (s); 152.15 (s). RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CD₂Cl₂; ppm): 40.9 (s). EMAR-IES: m/z trobat 522.0912 (Massa calculada per a [Ru(cp)(PnaphNMe₂)]⁺): 522.0927). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a [RuCl(cp)(PnaphNMe₂))] C 63.46 (62.53); H 5.88 (4.89); N 2.45 (2.51)

9.3.15. Síntesi del complex [Ru(cp)(PNHpy)(PPh₃)]Cl

En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica s'introdueix PNHpy (120 mg, 0.4 mmol), [RuCl(cp)(PPh₃)₂] (300 mg, 0.4 mmol) i 20 ml de toluè, deixant que la mescla reflueixi durant 2 hores. Després d'aquest temps s'afegeixen 5 ml d'èter dietílic i es deixa el baló en el congelador tota la nit. Es filtra el sòlid precipitat i es recristalitza dissolent el sòlid en 1 ml de diclorometà i precipitant-lo amb èter dietílic (5 ml) per a obtenir el producte com un sòlid groc cristal·lí.

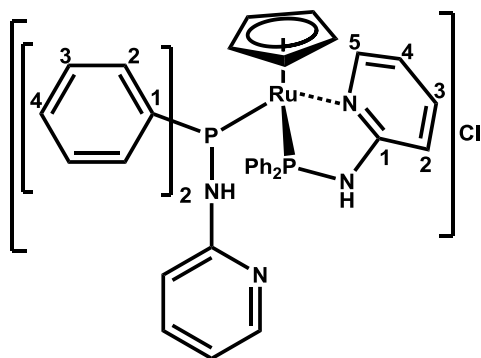


Rendiment: 143 mg (48%).

RMN de ¹H (250.16 MHz, CDCl₃; ppm): 4.51 (s, 5H, *cp*); 6.28 (t, 1H, J_{H-H} = 7.5 Hz, *H₄ py*); 6.84-7.50 (25H, *Ph*); 7.80 (dd, 2H, J_H = 7.5 Hz, J_{H-H} = 5.0 Hz, *H₂ i H₃ py*); 7.91 (d, 1H, J_{H-H} = 5.0 Hz, *NH*); 8.18 (d, 1H, J_{H-H} = 7.5 Hz, *H₅ py*). RMN de ¹³C{¹H} (90.56 MHz, CDCl₃; ppm): 82.41 (t, 5C, J_{P-C} = 1.8 Hz, *Cp*); 113.6 (d, 1C, J_{P-C} = 9.1 Hz, *C₂ py*); 114.7 (s, 1C, *C₄ py*); 128.1 (s, 6C, *C₃ PPh₃*); 128.2 (s, 4C, *C₃ PPh₂*); 128.5 (d, 3C, J_{P-C} = 10.9 Hz, *C₄ PPh₃*); 128.8 (d, J_{P-C} = 11.8 Hz, *C₄ PPh₂*); 129.4 (s, *C₂ PPh₃*); 129.9 (s, *C₂ PPh₂*); 131.1 (d, J_{P-C} = 12.7 Hz, *C₁ PPh₃*); 132.9 (d, J_{P-C} = 10.9 Hz, *C₁ PPh₂*); 137.4 (s, *C₃ py*); 154.2 (s, *C₅ py*); 164.4 (d, J_{P-C} = 13.6 Hz, *C₁ py*). RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CDCl₃; ppm): 49.2 (d, J_{P-P} = 38.9 Hz, *PPh₃*); 102.4 (d, J_{P-P} = 38.9 Hz, *PNHpy*). EMAR-IES: m/z trobat 707.1324 (Massa calculada per a [Ru(cp)(PNHpy)(PPh₃)]⁺): 707.1324). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a [Ru(cp)(PNHpy)(PPh₃)]Cl·2H₂O) C 61.75 (61.73); H 4.61 (4.56); N 3.67 (3.60).

9.3.16. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$

En un baló Schlenk de 50 ml es col·loquen 100 mg $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cp})]$ (0.32 mmol) i 180 mg de lligand PNHpy (0.65 mmol), s'afegeixen 5 ml de diclorometà i es deixa agitant durant 4 hores a temperatura ambient. A continuació s'afegeix èter dietílic (5 ml) i es deixa refredar tota la nit al congelador ($-20\text{ }^\circ\text{C}$). El producte precipitat es filtra, es renta amb més èter dietílic (2 x 5 ml) i s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí de color groc. *Rendiment*: 232 mg (96%).



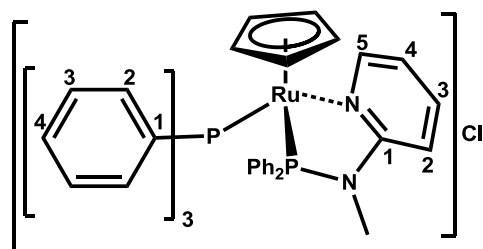
RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 4.49 (s, 5H, cp); 5.74 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0\text{ Hz}$); 6.34 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0\text{ Hz}$); 6.57 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0\text{ Hz}$); 6.9-7.9 (m, 24H); 8.12 (m, 2H); 11.40 (sa, 1H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 83.3 (s, 5C, cp); 115.8 (s); 116.3 (s); 128.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.1\text{ Hz}$); 128.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 13.1\text{ Hz}$); 128.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1\text{ Hz}$); 129.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 13.1\text{ Hz}$); 129.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1\text{ Hz}$); 130.3 (s); 130.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.1\text{ Hz}$); 131.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 12.1\text{ Hz}$); 131.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1\text{ Hz}$); 132.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1\text{ Hz}$); 132.4 (s); 137.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 59.4\text{ Hz}$); 147.6 (s); 161.1 (s). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 77.8 (d, $J_{\text{P-P}} = 43.7\text{ Hz}$, PNHpy $K^1\text{P}$); 108.7 (d, $J_{\text{P-P}} = 43.7\text{ Hz}$, PNHpy $K^2\text{PN}$). EMAR-IES: m/z trobat 723.1366 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]^+$: 723.1385). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNHpy})_2]\text{Cl}$) C 60.63 (61.78); H 4.78 (4.65); N 7.32 (7.39).

9.3.17. Síntesi dels complexos $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PNMepy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PNMepy})]$

A un baló Schlenk s'afegeixen 130 mg de Ph_2PNMepy (0.4 mmol), 300 mg de $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.4 mmol) i 20 ml de toluè i la mescla es reflueix durant 5 hores. Es filtra el sòlid groc format, es guarden les aigües mares i es renta amb èter dietílic (2x3 ml) per a obtenir el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Ph}_2\text{PNMepy})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, en forma d'un sòlid groc cristal·lí. *Rendiment*: 97 mg (32%).

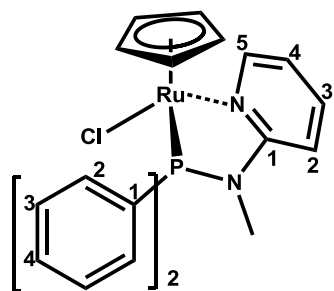
A les aigües mares reservades anteriorment s'afegeixen 30 ml d'hexà i es deixen refredant durant tota la nit per obtenir un precipitat taronja del complex

[Ru(cp)Cl(Ph₂PNMepy)], que es filtra i es renta amb hexà (2x3 ml), per a obtenir el producte en forma d'un sòlid taronja cristal·lí. *Rendiment*: 59 mg (30%).



RMN de ¹H (360.13 MHz, CDCl₃; ppm): 2.86 (d, 3H, J_{H-H}= 7.2 Hz, *Me*); 4.66 (s, 5H, *Cp*), 6.70 (m, 2H, *H*₂ *H*₄ *py*); 7.00-7.44 (25 H, *Ph*); 7.82 (t, J_{H-H}= 7.2 Hz, 1H, *H*₃ *py*); 8.56 (d, 1H, J_{H-H}= 3.6 Hz, *H*₅ *py*). RMN de ¹³C{¹H} (62.90 MHz, CDCl₃; ppm):

31.3 (s, 1C, *Me*); 83.8 (t, 5C, J_{P-C}= 1.9 Hz, *Cp*); 110.9 (d, 1C, J_{P-C}= 6.9 Hz, *C*₂ *py*); 117.32 (s, 1C, *C*₄ *py*); 128.7 (s, 6C, *C*₃ *PPh*₃); 128.8 (s, 4C, *C*₃ *PPh*₂); 129.4 (d, 6C, J_{P-C}= 10.1 Hz, *C*₄ *PPh*₃); 130.8 (d, 4C, J_{P-C}= 7.5 Hz, *C*₄ *PPh*₂); 130.9 (d, 3C, J_{P-C}= 72.3 Hz, *C*₁ *PPh*₃); 131.0 (d, 6C, J_{P-C}= 6.9 Hz, *C*₂ *PPh*₃); 133.3 (d, 4C, J_{P-C}= 8.2 Hz, *C*₂ *PPh*₂); 138.7 (d, 2C, J_{P-C}= 47.2 Hz, *C*₁ *PPh*₂); 140.1 (s, 1C, *C*₃ *py*); 158.1 (s, 1C, *C*₅ *py*); 163.4 (d, 1C, J_{P-C}= 17.6 Hz, *C*₁ *py*). RMN de ³¹P{¹H} (145.78 MHz, CDCl₃; ppm): 45.3 (d, J_{P-P}= 36.4 Hz, *PPh*₃); 130.6 (d, J_{P-P}= 36.4 Hz, *PPh*₂). EMAR-IES: m/z trobat 721.1481 (Massa calculada per a [RuCp(PNMepy)(PPh₃)]⁺: 721.1483). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a [RuCp(PNMepy)(PPh₃)]Cl) C 64.73 (65.12); H 5.07 (4.93); N 3.71 (3.70).

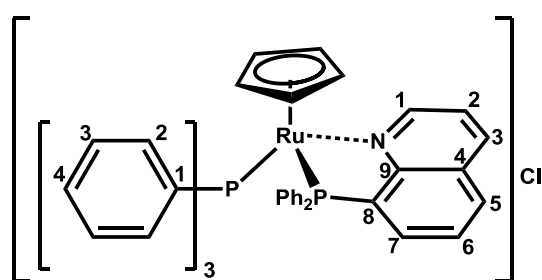


RMN de ¹H (360.13 MHz, CDCl₃; ppm): 2.94 (d, 2H, J_{H-H}= 3.6 Hz, *Me*); 4.25 (s, 5H, *Cp*); 6.60 (d, 1H, J_{H-H}= 10.8 Hz, *H*₄ *py*); 6.70 (m, 1H, *H*₂ *py*); 7.10-7.55 (10H, *Ph*); 8.00 (m, 1H, *H*₃ *py*); 9.21 (d, 1H, J_{H-H}= 7.2 Hz, *H*₅ *py*). RMN de ¹³C{¹H} (62.91 MHz, CDCl₃; ppm): 31.0 (s, 1C, *Me*); 76.8 (d, 5C, J_{P-C}= 3.1 Hz, *Cp*);

107.5 (d, 1C, J_{P-C}= 6.9 Hz, *C*₂ *py*); 115.3 (s, 1C, *C*₄ *py*); 128.1 (d, 4C, J_{P-C}= 10.1 Hz, *C*₃ *Ph*); 128.5 (d, 2C, J_{P-C}= 10.1 Hz, *C*₄ *Ph*); 130.7 (d, 4C, J_{P-C}= 11.9 Hz, *C*₂ *Ph*); 134.3 (d, 2C, J_{P-C}= 10.7 Hz, *C*₁ *Ph*); 137.0 (s, 1C, *C*₃ *py*); 152.0 (s, 1C, *C*₅ *py*); 157.7 (d, 1C, J_{P-C}= 3.1 Hz, *C*₁ *py*). RMN de ³¹P{¹H} (145.78MHz, CDCl₃; ppm): 123.9 (s). EMAR-IES: m/z trobat 459.0565 (Massa calculada per a [RuCp(PNMepy)]⁺: 459.0561). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a [RuCp(PNMepy)]Na⁺) C 57.03(57.38); H 4.59 (4.61); N 5.31 (5.82).

9.3.18. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

En un baló Schlenk es col·loquen 140 mg de Pqn (0.40 mmol), 300 mg de $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.4 mmol) i 1.0 g de PPh_3 (3.8 mmol). S'afegeixen 5 ml de toluè i la mescla es porta a la temperatura de reflux i es deixa reaccionar durant 6 hores. El sòlid obtingut es filtra i es renta amb èter dietílic (2x5 ml) per a obtenir el producte en forma de sòlid taronja cristal·lí. *Rendiment: 218 mg (70%)*



RMN de ^1H (360.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 4.79 (s, 5H, Cp); 6.40-7.40 (25H, Ph); 7.58 (m, 1H, H_2 qn); 7.67 (t, 1H, $J_{\text{H}} = 7.2$ Hz, H_6 qn); 7.79 (t, 1H, $J_{\text{H}} = 7.2$ Hz, H_7 qn); 8.10 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_5 qn); 8.45 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 3.6$ Hz, H_3 qn); 9.84 (sa, 1H, H_1 qn). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.56 MHz, CDCl_3 ; ppm): 83.04 (t, 5C, $J_{\text{P-C}} = 1.8$ Hz, Cp); 124.3 (s, 1C, C_2 qn); 127.9-130.1 (C_5 C_6 C_7 qn + C_3 C_4 Ph); 131.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.9$ Hz, C_2 PPh_3); 132.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.9$ Hz, C_2 PPh_2); 132.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 11.8$ Hz, C_3 qn); 133.8 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 19.0$ Hz, C_8 qn); 135.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 19.9$ Hz, C_4 qn); 137.9 (d, 3C, $J_{\text{P-C}} = 58.9$ Hz, C_1 PPh_3); 141.3 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 48.0$ Hz, C_1 PPh_2); 154.4 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 22.6$ Hz, C_1 qn); 163.6 (s, 1C, C_9 qn). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): 48.6 (d, $J_{\text{P}} = 35.4$ Hz, PPh_3); 62.8 (d, $J_{\text{P}} = 35.4$ Hz, PPh_2). EMAR-IES: m/z trobat 742.1373 (Massa calculada per a $[\text{RuCp}(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]^+$: 742.1356). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCp}(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) C 66.10 (66.45); H 4.61 (4.46); N 1.75 (1.76)

9.3.19. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{Pqn})]$

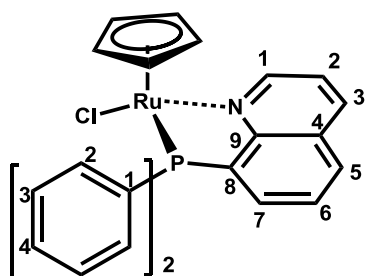
Mètode 1:

En un baló Schlenk s'afegeixen 140 mg de Ph_2qn (0.40 mmol) i 300 mg de $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.4 mmol) en 50 ml de toluè. La mescla s'escalfa i es deixa a la temperatura de reflux durant 2 hores. El precipitat que s'ha format durant el reflux es filtra en calent i es renta amb èter dietílic (2x1 ml), per a obtenir el complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ en forma d'un sòlid taronja cristal·lí (rendiment 29%). A les aigües mares de l'anterior filtració, s'afegeixen 100 ml d'èter dietílic fred i la mescla es deixa al congelador tota la nit. El sòlid format es filtra i es recristal·litza en el mínim de

diclormetà i èter (1 ml i 5 ml), per a obtenir el producte en forma de sòlid marró cristal·lí. *Rendiment*: 74 mg (36%).

Mètode 2:

En un baló Schlenk de 100 ml es posa $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 0.96 mmol) en 20 ml d'EtOH desgasat. Seguidament, s'afegeix Pqn (320 mg, 1.0 mmol) i 1 ml de ciclopentadiè. Es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit, després es deixa refredar la dissolució, s'afegeixen 20 ml d'èter dietílic i es col·loca el baló al congelador. A continuació, es filtra el sòlid i es renta amb H_2O desgasada (1x2 ml) i amb Et_2O (2x2 ml). Finalment, s'asseca el sòlid al buit per obtenir un sòlid marró cristal·lí. *Rendiment*: 316 mg (64%).

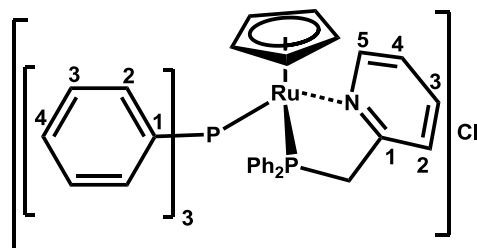


RMN de ^1H (360.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 4.31 (s, 5H, Cp); 7.16-7.45 (10H, Ph); 7.59 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_2 qn); 7.86 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_6 qn); 8.00 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_7 qn); 8.13 (m, 2H, H_3 H_5 qn); 10.06 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, H_1 qn). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (90.56 MHz, CDCl_3 ; ppm): 75.83 (d, 5C, $J_{\text{P-C}} = 2.72$ Hz, Cp); 122.5 (s, 1C, C_2 qn); 127-131 (C_5 C_6 C_7 qn); 128.2 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 7.2$ Hz, C_3 Ph); 128.3 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 7.2$ Hz, C_4 Ph); 131.5 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 10.9$ Hz, C_2 Ph); 135.0 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 12.7$ Hz, C_1 Ph); 136.5 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 3.6$ Hz, C_3 qn); 138.3 (d, $J_{\text{P-C}} = 31.7$ Hz, C_8 qn); 141.2 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 49.8$ Hz, C_4 qn); 154.7 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 24.5$ Hz, C_1 qn); 160.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz, C_9 qn). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (145.78 MHz, CDCl_3 ; ppm): 58.8 (s). EMAR-IES: : m/z trobat 480.0455 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{Pqn})]^+$: 480.0457). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{Pqn})]$) C 61.46 (60.64); H 4.085 (4.11); N 2.61 (2.72)

9.3.20. Síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

Es carrega un baló Schlenk amb el complex $[\text{Ru}(\text{cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg, 0.40 mmol) i el lligand PCH_2py (120 mg, 0.40 mmol) i s'afegeixen 10 ml de toluè sec i desgasat. Es porta la mescla a la temperatura de reflux del dissolvent i es deixa reaccionar durant 2 hores. Es deixa refredar la dissolució a temperatura ambient, s'afegeixen 5 ml d'èter dietílic i es posa el baló al congelador perquè es formi precipitat durant tota la nit. El precipitat format es filtra, es renta amb èter dietílic (2x2 ml) i

s'asseca al buit per a obtenir el producte en forma de sòlid groc cristal·lí. *Rendiment:* 127 mg (41%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 4.27 (s, 2H, CH_2); 4.78 (s, 5H, Cp); 6.6-7.48 (23 H); 7.60 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_4 py); 7.68 (sa, 1H, H_5 py); 7.79 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_3 py); 7.92 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz $J_{\text{H-H}} = 44.0$ Hz, H_2 py); 8.11 (m, 2H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 75.9 (s, 2C, CH_2); 83.2 (s, 5C, cp); 122.8 (s, 1C, C_4 py); 124.6 (s, 1C, C_3 py); 128.0 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, C_2 py); 128.3 (m, 6C, C_3 PPh_3); 128.7 (t, 4C, $J_{\text{P-C}} = 11.1$ Hz, C_3 PPh_2); 130.0 (m, 3C, C_4 PPh_3); 131.2 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 11.1$ Hz, C_4 PPh_2); 132.2 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 11.1$ Hz, C_2 PPh_2); 132.8 (m, 6C, C_2 PPh_3); 135.5 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 99.6$ Hz, C_1 py); 136.1 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 94.6$ Hz, C_1 PPh_2); 138.0 (d, 3C, $J_{\text{P-C}} = 77.5$ Hz, C_1 PPh_3); 164.0 (s, 1C, C_5 py). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 47.9 (d, $J_{\text{P-P}} = 35.6$ Hz, PPh_3); 61.1 (d, $J_{\text{P-P}} = 35.6$ Hz, PPh_2). EMAR-IES: m/z trobat 706.1359 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]^+$: 706.1366). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a) C 63.34(64.44); H 4.44(4.90); N 2.01 (1.89)

9.3.21. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$

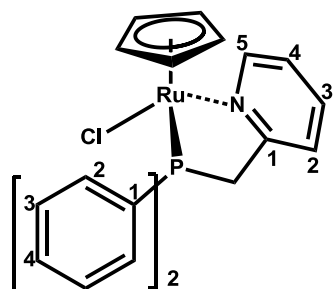
Mètode 1:

A les aigües mare de la reacció de síntesi de $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ s'afegeixen 20 ml d'hexà sec i desgasat; tot seguit, es deixa la mescla al congelador fins que hi hagi precipitació d'un producte de color taronja. El precipitat es filtra, es renta amb més hexà (3x5 ml) i amb èter dietílic (2x5 ml), i finalment s'asseca al buit durant 4 hores per a obtenir un sòlid cristal·lí taronja. *Rendiment:* 19 mg (9%).

Mètode 2:

En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica es dissolen $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{cod})]\text{Cl}$ (190 mg, 0.6 mmol) i PCH_2py (220 mg, 0.8 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 sec i desgasat. Es deixa agitant a temperatura ambient durant 4 hores. Es concentra la dissolució al mínim de dissolvent, s'afegeixen 10 ml d'hexà sec i desgasat, i es deixa al congelador (-20 °C) durant tota la nit. A continuació es filtra el precipitat, es renta amb hexà

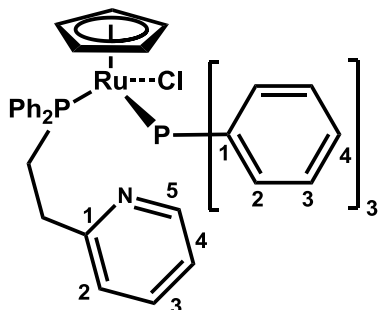
(3x5ml) i èter dietílic (2x5 ml) i s'asseca al buit per a obtenir el producte en forma d'un sòlid taronja cristal·lí. *Rendiment*: 247 mg (86%)



RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.66 (s, 2H, CH_2); 4.33 (s, 5H, cp); 6.97-7.70 (m, 12H); 7.75 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz); 7.89 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 59.5 (s, CH_2); 78.1 (s, 5C, cp); 122.4 (s); 127.5 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 128.0 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 128.2 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 128.6 (s); 129.0 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 131.7 (t, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz); 132.7 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 135.6 (t, $J_{\text{P-C}} = 6.0$ Hz); 149.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 69.7 (s). EMAR-IES: m/z trobat 444.0452 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]^+$: 444.0456). ANÀlisi ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{py})]$) C 56.89 (57.68); H 4.51 (4.42); N 2.88 (2.92).

9.3.22. Síntesi del complex $[\text{RuCl}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})(\text{PPh}_3)]$

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica es dissolen $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ (300 mg, 1.03mmol) i $\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)_2$ (500 mg, 0.69 mmol) en 10 ml de toluè sec i desgasat. Es deixa refluxant durant 24 hores. Seguidament, es filtra el sòlid precipitat i es renta amb fraccions d'èter desgasat (3x5 ml). Al sòlid restant s'hi afegeix 1.0 g de PPh_3 , es dissol tot en 5 ml CH_2Cl_2 i es deixa agitant a reflux durant 48 hores. A continuació, s'afegeixen 10 ml d'èter sec i desgasat i es deixa al congelador fins que precipita un producte groc, que es filtra i es renta amb èter (3x5ml), donant lloc al producte en forma de sòlid cristal·lí. *Rendiment*: 302 mg (58%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 1.22 (m, 1H, CH_2); 1.95 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, CH_2); 2.38 (m, 1H, CH_2); 2.70 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, CH_2); 4.17 (s, 5H, cp); 6.81 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_2py); 7.01 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, H_4py); 7.05-7.61 (m, 24H, Ph i H_3py); 7.96 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_2PPh_2); 8.36 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, H_5py). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 21.7 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 18.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$); 32.8 (d, 1C, $J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-py}$); 80.8 (s, 5C, cp); 120.9 (s, 1C, C_4py); 122.53 (s, 1C, C_2py); 127.6 (d, 6C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, C_3PPh_3); 128.0 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, C_3PPh_2); 128.7 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, C_4PPh_2); 129.1

(s, 3C, $C_4 PPh_3$); 129.3 (s, 1C, $C_3 py$); 133.0 (d, 4C, $J_{P-C} = 11.1$ Hz, $C_2 PPh_2$); 134.3 (d, 6C, $J_{P-C} = 9.1$ Hz, $C_2 PPh_3$); 137.9 (d, 3C, $J_{P-C} = 39.2$ Hz, $C_1 PPh_3$); 139.4 (d, 2C, $J_{P-C} = 45.3$ Hz, $C_1 PPh_2$); 148.7 (s, 1C, $C_5 py$); 162.0 (d, 1C, $J_{P-C} = 11.1$ Hz, $C_1 py$). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (161.98 MHz, $CDCl_3$; ppm): 35.8 (d, $J_{P-P} = 41.5$ Hz, PPh_3); 43.5 (d, $J_{P-P} = 41.5$ Hz, PCH_2CH_2py). EMAR-IES: m/z trobat 755.1522 (Massa calculada per a $[Ru(cp)(PCH_2CH_2py)(PPh_3)]^+$: 720.1529); ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[Ru(cp)(PCH_2CH_2py)(PPh_3)]Cl$) C 66.36 (66.79); H 5.42 (5.07); N 1.94 (1.85).

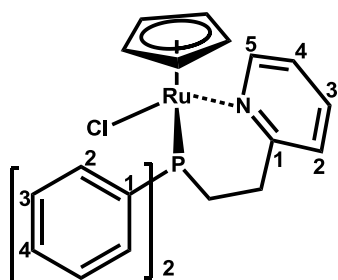
9.3.23. Síntesi del complex $[RuCl(cp)(PCH_2CH_2py)]$

Mètode 1:

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica es dissolen PCH_2CH_2py (300 mg, 1.03 mmol) i complex $[RuClCp(PPh_3)_2]$ (500 mg; 0.69 mmol) en 20 ml de toluè sec i desgasat. Es deixa refluïnt durant 24 hores. S'afegeixen 10 ml d'èter sec i desgasat i es deixa al congelador durant una nit. El sòlid precipitat es guarda per a la síntesi de $[Ru(cp)(PCH_2CH_2py)(PPh_3)]Cl$, les aigües mare es concentren a una tercera part i s'afegeixen 10 ml d'hexà sec i desgasat. Es guarda la dissolució al congelador fins que precipita un producte. Seguidament, es filtra el precipitat i es renta amb fraccions d'hexà desgasat (3x5 ml) per a obtenir el producte en forma de sòlid cristal·lí de color taronja. *Rendiment*: 82 mg (24%).

Mètode 2:

En un baló Schlenk equipat amb agitació magnètica es dissolen $[Ru(cp)(cod)]Cl$ (100 mg, 0.32 mmol) i PCH_2CH_2py (100 mg, 0.34 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 sec i desgasat. Es deixa agitant a temperatura ambient durant 6 hores. Es concentra la dissolució al mínim de dissolvent i s'afegeixen 10 ml d'hexà sec i desgasat. Es deixa al congelador fins que precipita el producte que a continuació es filtra, es renta amb hexà sec i desgasat (3x5 ml) i s'asseca al buit per a obtenir un sòlid taronja cristal·lí. *Rendiment*: 131 mg (83%).

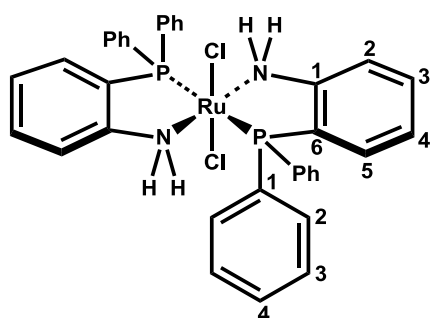


RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 2.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$); 2.91 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-py}$); 4.26 (s, 5H, cp); 6.99 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz); 7.04 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz); 7.17-7.60 (m, 9H); 8.40 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 33.2 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-P}$); 58.8 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{-py}$); 80.1 (s, 5C, cp); 120.8 (s); 122.2 (s); 127.6 (t, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz); 127.9 (t, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz); 128.7 (s); 129.0 (s); 132.0 (t, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz); 132.8 (t, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 136.0 (s); 149.0 (s); 161.8 (t, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 36.5 (s). EMAR-IES: m/z trobat 458.0600 (Massa calculada per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]^+$: 458.0613); ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{Ru}(\text{cp})(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{Cl}$) C 66.36 (66.79); H 5.42 (5.07); N 1.94 (1.85).

Complexos octaèdrics amb dos lligands bidentats

9.3.24. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i Pan (560 mg, 2.0 mmol) en 20 ml d'etanol absolut desgasat, deixant-ho a temperatura de reflux durant 24 hores. A continuació, s'afegeixen 20 ml d'èter dietílic desgasat i es deixa el baló al congelador durant tota la nit. Apareix un precipitat que es renta amb èter dietílic (2x2 ml) i es recristalitza amb diclorometà i èter dietílic. A continuació, s'asseca el sòlid amb buit durant unes hores per a obtenir un sòlid cristal·lí verd. *Rendiment*: 610 mg (84%)

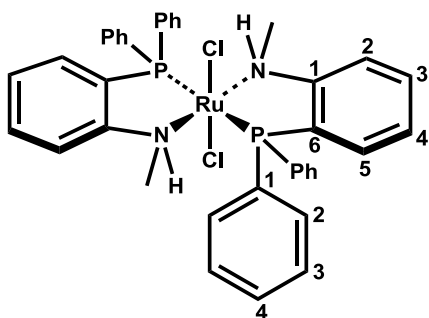


RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 6.24 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H an); 6.44 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, H an); 6.51 (m, 2H, H an); 6.92 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, H an); 7.08-7.38 (m, 20H, Ph). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 125.0 (s, 2C, $\text{C}_3 \text{ an}$); 127.1 (s, 2C, $\text{C}_5 \text{ an}$); 127.8 (d, 8C, $J_{\text{P-C}} = 13.1$ Hz, $\text{C}_3 \text{ Ph}$); 131.2 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_4 \text{ Ph}$); 131.5 (d, 8C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, $\text{C}_2 \text{ Ph}$); 131.8 (s, 2C, $\text{C}_6 \text{ an}$); 132.4 (s, 2C, $\text{C}_4 \text{ an}$); 132.5 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz, $\text{C}_1 \text{ Ph}$); 132.8 (s, 2C, $\text{C}_1 \text{ an}$); 170.1 (s, 2C, $\text{C}_2 \text{ an}$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 37.2 (s). EMAR-IES: m/z trobat 689.0632

(Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{Pan})_2]^+$: 689.0617). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{Pan})_2]$) C 58.66 (59.51); H 4.57 (4.44); N 3.89 (3.86).

9.3.25. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i PanNMe (580 mg, 2.0 mmol) en una mescla d'etanol desgaset (20 ml) i H_2O (6 ml); tot seguit es deixa a temperatura de reflux durant 2 hores. Es filtra el sòlid obtingut i la dissolució es torna a posar a reflux durant un parell d'hores més, tornant a aparèixer sòlid, que es filtra de nou. El producte precipitat es renta amb èter dietílic fred (3x2 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per obtenir un sòlid cristal·lí vermell obscur. *Rendiment*: 468 mg (62%).

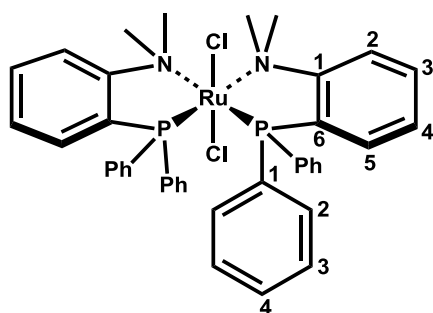


RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 3.07 (d, 6H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, Me); 5.33 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, NH); 7.2-7.55 (m, 16H, Ph i H an); 7.63 (m, 6H); 7.78 (t, 2H); 7.90 (d, 2H); 7.97 (t, 2H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 58.4 (s, 2C, Me); 117.7 (s, 2C, C_2 an); 123.8 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, C_4 an); 128.0 (t, 8C,

$J_{\text{P-C}} = 4.5$ Hz, C_3 Ph); 129.8 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 12.0$ Hz, C_4 Ph); 131.4 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 40.0$ Hz, C_6 an); 132.5 (s, 2C, C_5 an); 134.1 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, C_3 an); 134.6 (t, 8C, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, C_2 Ph); 135.1 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 10.0$ Hz, C_1 Ph); 162.1 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 34.0$ Hz, C_1 an). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 39.3 (s); EMAR-IES: m/z trobat 719.1060 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{PanNMe})_2]^+$: 719.1087) ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe})_2]$) C 60.23 (60.48); H 4.66 (4.81); N 3.65 (3.71).

9.3.26. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$

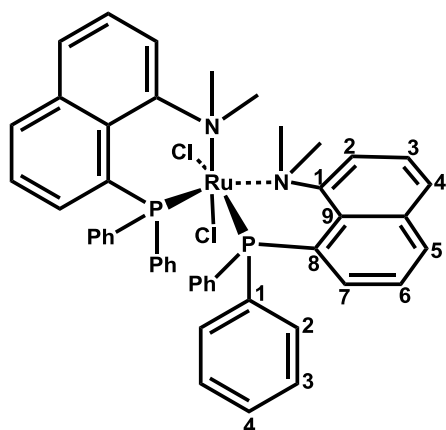
Aquest producte es va sintetitzar d'acord amb el procediment descrit a la bibliografia.²² En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i PanNMe₂ (610 mg, 2.0 mmol) en una mescla d'etanol desgaset (20 ml) i H_2O (6 ml), i es deixa a temperatura de reflux durant 1 hora. A mesura que avança la reacció s'observa la precipitació d'un sòlid vermell. El producte precipitat es renta amb èter dietílic (3x5 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per obtenir un sòlid cristal·lí vermell. *Rendiment*: 407 mg (52%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 3.24 (s, 12H, Me); 6.98-7.20 (m, 20H, Ph); 7.23 (m, 4H, H_2 i H_4 an); 7.44 (q, 2H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, H_3 an); 7.76 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_5 an). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 53.6 (s, 4C, Me); 121.1 (s, 2C, C_3 an); 125.6 (s, 2C, C_5 an); 127.0 (s, 8C, C_3 Ph); 129.1 (s, 8C, C_4 Ph); 131.1 (s, 2C, C_4 an); 133.0 (s, 2C, C_1 an); 134.7 (s, 8C, C_2 Ph); 161.6 (s, 2C, C_2 an). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): 59.2 (s). EMAR-IES: m/z trobat 747.1394 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{PanNMe}_2)_2]^+$: 747.1401) ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{PanNMe}_2)_2]$) C 60.51 (61.38); H 5.20 (5.15); N 3.50 (3.58)

9.3.27. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2]$

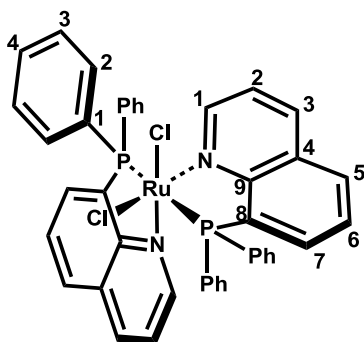
En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i PnaphNMe_2 (610 mg, 2.0 mmol) en una mescla d'etanol desgasat (20 ml) i H_2O (6 ml), i es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit. A mesura que avança la reacció s'observa la precipitació d'un sòlid vermell obscur. Es deixa refredar la dissolució i el producte obtingut es filtra i es renta amb èter dietílic (3x5 ml); tot seguit s'asseca al buit per a obtenir un sòlid cristal·lí vermell obscur. Rendiment: 230 mg (26%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 3.38 (s, 12H, Me); 6.75-8.10 (32H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 65.9 (s, 4C, Me); 123.4 (s); 124.9 (s); 125.1 (s); 125.3 (s); 127.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz); 128.7 (s); 129.3 (s); 131.9 (s); 133.8 (s); 135.1 (s); 138.4 (s); 153.3 (s). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): 38.4 (d, $J_{\text{P}} = 34.4$ Hz, PnaphNMe_2); 94.8 (d, $J_{\text{P}} = 34.4$ Hz, PnaphNMe_2). EMAR-IES: m/z trobat 847.1709 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{PnaphNMe}_2)_2]^+$: 847.1712). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{PnaphNMe}_2)_2]$) C 63.22 (65.31); H 5.31 (5.02); N 3.10 (3.17)

9.3.28. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2]$

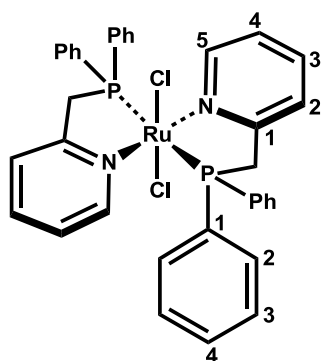
En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i Pqn (630 mg, 2.0 mmol) en etanol desgasat (20 ml), i es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit. Es deixa refredar la dissolució, s'afegeix èter dietílic (20 ml) i es deixa al congelador tota la nit. Seguidament, es filtra el sòlid format, es renta amb èter dietílic (3x5 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per a obtenir un sòlid cristal·lí blau. *Rendiment*: 623 mg (78%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 6.16(t, 2H); 6.29 (m, 4H); 6.55 (t, 2H); 6.75 (t, 2H); 6.82 (m, 1H); 7.01 (t, 2H); 7.11 (m, 1H); 7.33 (m, 6H); 7.54 (m, 4H); 7.71 (m, 2H); 7.81 (m, 1H); 7.95 (m, 2H); 8.11 (m, 1H); 8.36 (m, 2H); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CDCl_3 ; ppm): 121.0 (s); 127.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.0$ Hz); 127.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 127.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 127.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz); 128.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 12.1$); 129.3 (s); 131.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz); 131.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 134.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.1$ Hz); 136.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.1$ Hz); 136.6 (s); 156.0 (s). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.27 MHz, CDCl_3 ; ppm): 51.8 (d, $J_{\text{P}} = 33$ Hz, Pqn); 60.1 (d, $J_{\text{P}} = 33$ Hz, Pqn). EMAR-IES: : m/z trobat 763.0759 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{Pqn})_2]^+$: 763.0775). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{Pqn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) C 59.61 (60.44); H 4.09 (4.35); N 3.18 (3.36)

9.3.29. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2]$

En un baló Schlenk de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i PCH_2py (550 mg, 2.0 mmol) en etanol desgasat (20 ml). Es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit i a continuació s'evapora el dissolvent al buit. El residu restant es dissol en CH_2Cl_2 (5 ml) i després s'afegeix èter dietílic (20 ml) i es col·loca al congelador fins que es formi precipitat. Seguidament es filtra, es renta el sòlid amb èter dietílic (3x5 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per a obtenir un sòlid cristal·lí groguenc. *Rendiment*: 414 mg (57%).



RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 ; ppm): 3.74-4.94 (m, 4H, CH_2); 6.38-7.90 (m, 26H, *Ph i H py*); 9.79 (s, 2H, $\text{H}_1 \text{ py}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CDCl_3 ; ppm): 43.3 (t, 2C, $J_{\text{P-C}} = 14.1$ Hz, CH_2); 122.0 (d, 2C, $J_{\text{P-C}} = 20.1$ Hz, $\text{C}_4 \text{ py}$); 127.8 (d, 8C, $J_{\text{P-C}} = 26.2$ Hz, $\text{C}_3 \text{ Ph}$); 128.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 69.4$ Hz); 129.9 (s, 4C, $\text{C}_4 \text{ Ph}$); 131.9 (s, 8C, $\text{C}_2 \text{ Ph}$); 136.1 (s, 2C, $\text{C}_3 \text{ py}$); 153.2 (d, 4C, $J_{\text{P-C}} = 26.2$ Hz, $\text{C}_1 \text{ Ph}$); 157.3 (s, 2C, $\text{C}_1 \text{ py}$); 163.26 (s, 2C, $\text{C}_5 \text{ py}$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CDCl_3 ; ppm): 61.8 (s); EMAR-IES: m/z trobat 691.0775 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{PCH}_2\text{py})_2]^+$: 691.0774). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{py})_2] + \text{CH}_2\text{Cl}_2$) C 53.17 (54.74); H 4.19 (4.22); N 3.38 (3.45).

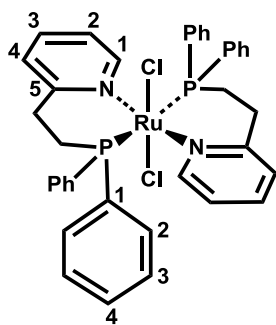
9.3.30. Síntesi del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]$

Mètode 1:

En un baló Schlenk de 100 ml, equipat amb agitació magnètica i refrigerant es dissolen $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, 1.0 mmol) i $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ (630 mg, 2.0 mmol) en etanol desgasat (10 ml), i es deixa a temperatura de reflux durant tota la nit. Es deixa refredar la dissolució, s'afegeix èter dietílic (20 ml) i s'introdueix al congelador fins que es formi precipitat. Seguidament es filtra, es renta el sòlid amb èter dietílic (3x5 ml) i s'asseca al buit durant unes hores per a obtenir un sòlid cristal·lí groc. *Rendiment*: 512 mg (68%).

Mètode 2:

En un baló Schlenk de 100 ml, equipat amb sistema de refrigeració i agitació, es col·loquen 400 mg de complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.42 mmol) i 260 mg de lligand $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py}$ (0.89 mmol), tot dissolt en 10 ml de toluè sec i desgasat. La mescla es deixa agitant a temperatura de reflux durant 24 hores i en acabar s'afegeixen 20 ml d'hexà sec i desgasat i es deixa el baló tota la nit a baixa temperatura (-20°C). El precipitat obtingut es filtra, es renta amb més hexà (3 x 5 ml) i finalment s'asseca al buit durant un dia per acabar per obtenir un sòlid cristal·lí de color groc com a producte. *Rendiment*: 228 mg (72%)



RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 1.64 (m, 2H, CH_2); 2.32 (m, 2H, CH_2); 2.87 (m, 2H, CH_2); 3.28 (m, 2H, CH_2); 6.86 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_{py}); 6.90-7.52 (m, 28H, Ph i H_{py}); 7.62 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, H_{py}); 8.4 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, H_{py}). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 34.0 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-P}$); 66.1 (s, 2C, $\text{CH}_2\text{-py}$); 121.7 (s); 124.7(s); 125.6(s); 126.2 (s); 126.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 127.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz); 127.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 127.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 128.6 (s); 129.4 (s); 131.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz); 132.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.1$ Hz); 133.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.1$ Hz); 135.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.1$ Hz); 135.8 (s); 137.5 (s); 158.8 (s); 166.81 (s). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 ; ppm): 34.9 (s). EMAR-IES: : m/z trobat 719.1102 (Massa calculada per a $[\text{RuCl}(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2]^+$: 719.1087). ANÀLISI ELEMENTAL: Trobat (calculat per a $[\text{RuCl}_2(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{py})_2] + \text{CH}_2\text{Cl}_2$) C 53.28 (55.79); H 4.75 (4.56); N 3.42 (3.34).

9.4. REACCIONS CATALÍTIQUES

9.4.1. Transferència d'hidrogen

En un baló de dos colls equipat amb un refrigerant de reflux, una barra magnètica i un sèptum, que possibilita l'extracció de mostres, tot treballant sota atmosfera de N_2 , s'introdueixen 0.015 mmol de catalitzador i la quantitat de base adient (1.2 mmol), en 10 ml d' $i\text{PrOH}$ i la mescla es porta a reflux. Quan la dissolució comença a refluir s'afegeixen 3.4 ml d'acetofenona (30 mmol) i es comptabilitza el temps de la reacció catalítica des d'aquest punt. Es prenen mostres cada hora i s'injecten en l'aparell GC semicapil·lar per a obtenir el % de conversió en funció del temps de reacció.

9.4.2. Hidrogenació catalítica

En un baló Schlenk es pesen 0.025 mmol de catalitzador, 5 ml d'una solució stock de $t\text{BuOK}$ 0.1 M en $i\text{PrOH}$, tot agitant fins que el catalitzador es dissol. Es fa buit al reactor i, seguidament, la solució es col·loca a dins a través de la vàlvula d'entrada de mostra mitjançant una xeringa; després es posen 5.85 ml d'acetofenona d'igual forma i finalment 4.15 ml d' $i\text{PrOH}$. Immediatament es carrega el reactor amb una pressió d' H_2

de 30 bar, es posa en marxa l'agitació i es comença a escalfar. El temps de reacció comença a comptar quan s'arriba a la temperatura indicada (60-100 °C). Es prenen mostres a través del sífó cada hora, sense despressuritzar el reactor, i la conversió es mesura en l'aparell GC semicapil·lar.

9.4.3. Metilació d'amines amb MeOH

En un baló de dos colls equipat amb un refrigerant de reflux, una barra magnètica i un sèptum, que possibilita l'extracció de mostres, tot treballant sota atmosfera de N₂, s'introdueixen 0.025 mmol de catalitzador i els 0.5 mmol de base, en 10 ml de MeOH i la mescla es porta a reflux. Quan la dissolució comença a refluir s'afegeixen 2.5 mmol de substrat i es comptabilitza el temps de la reacció catalítica des d'aquest punt. Es prenen mostres cada 2 hores i s'injecten en l'aparell GC-FID per a obtenir el % de conversió en funció del temps de reacció.

9.4.4. Benzilació d'anilina amb alcohol benzílic

En un tub Schlenk de 5 ml, equipat amb barra magnètica i sèptum per agafar mostra, s'introdueixen $8 \cdot 10^{-3}$ mmol de catalitzador, 2.2 mmol de ^tBuOK, 2.0 mmol d'anilina, 2.2 mmol d'alcohol benzílic, 0.4 ml de diglime i 1.0 mmol de dodecane com a patró intern. A continuació s'escalfa la mescla a temperatura de 70 °C i es deixa que la reacció avanci durant 24 hores. El cru de reacció es tracta amb 2 ml d'aigua i s'extreu amb 10 ml d'èter dietílic. La mostra obtinguda s'injecta en l'aparell GC-FID per a obtenir el % de conversió en funció del temps de reacció.

9.4.5. Alquilació de la benzilamina amb 2-feniletanol

En un baló de dos colls equipat amb un refrigerant de reflux, una barra magnètica i un sèptum, que possibilita l'extracció de mostres, tot treballant sota atmosfera de N₂, s'introdueixen 0.02 mmol de catalitzador i 0.06 mmols de base i es dissol tot en 10 ml de toluè. La mescla s'esclafa i a temperatura de reflux s'afegeixen 4.0 mmol de benzilamina i 4.0 mmol de 2-feniletanol i, a partir d'aquest moment, es comptabilitza el temps de la reacció catalítica. Es prenen mostres cada hora i s'injecten en l'aparell GC-FID per a obtenir el % de conversió en funció del temps de reacció.

9.5. Referències

- ¹ Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837-838.
- ² Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- ³ S. Komiya y H. Hurano en *Synthesis of Organometallic Compounds: a practical guide*, S. Komiya editor, Wiley, **1997**, pag. 35-55
- ⁴ Cooper M. K.; Downes J. M. ; Duckworth P. A.; *Inorganic Synthesis*, **1989**, 25, 129-33.
- ⁵ Cooper M. K.; Downes J. M.; *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 880-84.
- ⁶ Cowie, M.; Hounjet, L. J.; Bierenstiel, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; *Dalton Trans.*, **2009**, 4213-26.
- ⁷ Banner, I.; Gilman, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 334-35.
- ⁸ Fritz, H. P.; Gordon, I. R.; Schwarzhans, K. E.; Venanzi, L. M.; *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5210-16.
- ⁹ Zheng, Z; Huang, J-D.; Hu, X-P.; Duan, Z-C.; Zeng, Q-H.; Yu, S-B; Deng, J.; Wang, D-Y.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 1862-66.
- ¹⁰ Vrieze, K.; Dekker, G. P.C.M.; Buijs, A.; Elsevier, C. J.; *Organometallics*, **1992**, 11, 1937-48.
- ¹¹ Bayón, J. C.; Aguirre, P. A.; Lagos, C. A.; Moya, S. A.; Zúñiga, C.; Vera-Oyarce, C.; Sola, E.; Peris, G.; *Dalton Trans.*, 2007, 5419-26.
- ¹² Alvarez M.; Luga N.; Mathieu R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2755-60.
- ¹³ Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovsky, J.; Nemec, I.; Hermann, P.; Lukes, I.; *J. Org. Chem.*, **2006**, 691, 11, 2409-23.
- ¹⁴ Doi, J.T.; Toto, S. D.; *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4999-5003.
- ¹⁵ Komiya, S. i Hurano, H. en *Synthesis of Organometallic Compounds: a practical guide*, S. Komiya editor, Wiley, **1997**, pàg. 199-200.
- ¹⁶ Kundig, E. P.; Monnier, F. R.; *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 901-4
- ¹⁷ Kudinov, A. R. et al; *Mendeleev Commun.*, **2011**, 21, 82-3
- ¹⁸ Wilkinson, G.; Stephenson, T.A.; Hallman, P.S.; *Inorganic Syntheses*, **1970**, 237-40.
- ¹⁹ Zelonka, R. A.; Baird, M. C.; *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 44, 383-9
- ²⁰ Fischer, O.; *Angew. Chem*, **1957**, 69, 207.
- ²¹ Zelonka, R. A.; Baird, M. C.; *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 3063-72
- ²² Rauchfuss, T. B.; Patino, F. T.; Roundhill D. M.; *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 652-6