

## 4. PART EXPERIMENTAL

### 4.1 EXPERIMENTS CATALÍTICS D'HIDROFORMILACIÓ

#### 4.1.1 Síntesi del precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

Aquest procés sintètic es va realitzar en tres etapes. En la primera s'utilitza el reactiu  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i s'obté el complex  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ , en la segona es parteix d'aquest i es sintetitza el  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$  i finalment es fa reaccionar aquest amb acetilacetona i CO i s'obté el precursor desitjat. A continuació es detalla cada una de les etapes d'aquest procés.

#### Síntesi de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$

Aquest producte es va sintetitzar segons el mètode descrit en la bibliografia<sup>93</sup>. Es posen a reflux durant 4 hores 1 g (3.8 mmol) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 40 ml d'una mescla desgasada  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (1/5) i 2 ml (16 mmol) de 1,5-ciclooctadiè (COD) prèviament purificat amb una petita columna d'alúmina (5x1 cm). A mesura que avança la reacció va desapareixent el color marró de la mescla inicial per donar un precipitat cristal·lí de color taronja. Una vegada acabat el reflux es concentra la dissolució a la meitat del seu volum, s'hi addicionen 20 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  i es deixa durant 30 minuts a  $0^\circ\text{C}$  en un bany d'aigua-gel. A continuació es filtra el producte taronja brillant, es renta primer amb hexà i després 5 vegades amb una mescla freda  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (5/1). Es varen obtenir 0.851 g de producte (rendiment 91%).

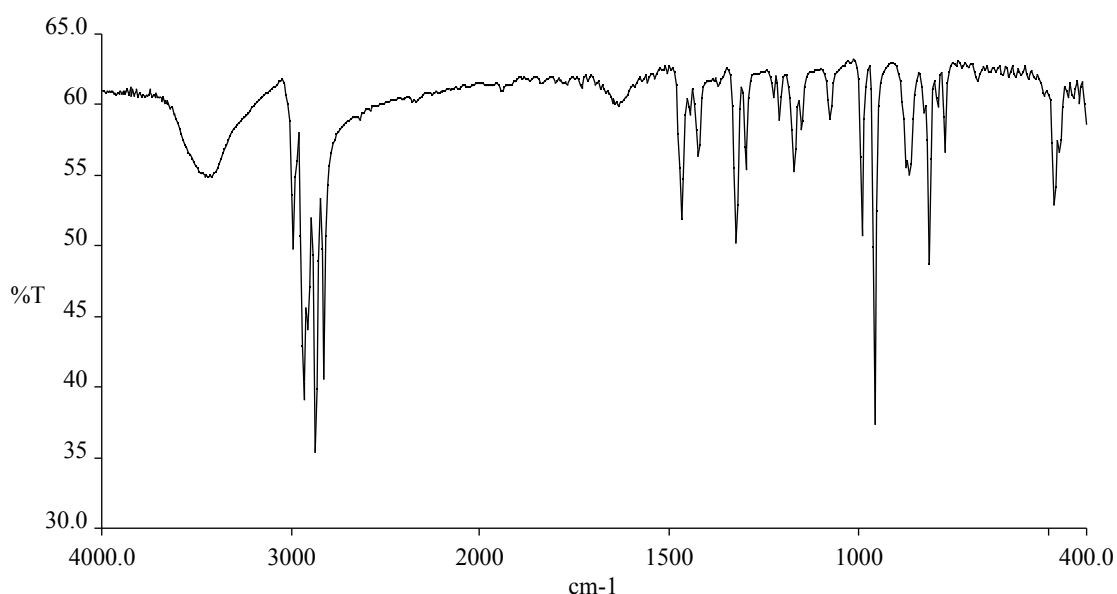


Figura 109: espectre IR (pastilla KBr) del compost  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$

### Síntesi de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$

Aquest producte es va sintetitzar segons el mètode descrit en la bibliografia<sup>94</sup>. En un baló schlenk s'hi posen els 0.851 g (1.73 mmol) de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$  obtinguts en la síntesi anterior i 20 ml de diclorometà destil·lat i sec. Tot seguit s'hi addicionen 20 ml (4 mmol) d'una solució 0.2 M de NaOH en metanol. Es posa el sistema en agitació i de seguida apareix un precipitat de color groc. Es deixa en agitació durant 30 minuts, s'evapora tot el dissolvent i s'hi addicionen 8 ml d'aigua per extreure el NaCl format durant la reacció. Es filtra el producte groc brillant i es renta diverses vegades amb aigua. S'acaba d'assecar el producte al buit i s'obtenen 0.786 g de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$  (rendiment 94%).

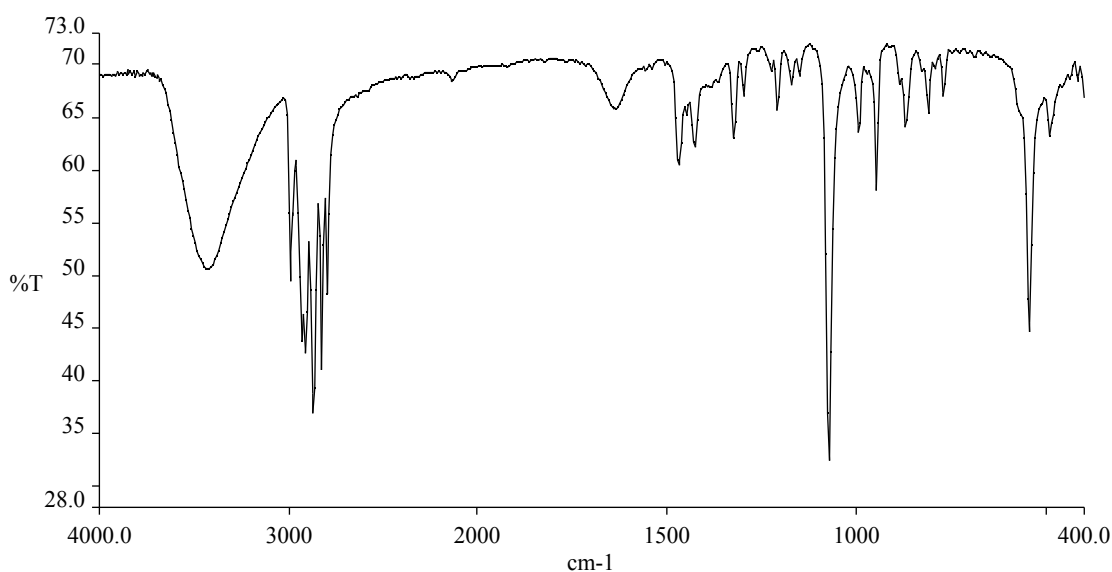
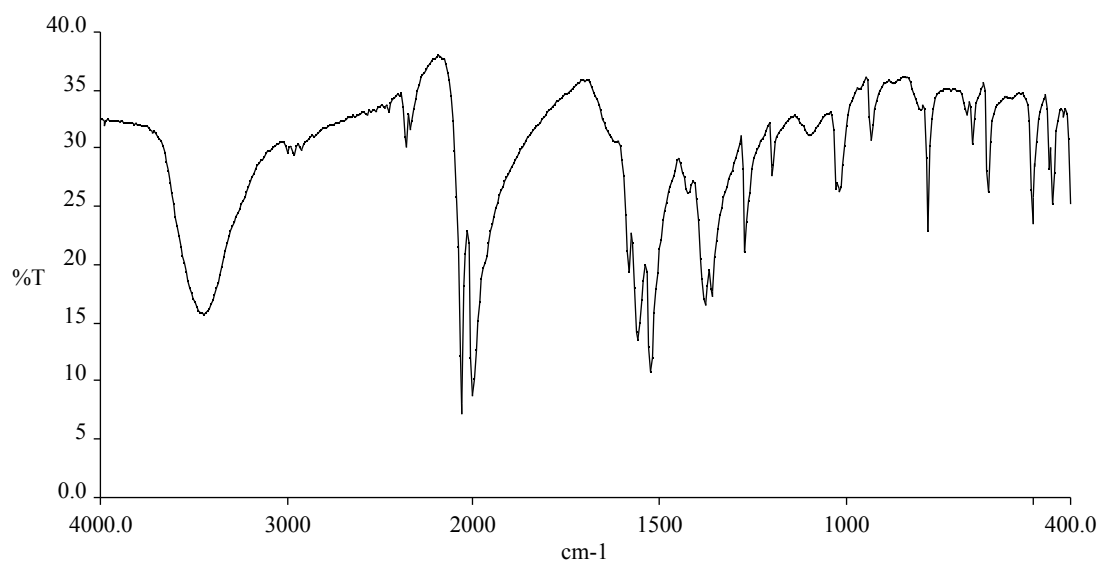


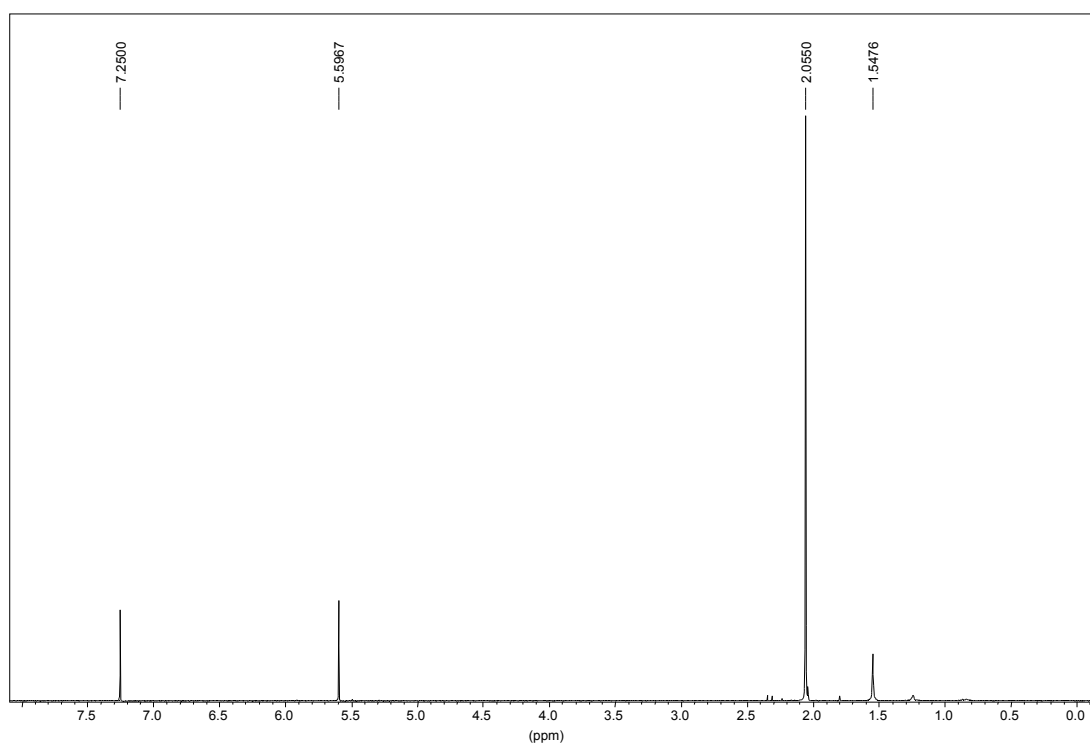
Figura 110: espectre IR (pastilla KBr) del compost  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$

### Síntesi de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

Aquest producte es va sintetitzar per primera vegada en aquest treball segons un mètode encara no publicat<sup>91</sup>. Es va mantenir en agitació una suspensió de 0.786 g (1.62 mmol) de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$  en 40 ml d'hexà destil·lat i s'hi van addicionar 0.65 ml (6.33 mmol) d'acetilacetona. Aleshores els reactius es van dissoldre totalment i es deixa la reacció a reflux durant 16 hores. Passat aquest temps, es va deixar refredar la solució i s'hi va bombollear CO durant 20 minuts, apareixent de seguida un precipitat de color verd. S'acaba d'evaporar el dissolvent i es recristal·litza el producte en clorur de metilè. S'obtenen 0.772 g de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en forma d'agulles verdes cristal·lines (rendiment 92%).



**Figura 111:** espectre IR (pastilla KBr) del compost  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$



**Figura 112:** espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) del precursor  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

### 4.1.2 Experiments d'hydroformilació d'1-octè

#### Preparació de les mostres

El procés de preparació de les mostres ha estat el mateix per a tots els experiments d'hydroformilació, per tant tot seguit es detalla el procés general i després s'especifiquen les quantitats utilitzades dels reactius. Tot el procediment s'ha realitzat en atmosfera de nitrogen i els dissolvents emprats han estat prèviament desgasats.

En un schlenk es dissol el lligand en 5 ml d'aigua, i en un altre es prepara una dissolució de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en 5 ml de metanol (cal escalfar una mica ja que no és massa soluble en aquest dissolvent). A continuació es barregen les dues dissolucions, agafant de seguida una coloració groga-taronja, i s'agita durant uns minuts. Finalment s'afegeixen 4 ml d'octè i la mostra ja està preparada per ser transferida al reactor.

Les quantitats de reactius utilitzades en cada experiment varen ser les següents:

Exp.	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$	Lligand
1	0.0130 g (0.05 mmol)	0.284 g (0.50 mmol)
3	0.0130 g (0.05 mmol)	0.246 g (0.52 mmol)
5	0.0130 g (0.05 mmol)	0.325 g (0.50 mmol)
7	0.0130 g (0.05 mmol)	0.252 g (0.50 mmol)
9	0.0130 g (0.05 mmol)	0.497 g (0.53 mmol)
11	0.0065 g (0.025 mmol)	0.130 g (0.25 mmol)
13	0.0065 g (0.025 mmol)	0.163 g (0.25 mmol)
15	0.0065 g (0.025 mmol)	0.252 g (0.25 mmol)
17	0.0065 g (0.025 mmol)	0.174 g (0.25 mmol)
19	0.0130 g (0.05 mmol)	0.194 g (0.50 mmol)
21	0.0065 g (0.025 mmol)	0.089 g (0.25 mmol)
23	0.0065 g (0.025 mmol)	0.059 g (0.13 mmol)

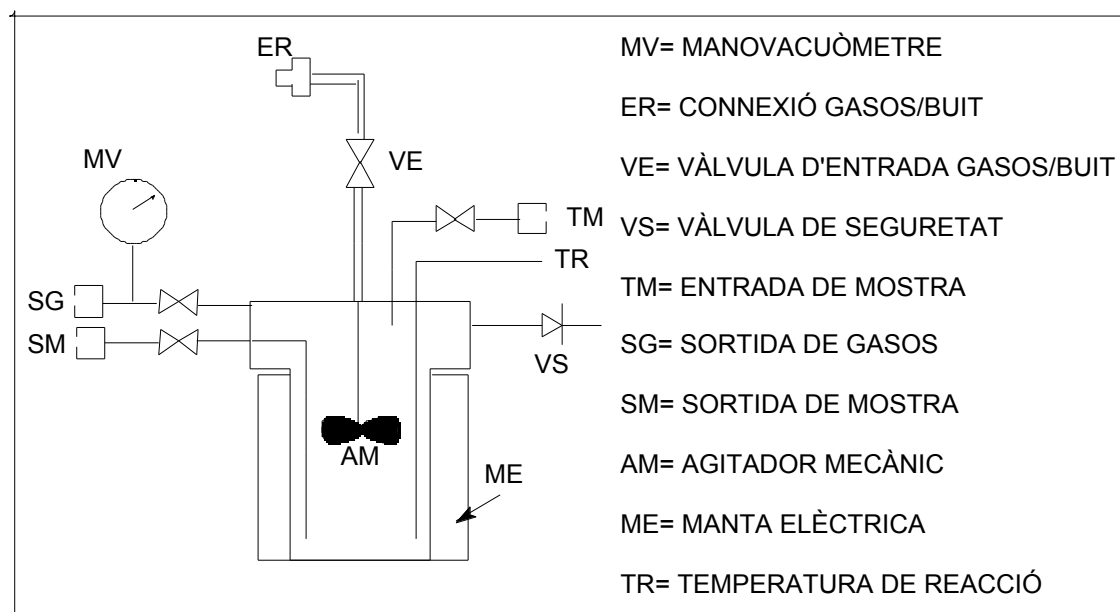
Exp.	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$	Lligand
2	0.0130 g (0.05 mmol)	0.260 g (0.50 mmol)
4	0.0130 g (0.05 mmol)	0.331 g (0.51 mmol)
6	0.0130 g (0.05 mmol)	0.504 g (0.50 mmol)
8	0.0130 g (0.05 mmol)	0.368 g (0.53 mmol)
10	0.0065 g (0.025 mmol)	0.142 g (0.25 mmol)
12	0.0065 g (0.025 mmol)	0.123 g (0.26 mmol)
14	0.0065 g (0.025 mmol)	0.162 g (0.25 mmol)
16	0.0069 g (0.027 mmol)	0.130 g (0.26 mmol)
18	0.0065 g (0.025 mmol)	0.233 g (0.25 mmol)
20	0.0130 g (0.05 mmol)	0.178 g (0.50 mmol)
22	0.0065 g (0.025 mmol)	0.117 g (0.25 mmol)
24	0.0065 g (0.025 mmol)	0.012 g (0.026 mmol)

### Reactor i condicions de reacció

Una vegada tenim la mostra preparada, la transferim a dins del reactor, prèviament purgat amb nitrogen, mitjançant una xeringa pel conducte d'entrada de mostra (a la Figura 113 apareix una fotografia del reactor i del seu controlador, i a la Figura 114 es pot veure una representació esquemàtica del mateix). A continuació es carrega el reactor amb una mescla 1:1 de monòxid de carboni i hidrogen fins a 15 atm (en la Figura 115 hi ha dues fotografies de les línies de gasos utilitzades). Es connecta la manta elèctrica i l'agitació a 50 rpm. Una vegada arriba el sistema a la temperatura desitjada (80 °C) s'acaba de carregar amb la mescla de gasos fins a 20 atm i s'augmenta l'agitació fins a 400 rpm. En aquest punt considerem l'inici de la reacció. Durant tot el procés tenim el reactor connectat a un reservori que manté la pressió interior del reactor constant (20 atm). La caiguda de pressió que s'observa en el manovacuumètre del reservori ens dóna una idea de la quantitat de mescla de gasos que consumeix la reacció. Una vegada transcorregudes 24 hores de reacció s'atura la calefacció i es deixa refredar el sistema. Tot seguit es despressuritza i es treu la mescla de reacció.



**Figura 113:** Esquerra, fotografia del reactor utilitzat en tots els experiments d'hidroformilació (Autoclave Engineers). Dalt, fotografia del controlador d'agitació i temperatura del reactor.



**Figura 114:** esquema del reactor Autoclave Engineers



**Figura 115:** dreta i dalt, línies de gasos utilitzades en els experiments d'hydroformilació. El reservori es carrega a una determinada pressió amb CO i H<sub>2</sub> en una relació del 50%.

Una vegada acabada la reacció d'hydroformilació es deixa la mescla en repòs durant uns minuts per tal que es separin les dues fases. Tot seguit s'agafen 0.1 ml de la fase orgànica i es dilueixen en aproximadament 2 ml d'hexà. Finalment s'analitza aquesta dissolució per cromatografia de gasos.

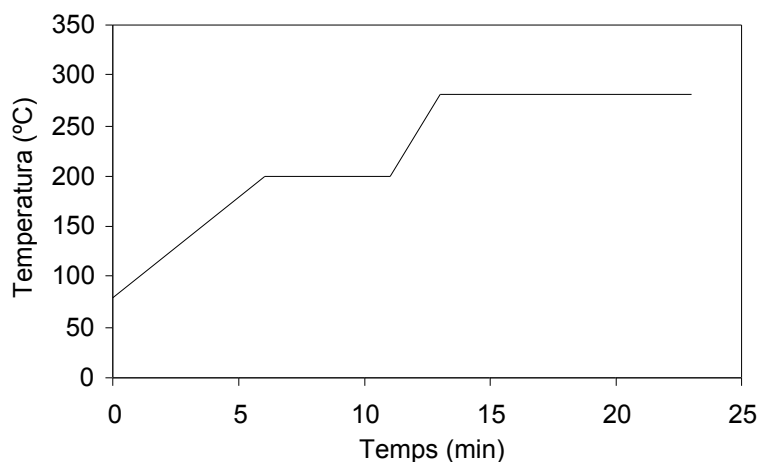
### 4.1.3 Determinació de la conversió i la selectivitat

Les determinacions qualitatives es varen realitzar mitjançant cromatografia de gasos amb mostres patró i també mitjançant espectrometria de masses (aparell HP-G1800A). Així es varen obtenir els temps de retenció de l'octè i dels diferents productes en unes determinades condicions de treball. Una vegada coneguts aquests temps de retenció, es varen realitzar les determinacions quantitatives mitjançant la cromatografia de gasos (aparell HP-5890).

Aquest aparell disposa d'una columna capil·lar de caràcter no polar de 30 m de longitud i 0,32 mm de diàmetre intern.

Es varen buscar les condicions òptimes de treball del cromatògraf per a una bona separació de les espècies presents, i aquestes varen ser:

Temperatura de l'injector	220°C		
Temperatura del detector (FID)	280°C		
Flux	1 ml/min		
Temperatura del forn:			
Temperatura 1	80°C		
Rampa 1	20°C/min		
Temperatura 2	200°C	Temps	5 min
Rampa 2	40°C/min		
Temperatura 3	280°C	Temps	10 min



**Figura 116:** variació de la temperatura del forn del cromatògraf

En aquestes condicions de treball els temps de retenció de les possibles espècies presents són els que es mostren a la Taula 15.

Espècies	t <sub>ret</sub> (min)
1-octè	3.7
Octà	3.8
(E)-2-octè	3.9
(Z)-2-octè	4.0
<i>iso</i> -nonanal	9.3
<i>n</i> -nonanal	10.0
<i>iso</i> -nonanol	10.3
<i>n</i> -nonanol	10.9
Nonanal dimetilacetal	12.4

Taula 15

A la Figura 117 hi ha representat el cromatograma obtingut en un dels experiments d'hydroformilació d'1-octè.

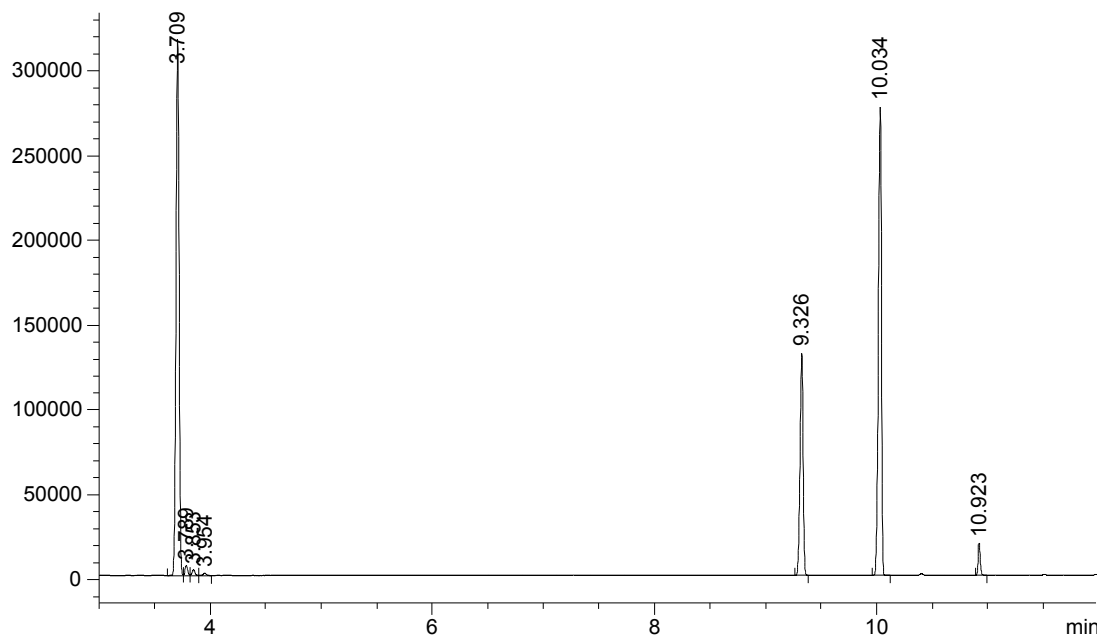


Figura 117: cromatograma d'un experiment d'hydroformilació d'1-octè



## 4.2 ESTUDIS DE COMPLEXACIÓ

### 4.2.1 Síntesi del complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

Es segueix el procediment descrit en la bibliografia<sup>98</sup>. Es prepara una solució de 2.64 g (10 mmol) de trifenilfosfina en 100 ml d'etanol i es porta a ebullició. Tot seguit s'addiciona amb forta agitació una solució prèviament preparada de 0.26 g (1.0 mmol) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 20 ml d'etanol. Després de 15 segons s'addicionen 10 ml d'una solució aquosa al 40% en volum de formaldehid i una solució de 0.8 g (14.3 mmol) d'hidròxid potàssic en 20 ml d'etanol calent mantenint tota l'estona una agitació vigorosa. De seguida apareix un precipitat de color groc. Es porta el sistema a reflux durant 10 minuts i després es deixa refredar fins que assoleix la temperatura ambient. Es filtra el producte groc cristal·lí i es renta amb aquest ordre amb 20 ml d'etanol, 20 ml d'aigua, 20 ml d'etanol i 20 ml d'hexà. S'asseca al buit obtenint 0.82 g de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (rendiment 91%).

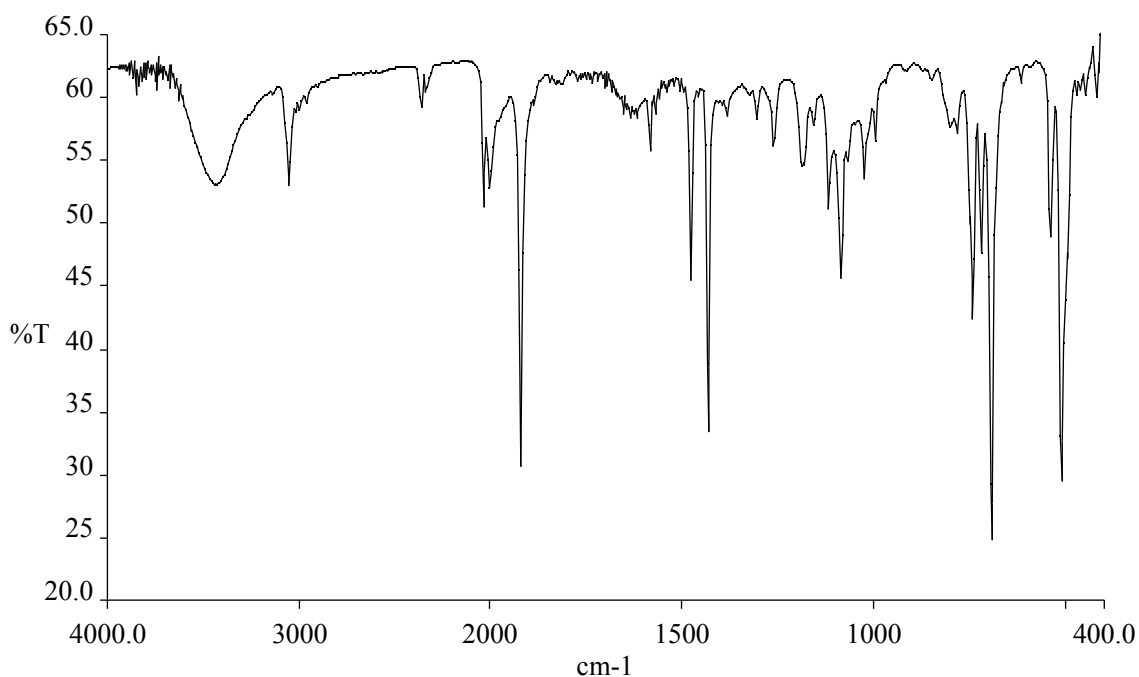


Figura 118: espectre IR (pastilla KBr) del compost  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

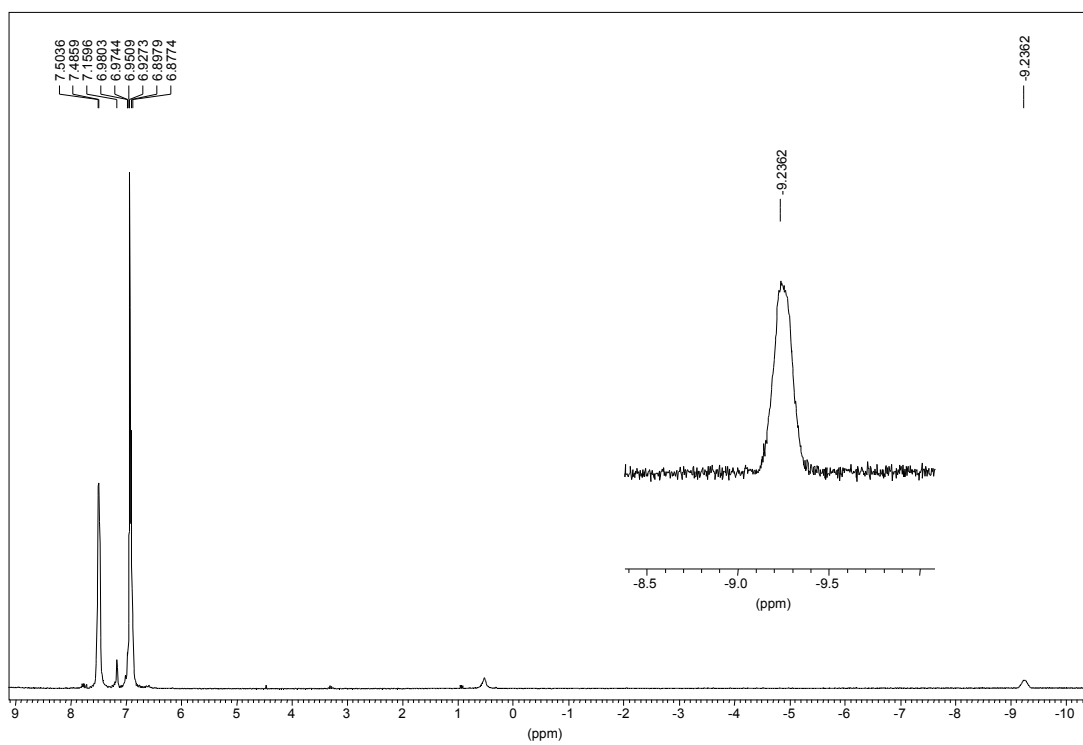


Figura 119: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) del complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

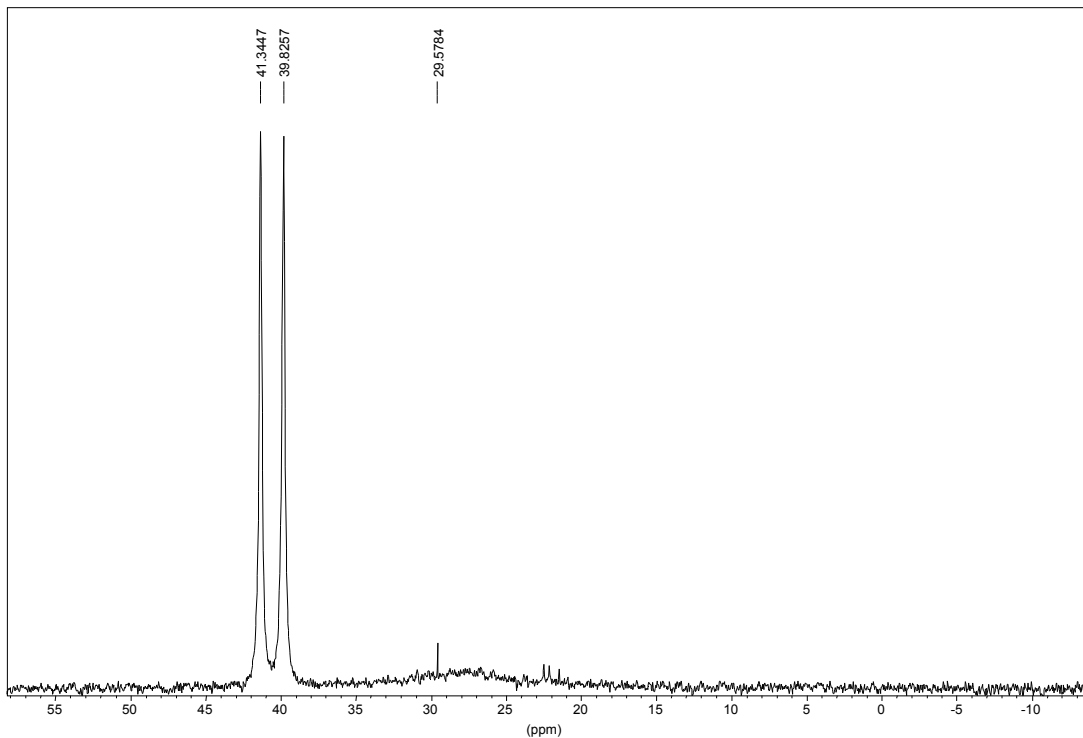


Figura 120: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) del complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

## 4.2.2 Reaccions del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb diferents lligands

Es varen realitzar diferents reaccions del complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb les fosfines **1** i **2** sintetitzades en el nostre grup de recerca. A continuació es mostra el procediment general seguit en aquestes reaccions i després en cada subapartat es detallen les quantitats de reactius utilitzades i els espectres realitzats. Tot el procediment es realitza en atmosfera de nitrogen.

Es dissol el complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  en THF sec i desgasat. Mantenant el sistema en agitació s'addiciona lentament la fosfina. Es deixa agitant durant 12 hores i tot seguit s'evapora el dissolvent. S'obté un producte en forma d'oli.

Els espectres de RMN es varen realitzar amb un aparell a 250 Mhz i a temperatura ambient, a excepció d'alguns, que ja s'especifiquen, realitzats a baixa temperatura a 400 Mhz.

### 4.2.2.1 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina **1**

S'utilitza 0.100 g (0.11 mmol) de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , 30 ml de THF i 0.148 g (0.35 mmol) de fosfina **1**. El producte final és un oli de color vermellós.

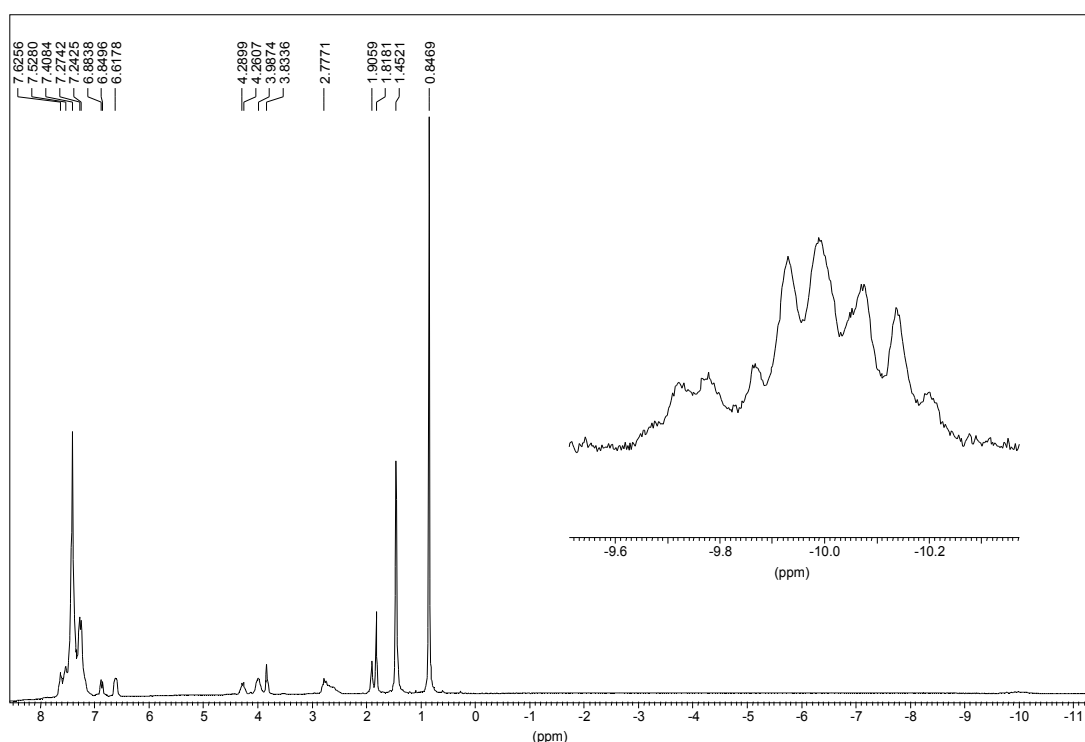
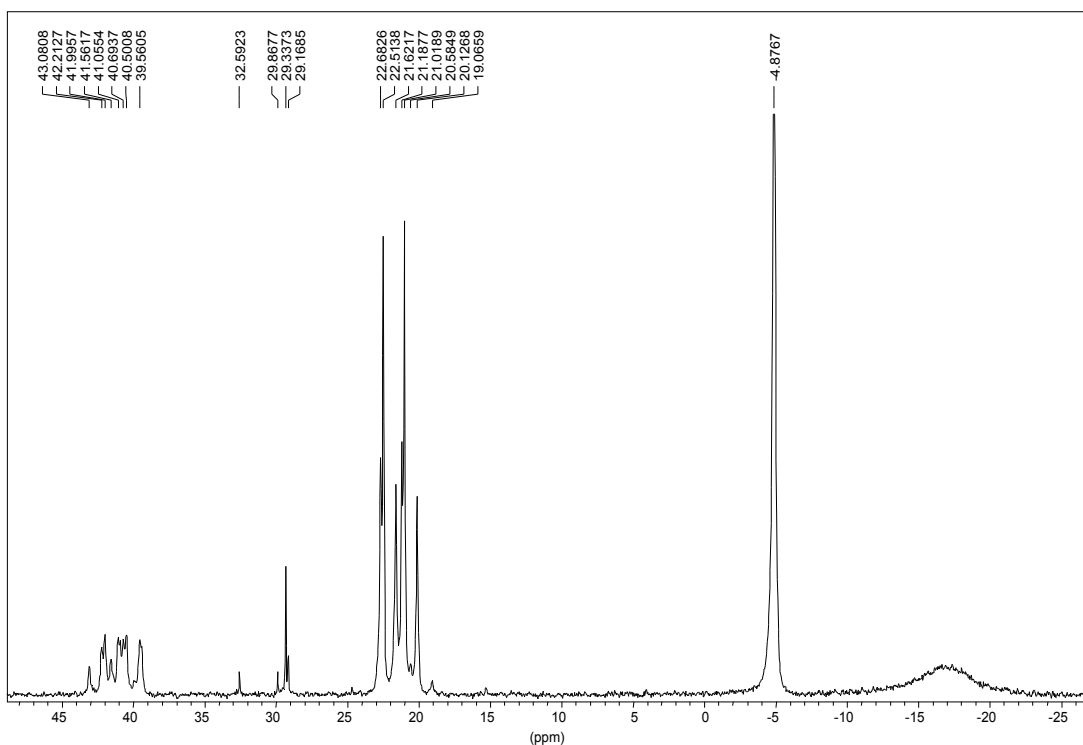


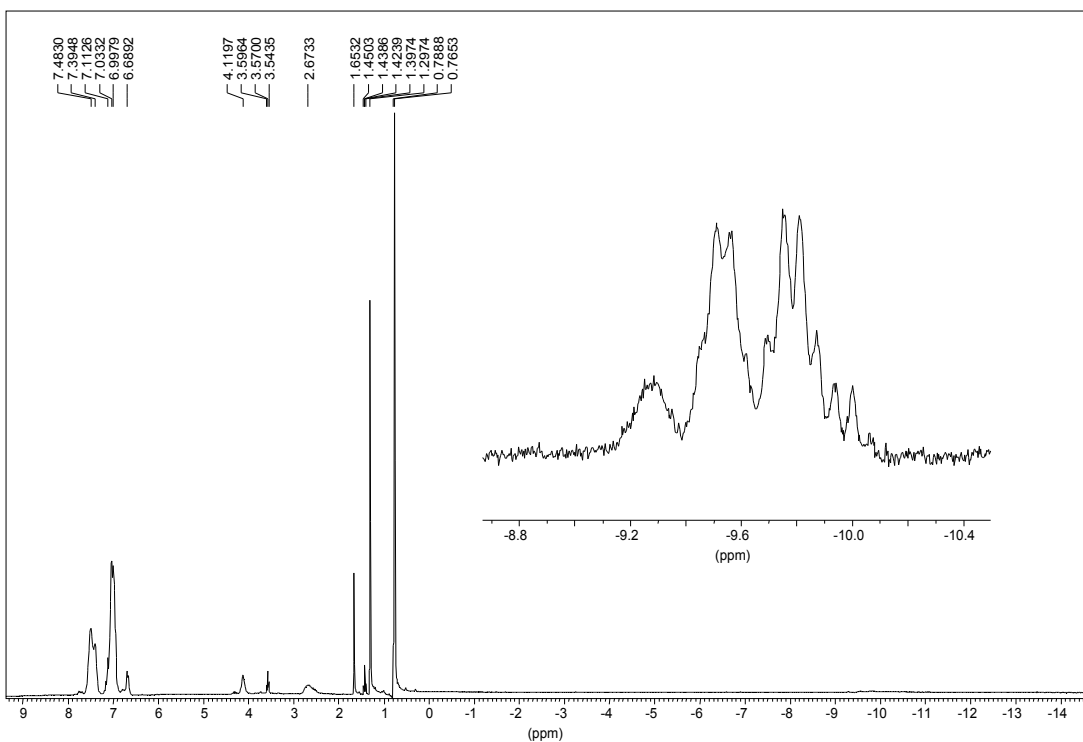
Figura 121: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **1**



**Figura 122:** espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **1**

#### 4.2.2.2 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina **1**

S'utilitza 0.100 g (0.11 mmol) de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , 30 ml de THF i 0.091 g (0.22 mmol) de fosfina **1**. El producte final és un oli de color vermellós.



**Figura 123:** espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 2 mol de fosfina **1**

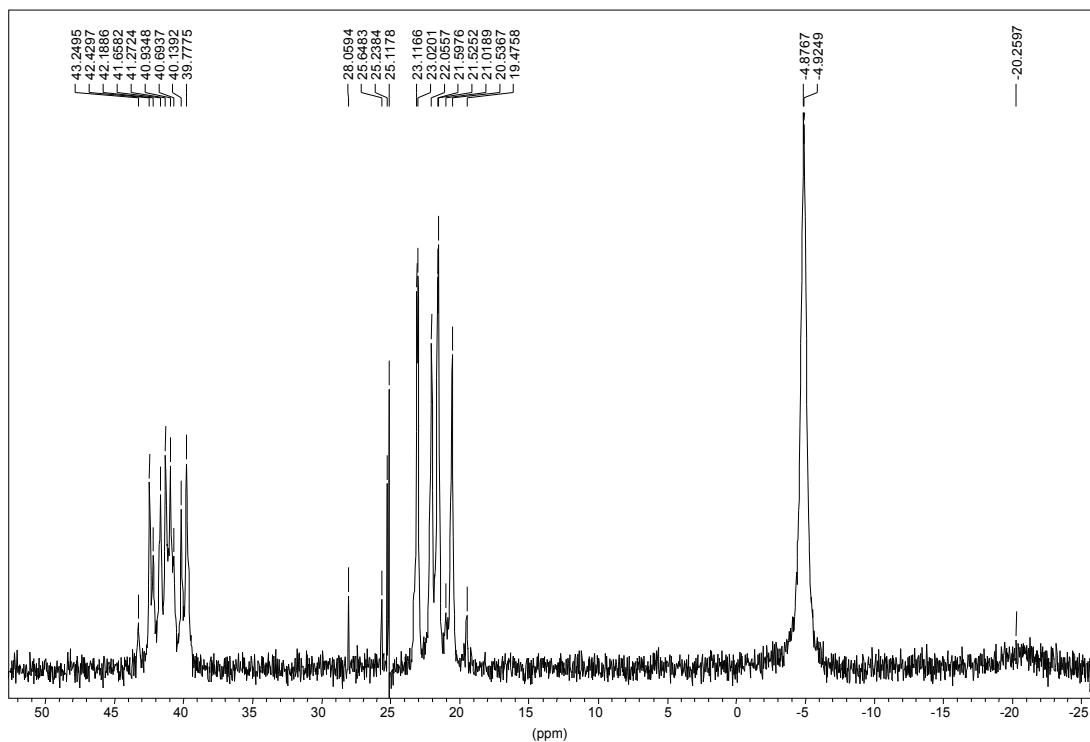


Figura 124: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 2 mol de fosfina **1**

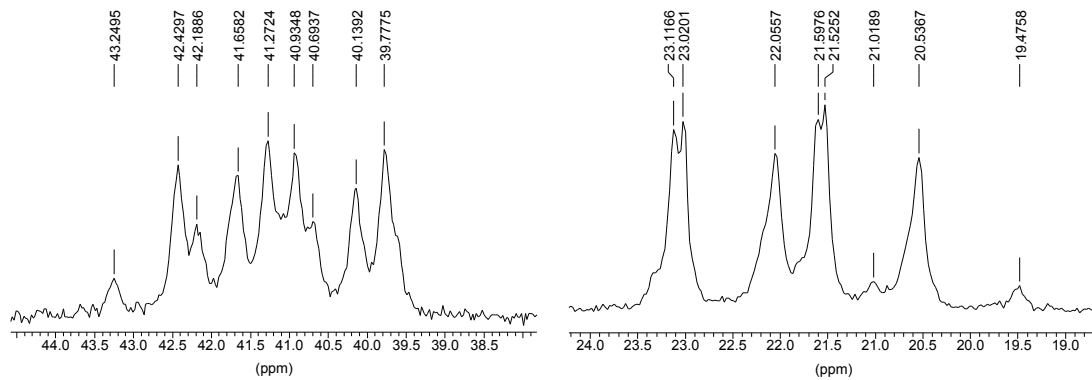


Figura 125: ampliació de les zones 19-24 ppm i 38-40 ppm de l'espectre de la Figura 124

#### 4.2.2.3 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 1 mol de fosfina **1**

S'utilitza 0.100 g (0.11 mmol) de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , 30 ml de THF i 0.046 g (0.11 mmol) de fosfina **1**. El producte final és un oli de color vermellós.

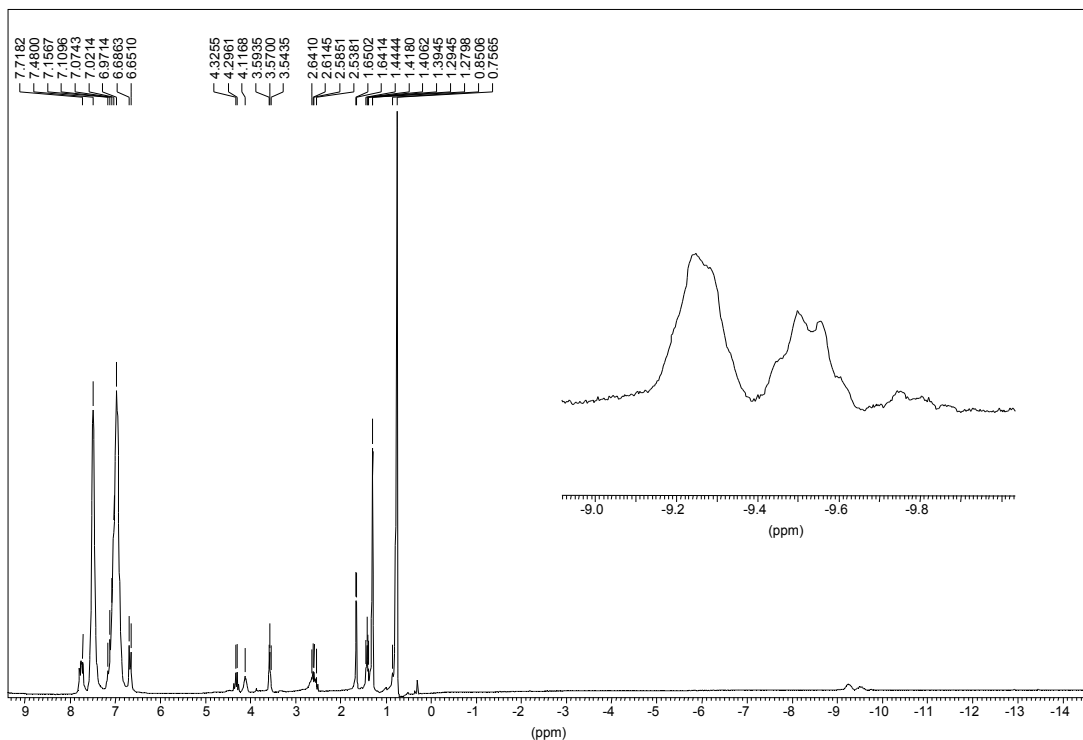


Figura 126: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 1 mol de fosfina **1**

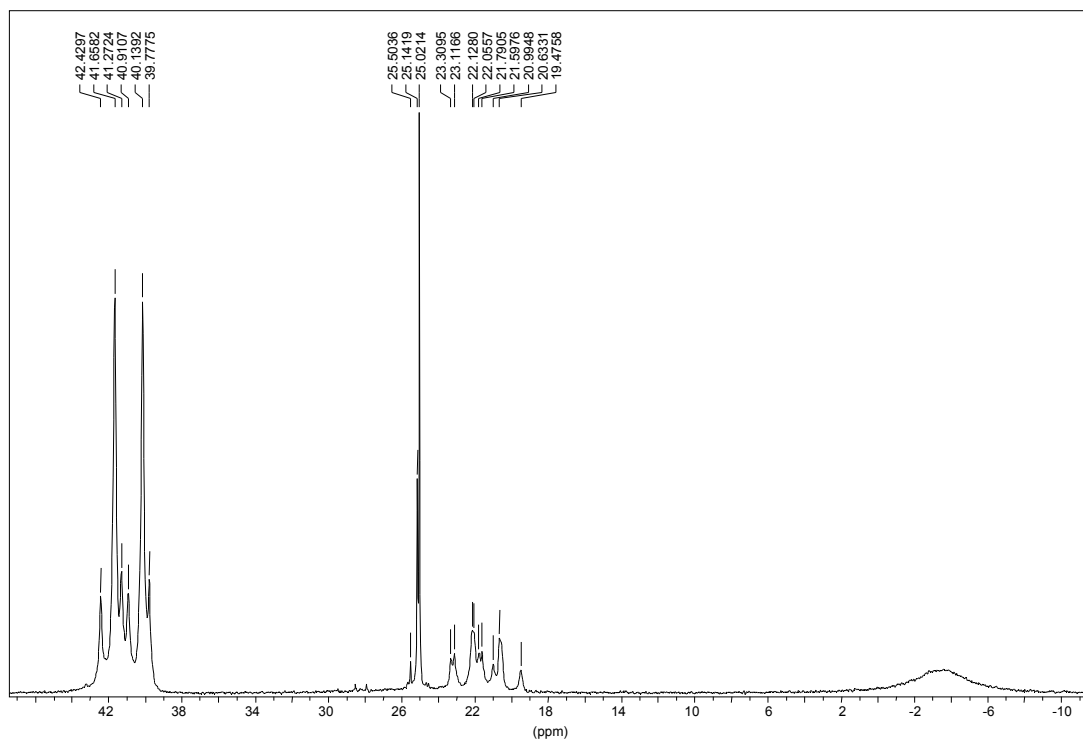


Figura 127: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 1 mol de fosfina **1**

#### 4.2.2.4 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina **2**

S'utilitza 0.100 g (0.11 mmol) de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , 30 ml de THF i 0.194 g (0.33 mmol) de fosfina **2**. El producte final és un oli de color vermellós.

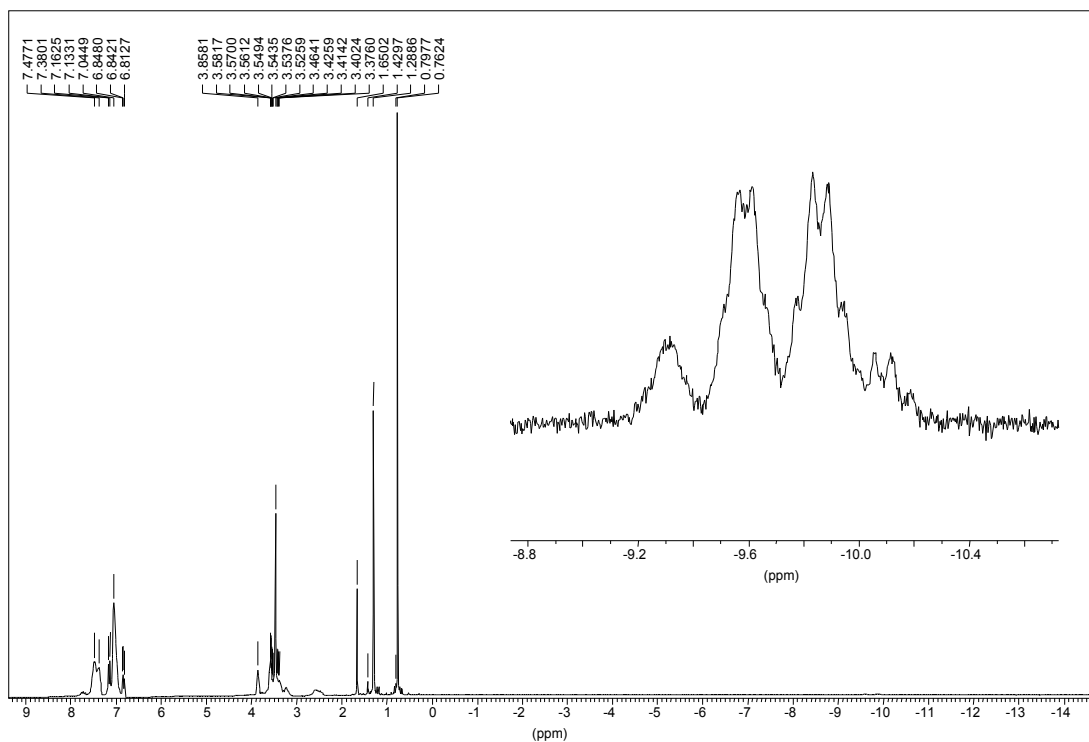


Figura 128: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**

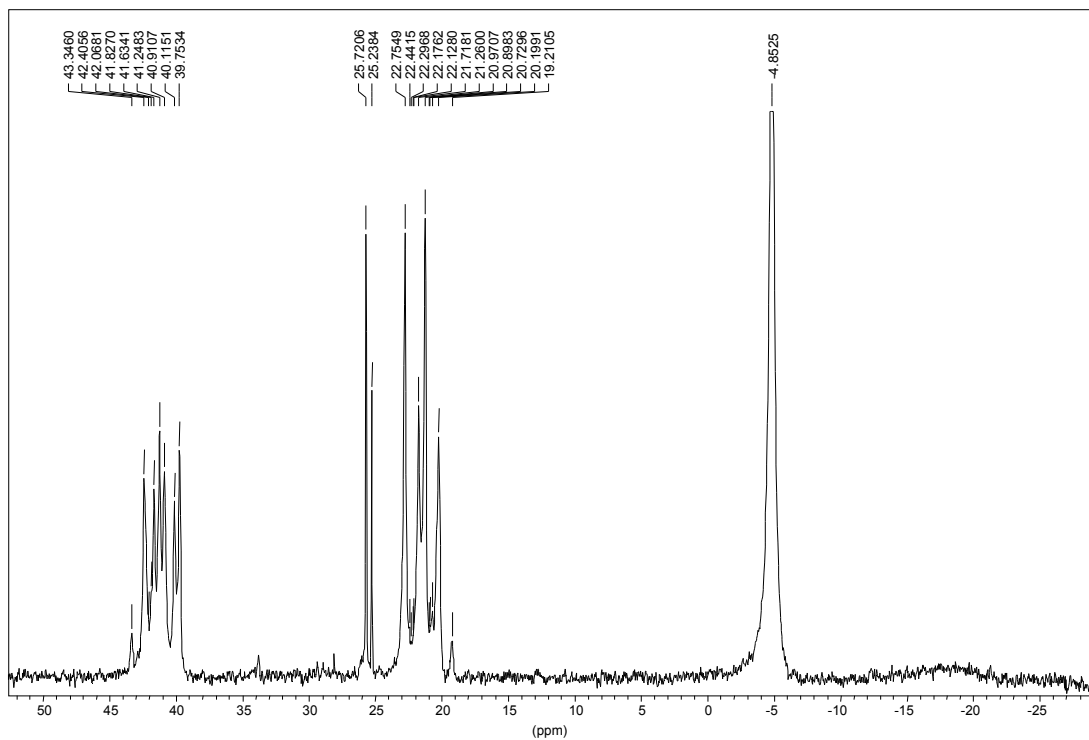
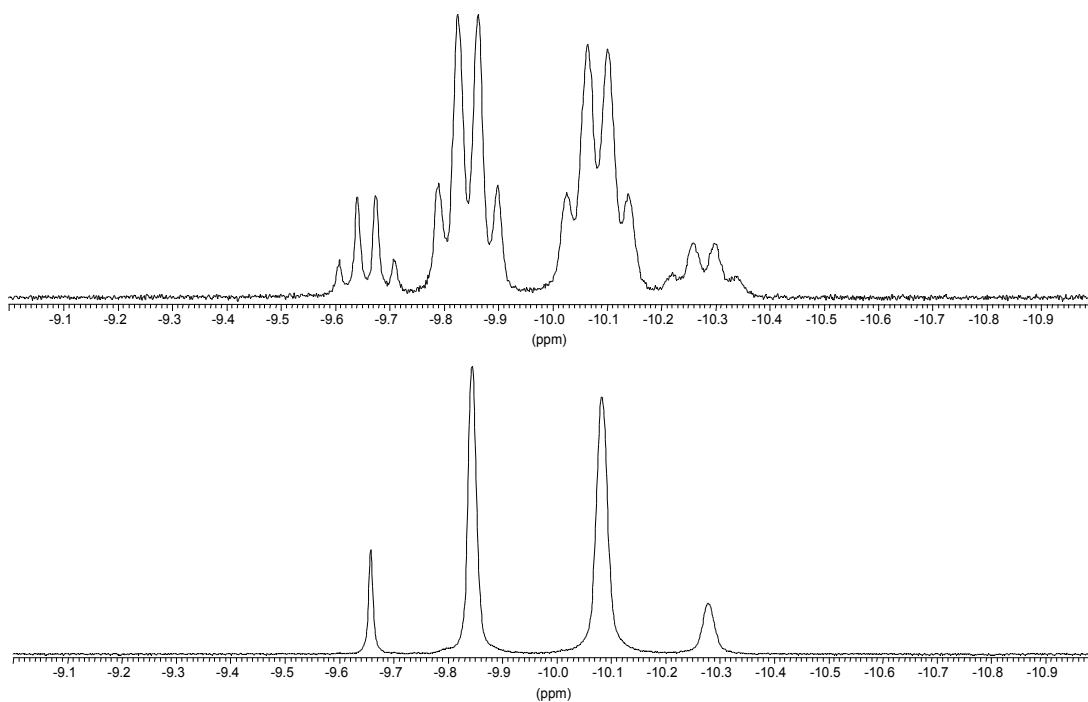
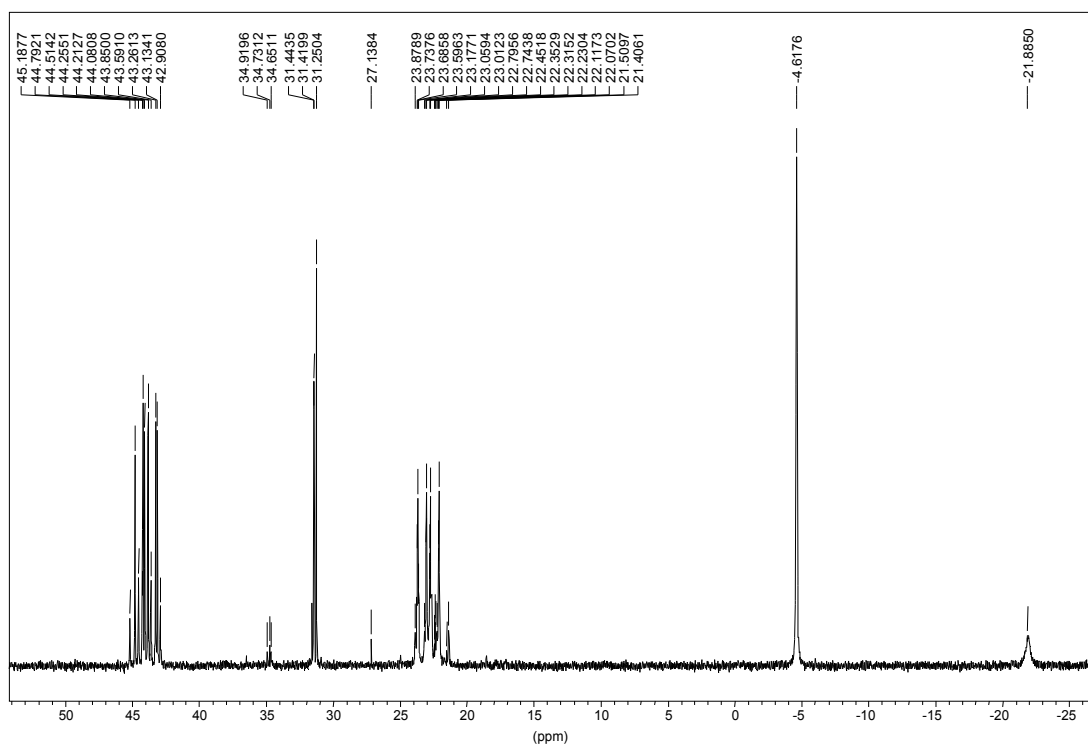


Figura 129: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**

Es varen realitzar també, per aquesta reacció, espectres en l'aparell de RMN Bruker AMX-400 a baixa temperatura ( $-40^{\circ}\text{C}$ ).

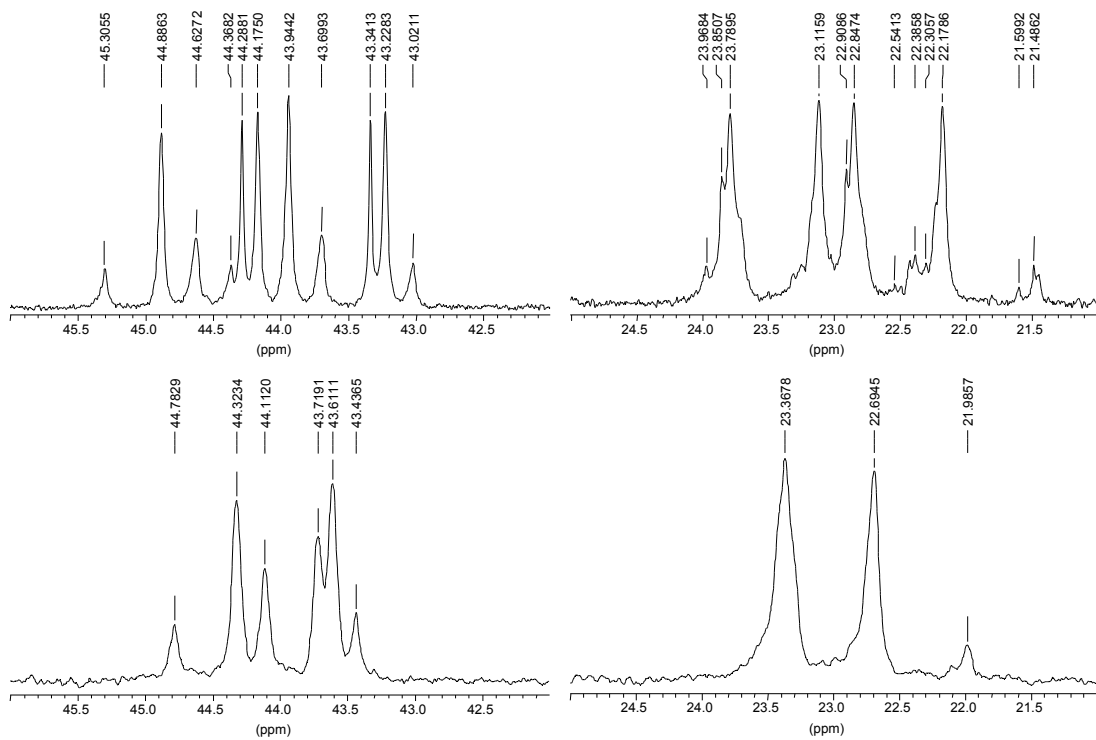


**Figura 130:** espectre a  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**. Superior: espectre  $^1\text{H}$ -RMN (zona d'hidrurs). Inferior: espectre  $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ -RMN (zona d'hidrurs).

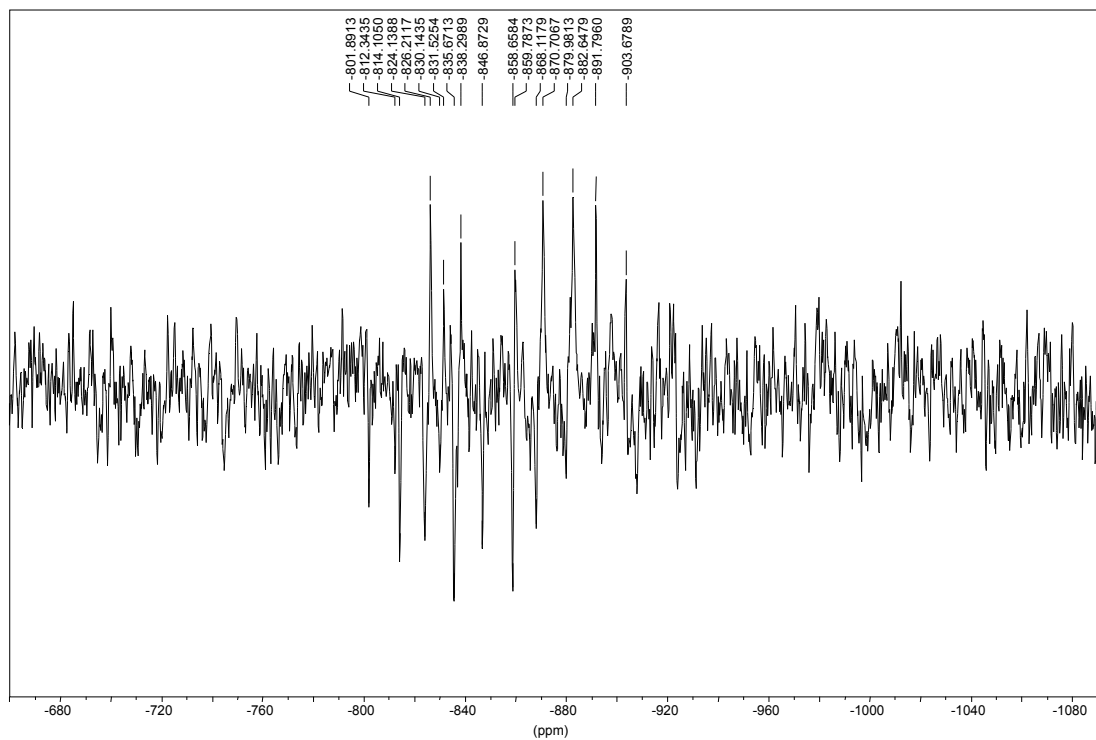


**Figura 131:** espectre a  $-40^{\circ}\text{C}$  de  $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**





**Figura 132:** espectres a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Espectre superior: ampliació de 2 zones de l'espectre de la Figura 131. Espectre inferior: ampliació de les mateixes zones de l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}+^{103}\text{Rh}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**.



**Figura 133:** espectre a  $-60^{\circ}\text{C}$  Ineptnd  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}$ - $\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 3 mol de fosfina **2**

#### 4.2.2.5 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina **2**

S'utilitza 0.100 g (0.11 mmol) de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , 30 ml de THF i 0.129 g (0.22 mmol) de fosfina **2**. El producte final és un oli de color vermellós.

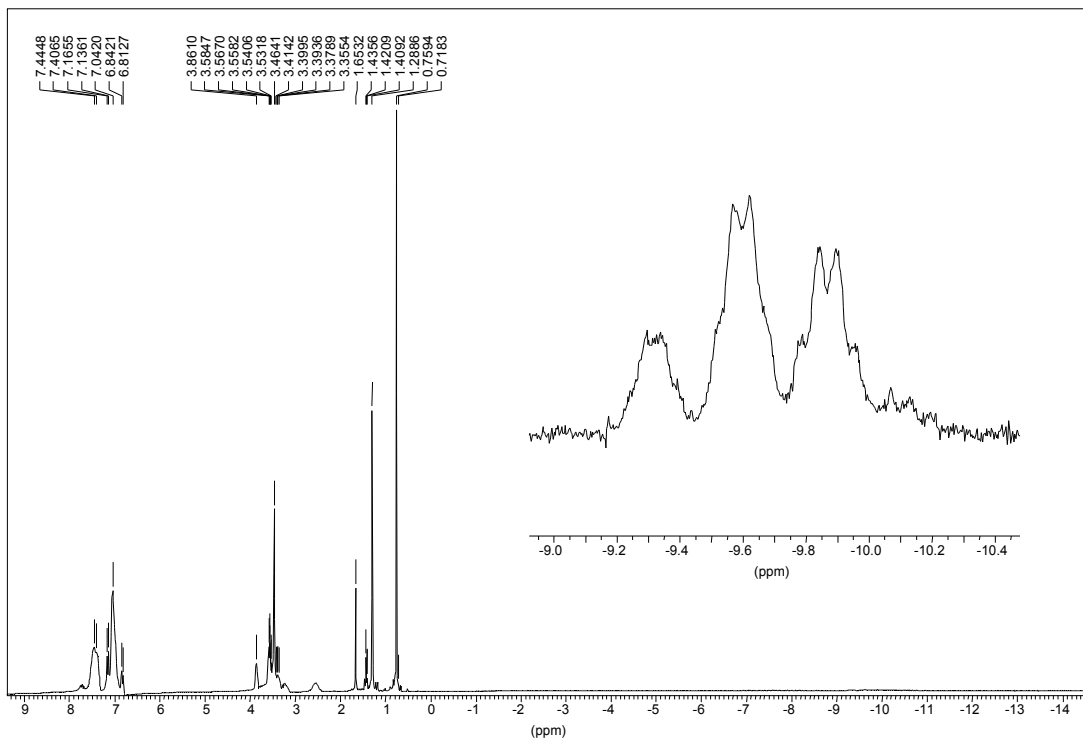


Figura 134: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 2 mol de fosfina **2**

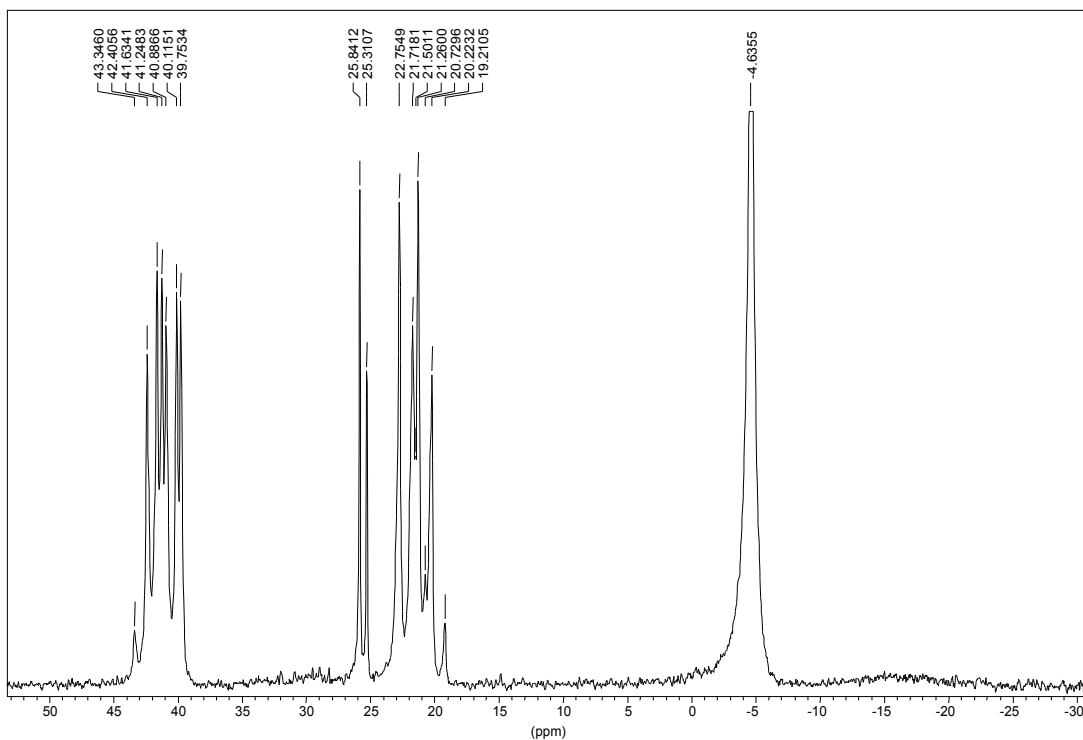
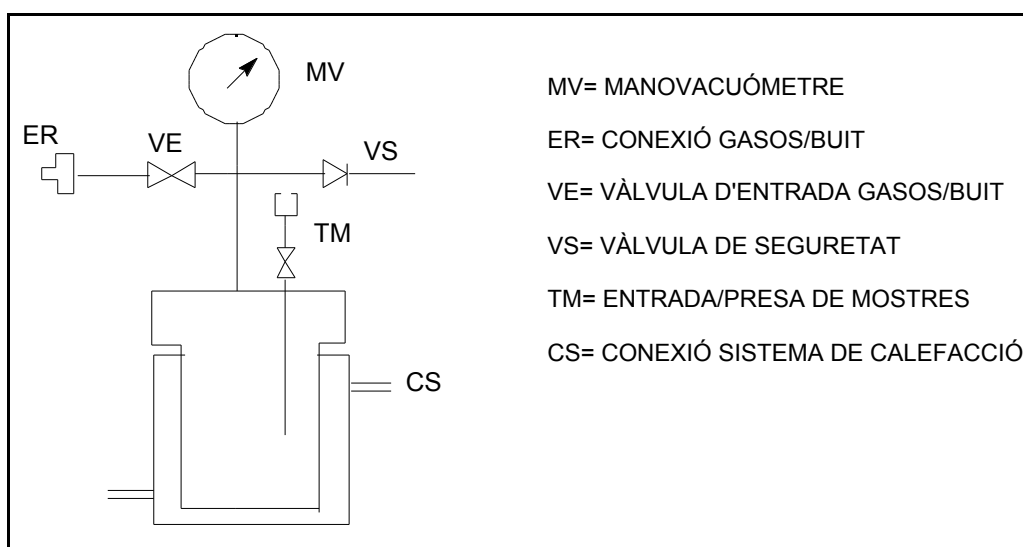


Figura 135: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  amb 2 mol de fosfina **2**

### 4.2.3 Reaccions del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb diferents lligands sota pressió d'una mescla de gasos 1:1 de $\text{CO}:\text{H}_2$

Es varen realitzar diferents reaccions del complex  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb les fosfines **1** i **2** sintetitzades en el nostre grup de recerca. A continuació es mostra el procediment general seguit en aquestes reaccions i després en cada subapartat es detallen les quantitats de reactius utilitzades i els espectres realitzats. La preparació dels reactius es realitza en atmosfera de nitrogen.

Es dissol el complex  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en THF sec i desgasat. Mantinent el sistema en agitació s'addiciona la fosfina. Al cap d'uns minuts transferim la solució a dins del reactor (Figura 136), prèviament purgat amb nitrogen, mitjançant una xeringa. Tot seguit carreguem el reactor fins a 20 atm amb una mescla 1:1 de  $\text{CO}:\text{H}_2$ , connectem la calefacció a  $50^\circ\text{C}$  (circuit d'oli), posem en marxa l'agitador magnètic i deixem el sistema durant 24 hores. A continuació s'atura la calefacció, es deixa refredar el sistema, s'atura l'agitació, es despressuritza i finalment es transfereix la mostra a un schlenk on s'evapora el dissolvent.



**Figura 136:** esquema del reactor usat en les reaccions amb  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

Els espectres de RMN es varen realitzar amb un aparell a 250 Mhz i a temperatura ambient, a excepció d'alguns, que ja s'especifiquen, realitzats a baixa temperatura a 400 Mhz.

#### 4.2.3.1 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 3 mol de fosfina **1**

S'utilitza 0.100 g (0.39 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 20 ml de THF i 0.490 g (1.17 mmol) de fosfina **1**. El producte final és un oli de color marró.

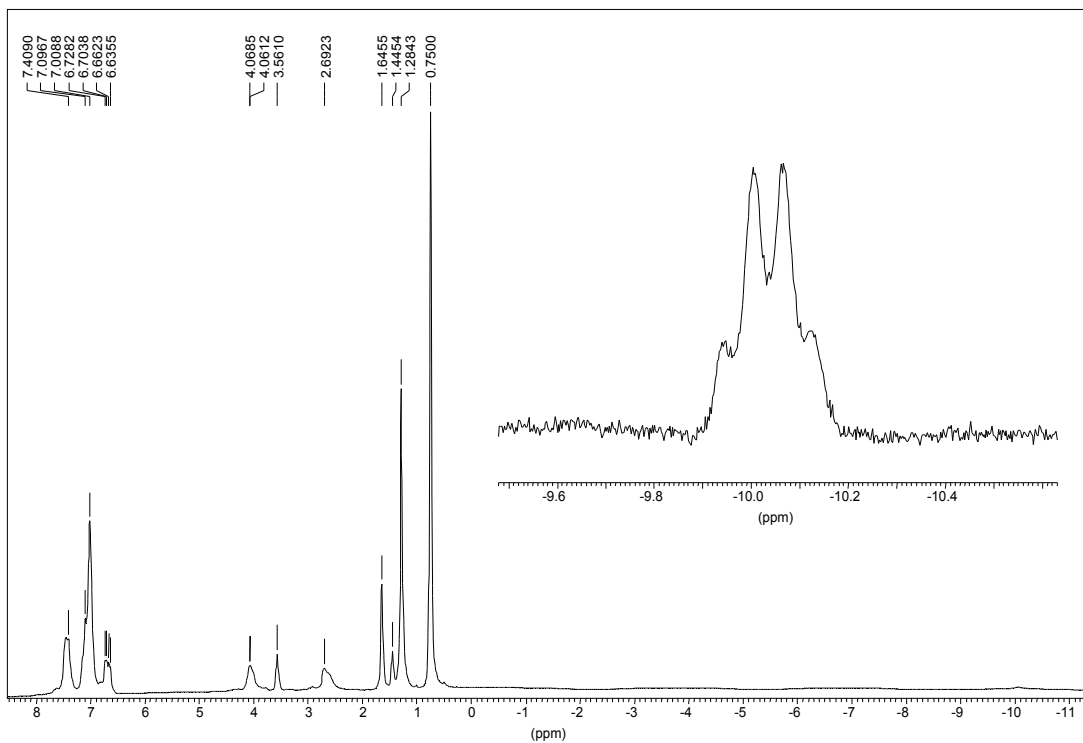


Figura 137: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **1**

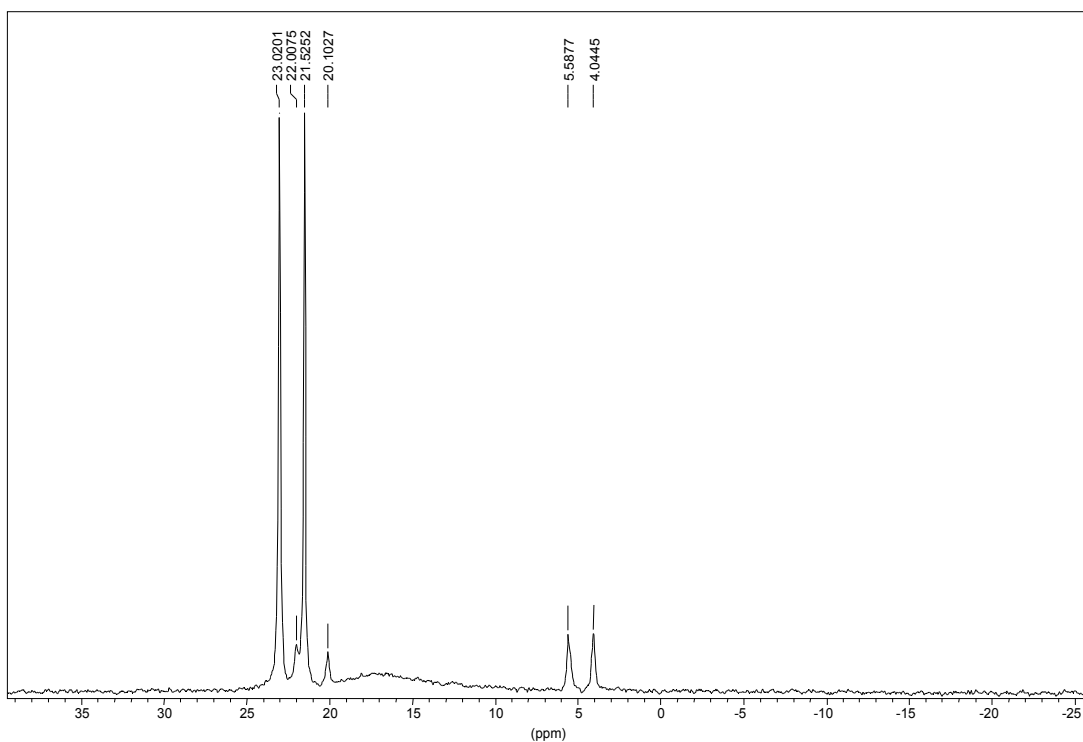
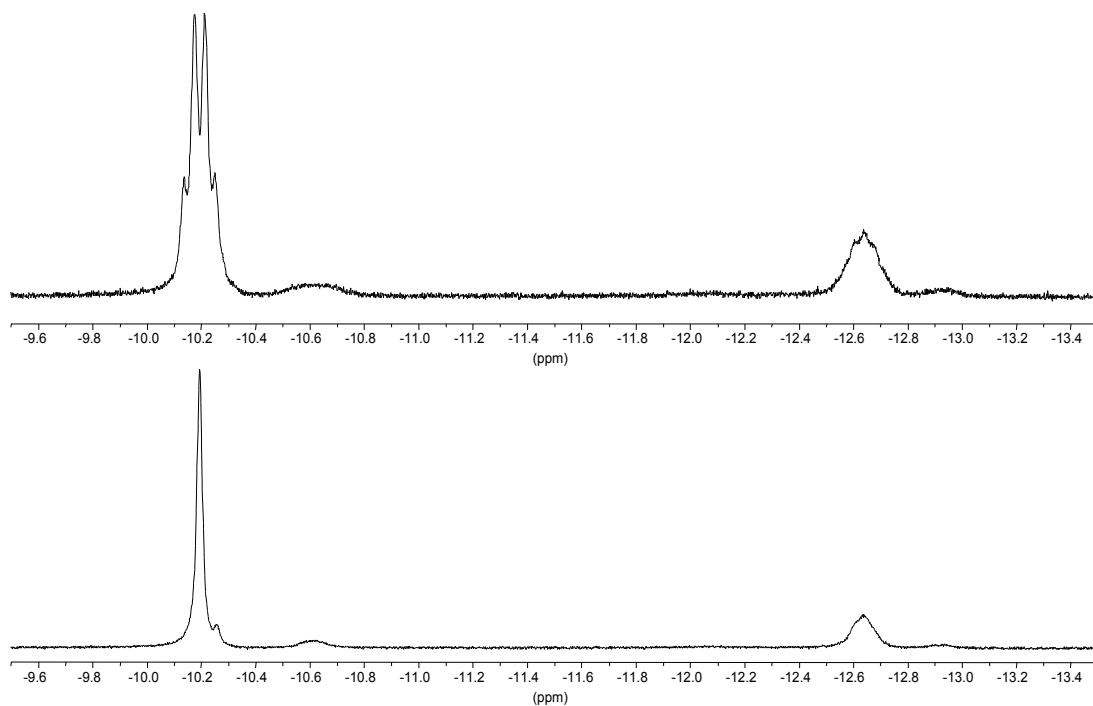
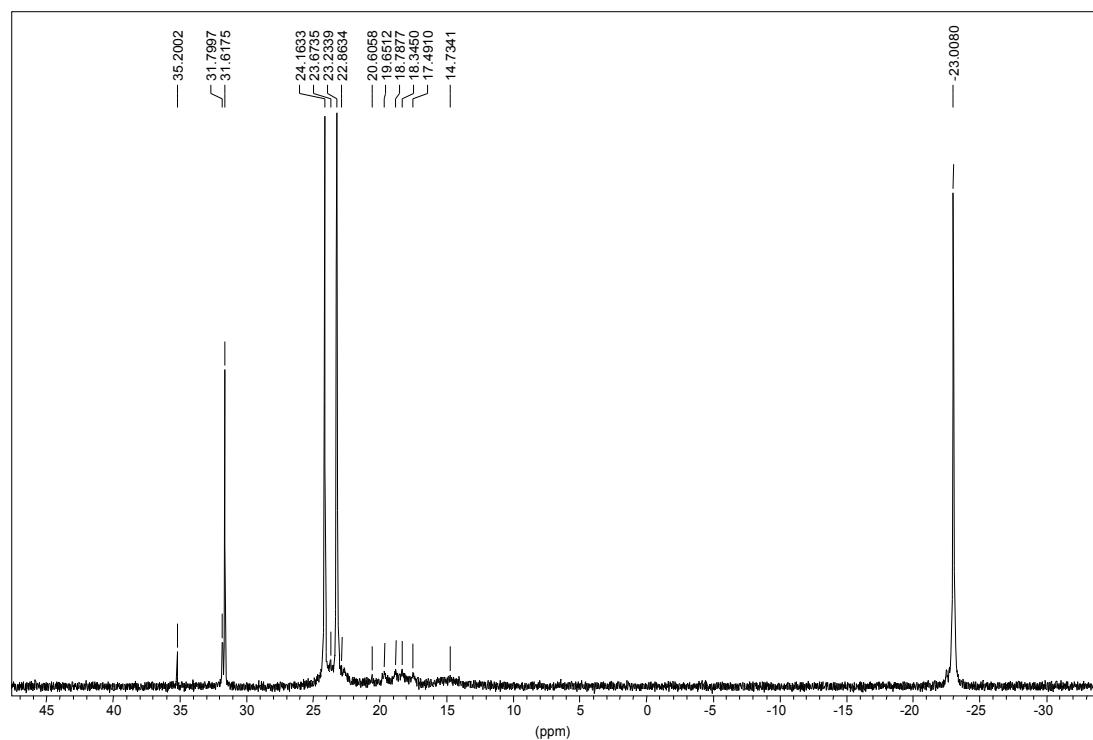


Figura 138: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **1**

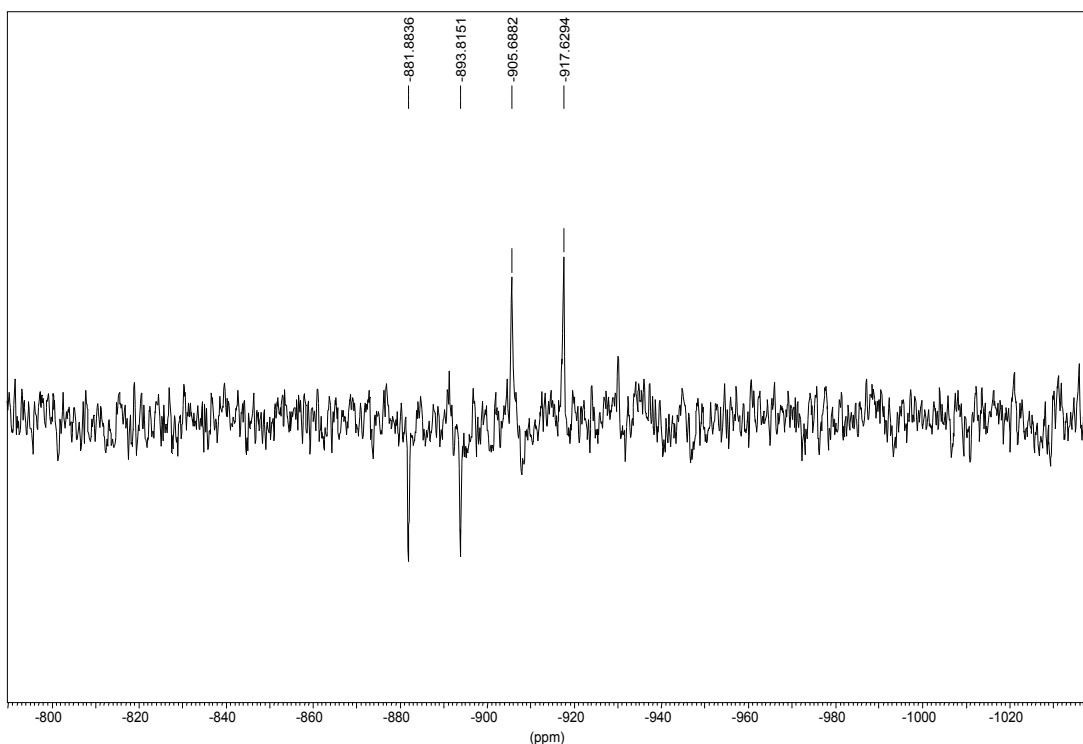
Es varen realitzar també, per aquesta reacció, espectres en l'aparell de RMN Bruker AMX-400 a baixa temperatura ( $-60^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 139:** espectre a  $-60^{\circ}\text{C}$  de RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **1**. Superior: espectre  $^1\text{H}$ -RMN (zona d'hidrurs). Inferior: espectre  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (zona d'hidrurs).



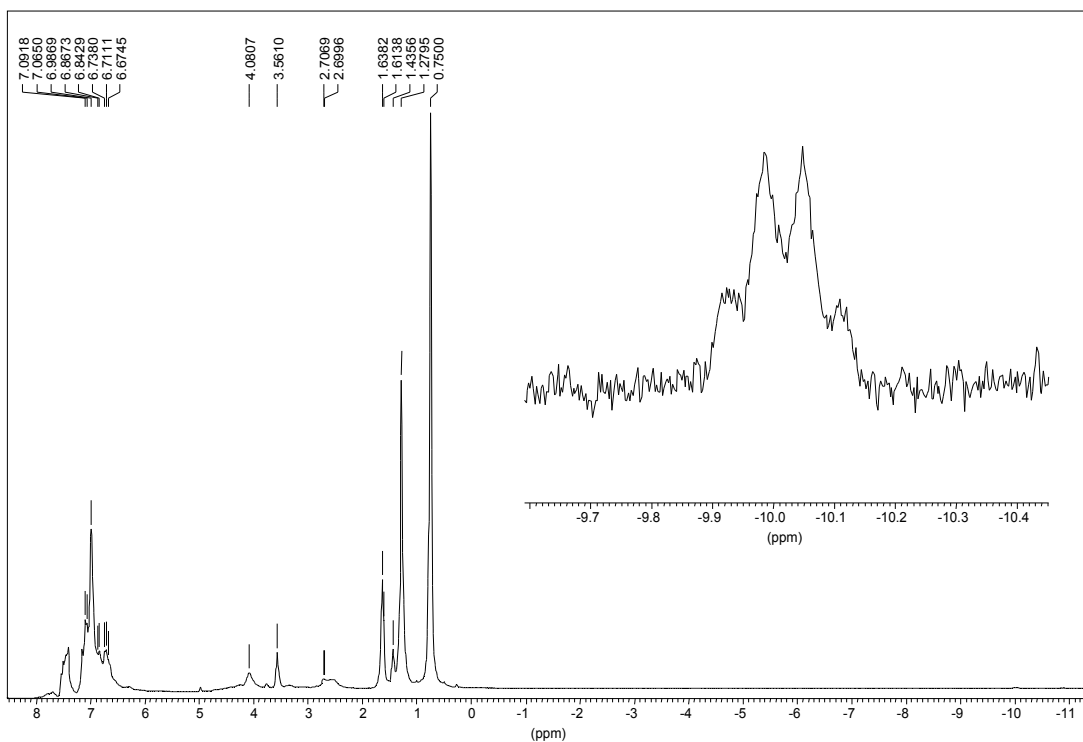
**Figura 140:** espectre a  $-60^{\circ}\text{C}$  de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **1**



**Figura 141:** espectre a  $-60^{\circ}\text{C}$  Ineptnd  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}$ - $\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **1**

#### 4.2.3.2 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 2 mol de fosfina **1**

S'utilitza 0.100 g (0.39 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 20 ml de THF i 0.324 g (0.77 mmol) de fosfina **1**. El producte final és un oli de color marró.



**Figura 142:** espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 2 mol de fosfina **1**

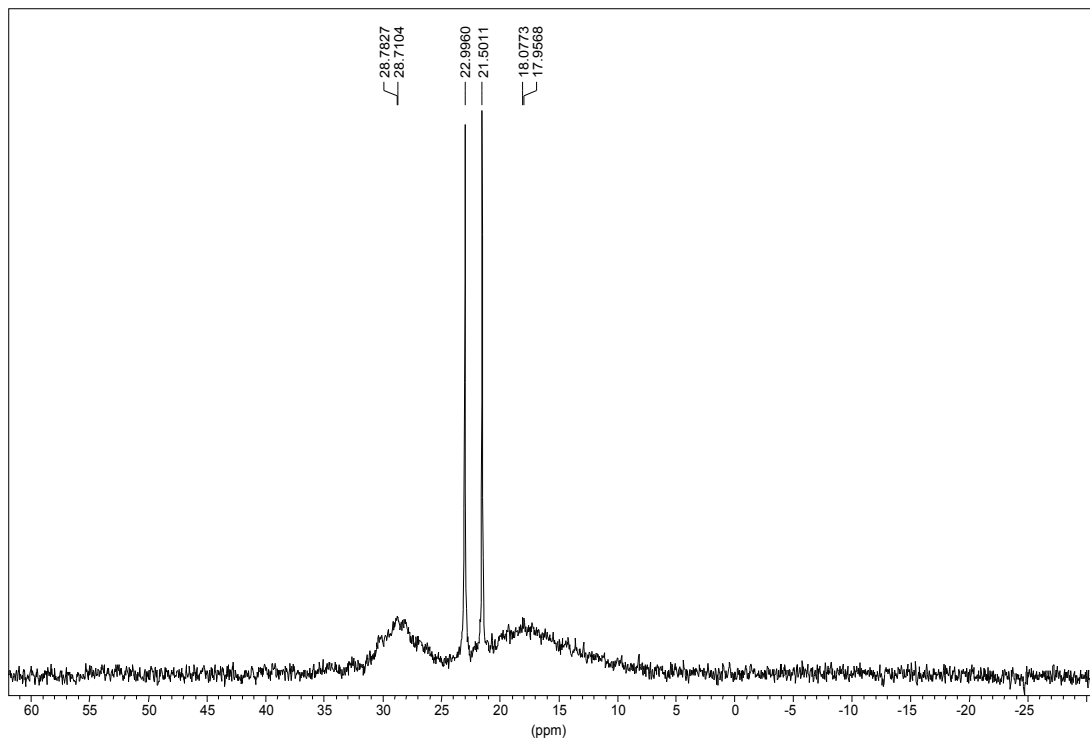


Figura 143: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 2 mol de fosfina **1**

#### 4.2.3.3 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 3 mol de fosfina **2**

S'utilitza 0.100 g (0.39 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 20 ml de THF i 0.692 g (1.16 mmol) de fosfina **2**. El producte final és un oli de color granat.

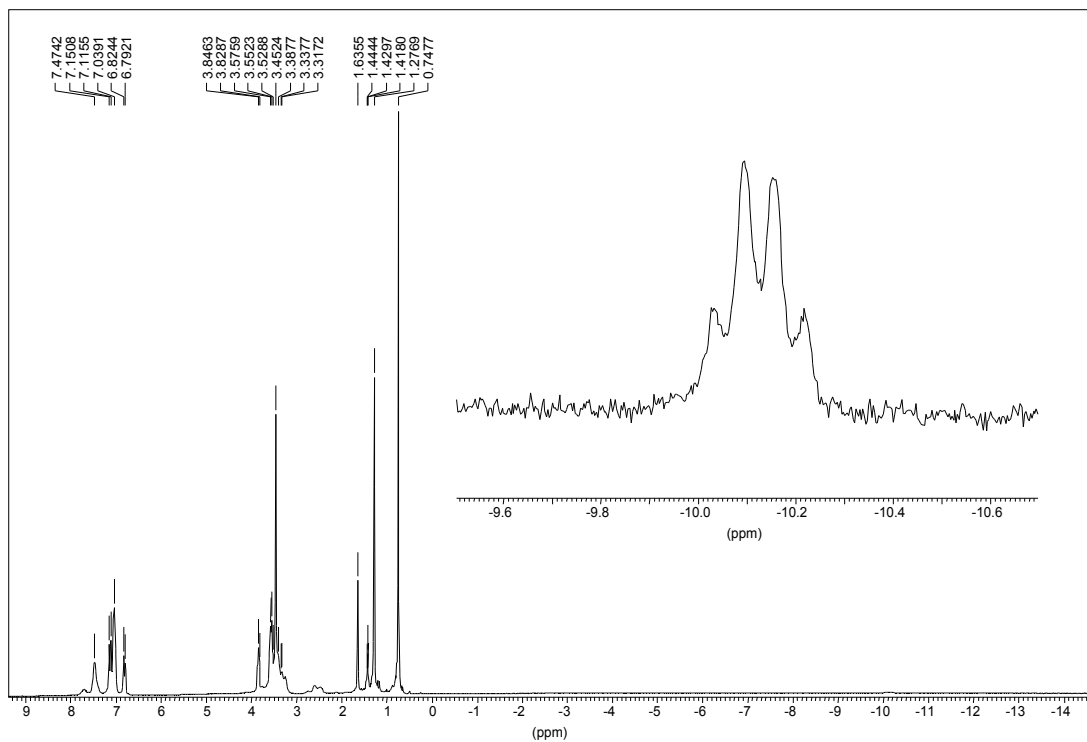
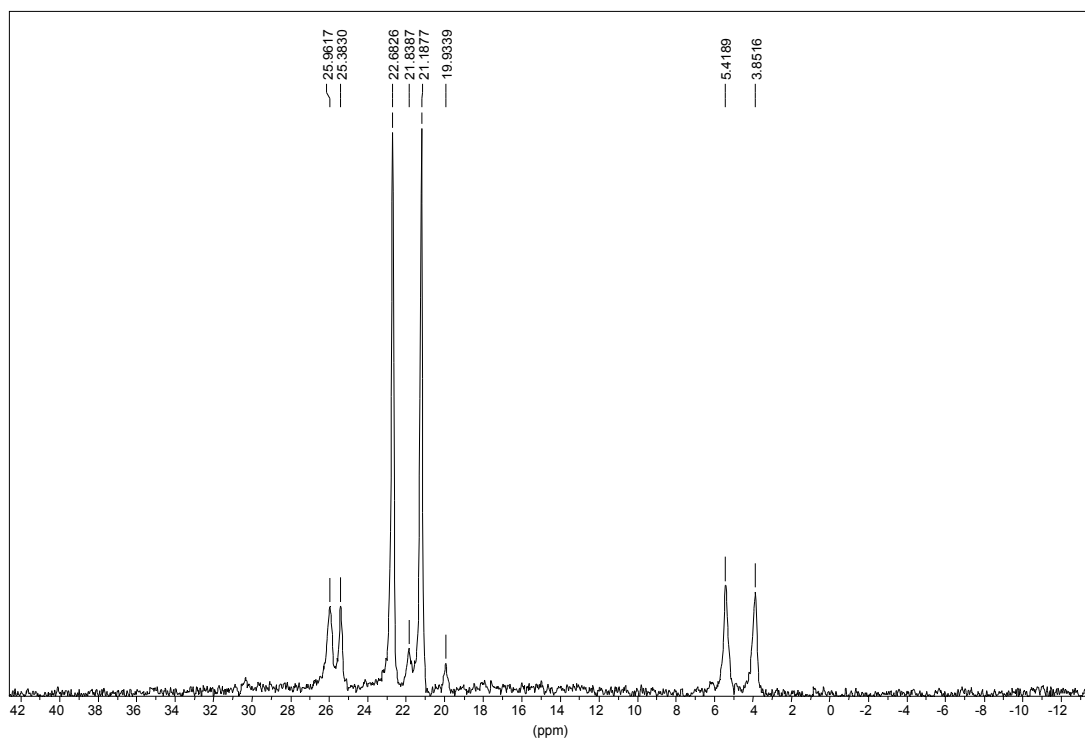
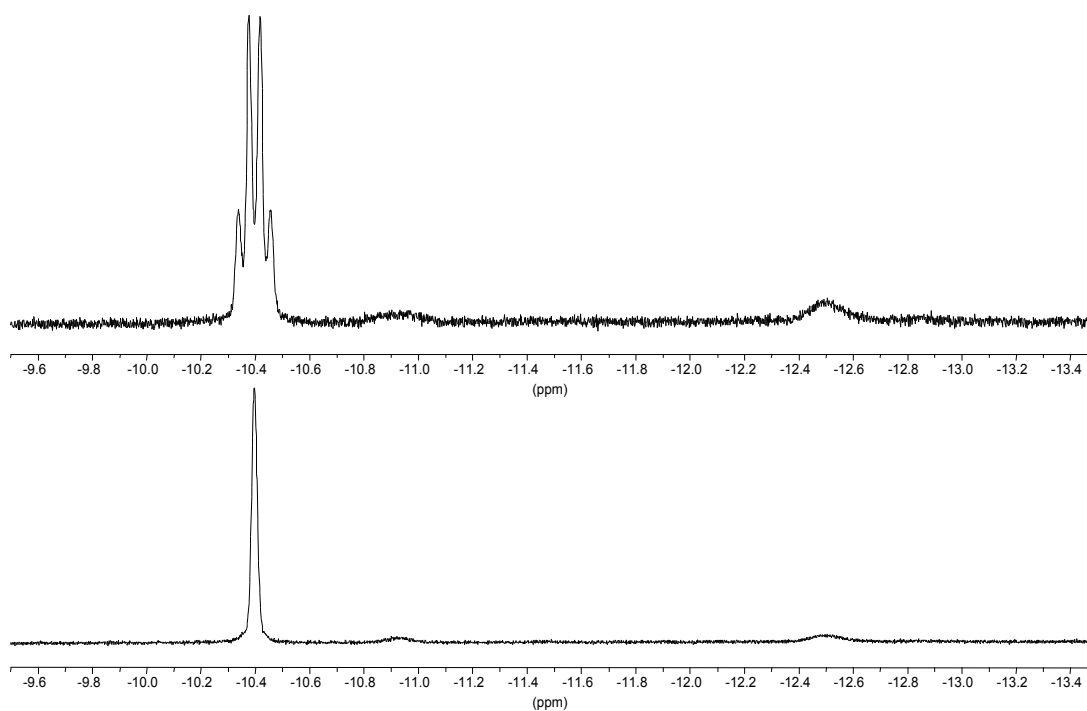


Figura 144: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **2**



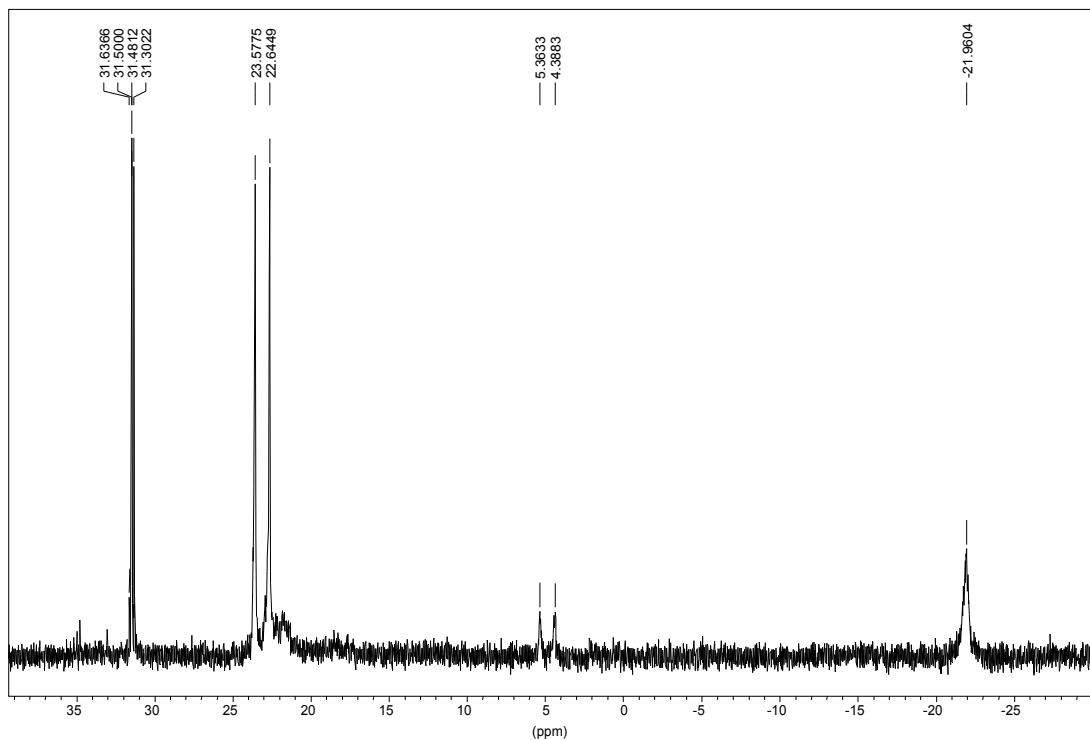
**Figura 145:** espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **2**

Es varen realitzar també, per aquesta reacció, espectres en l'aparell de RMN Bruker AMX-400 a baixa temperatura.

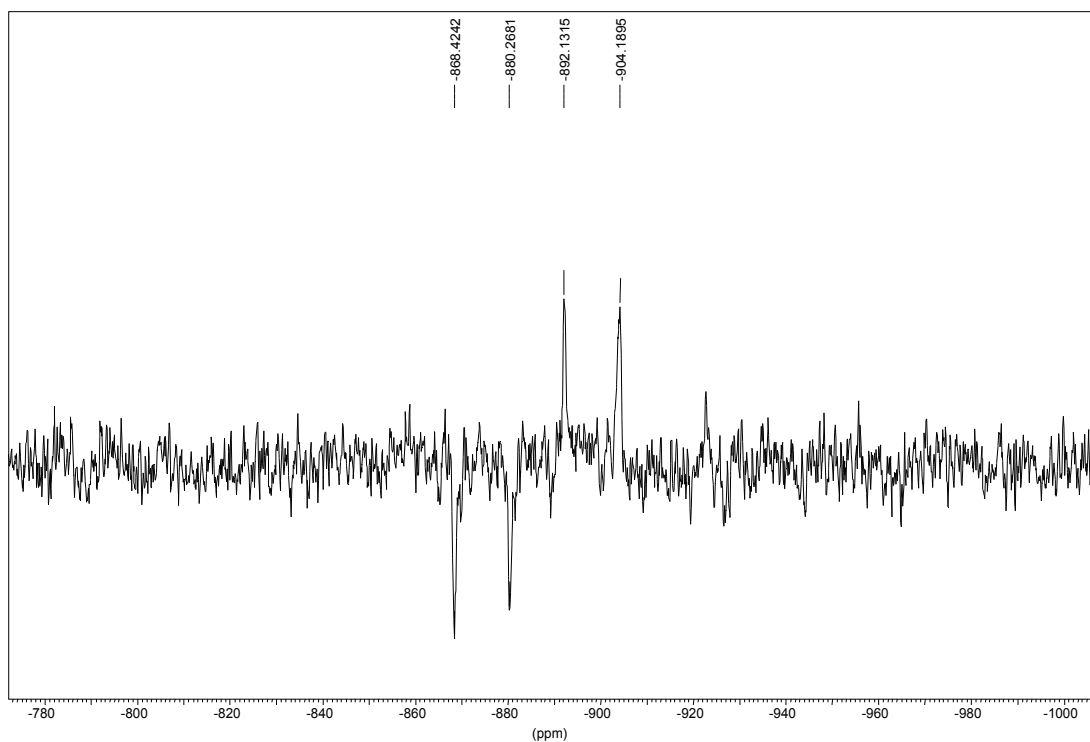


**Figura 146:** espectre a  $-40^\circ\text{C}$  de RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **2**. Superior: espectre  $^1\text{H}$ -RMN (zona d'hidrurs). Inferior: espectre  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (zona d'hidrurs).





**Figura 147:** espectre a  $-40^{\circ}\text{C}$  de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **2**



**Figura 148:** espectre a  $-60^{\circ}\text{C}$  Ineptnd  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 3 mol de fosfina **2**

#### 4.2.3.4 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 2 mol de fosfina **2**

S'utilitza 0.100 g (0.39 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 20 ml de THF i 0.461 g (0.77 mmol) de fosfina **2**. El producte final és un oli de color granat.

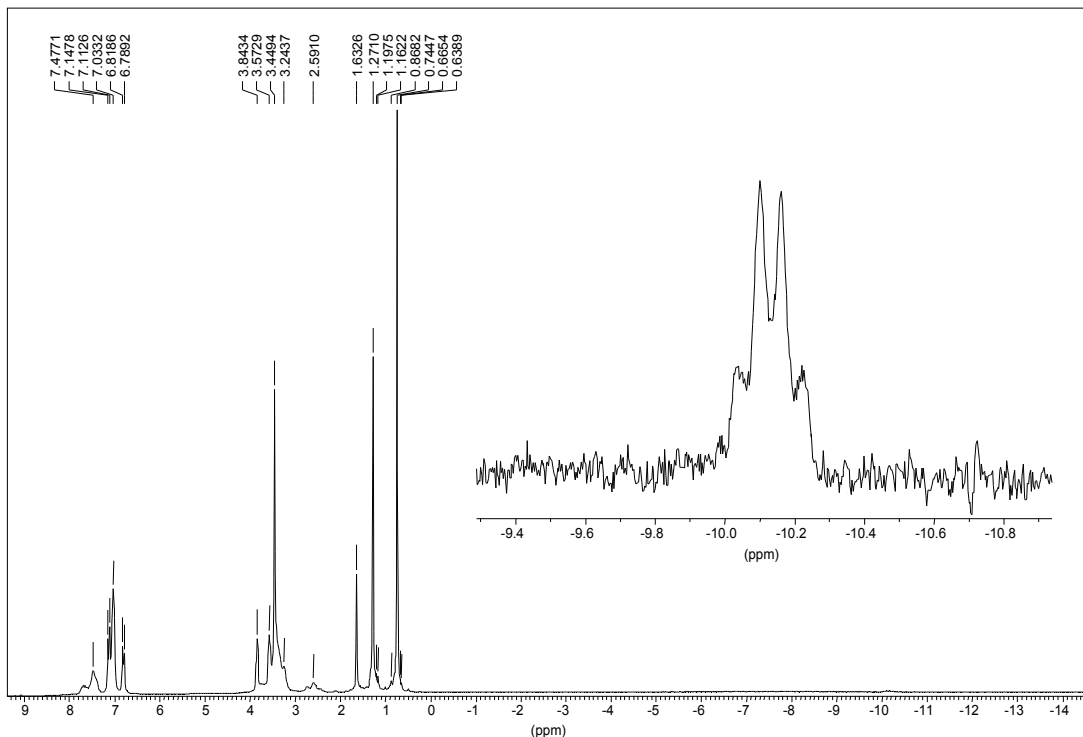


Figura 149: espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 2 mol de fosfina **2**

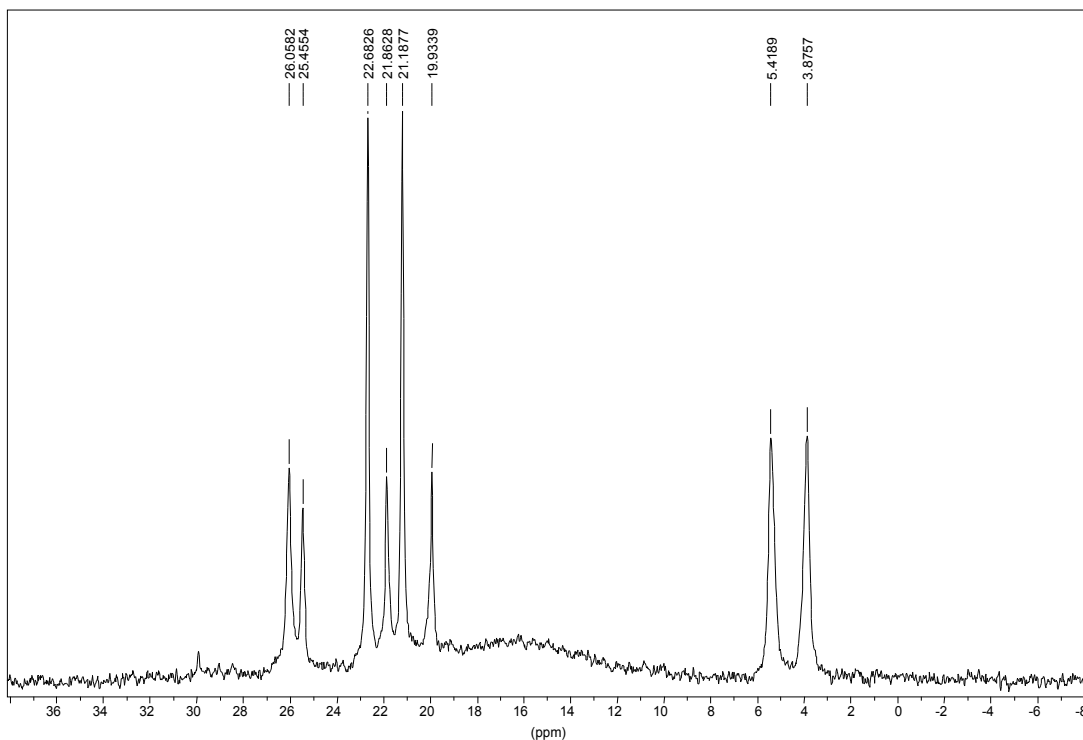
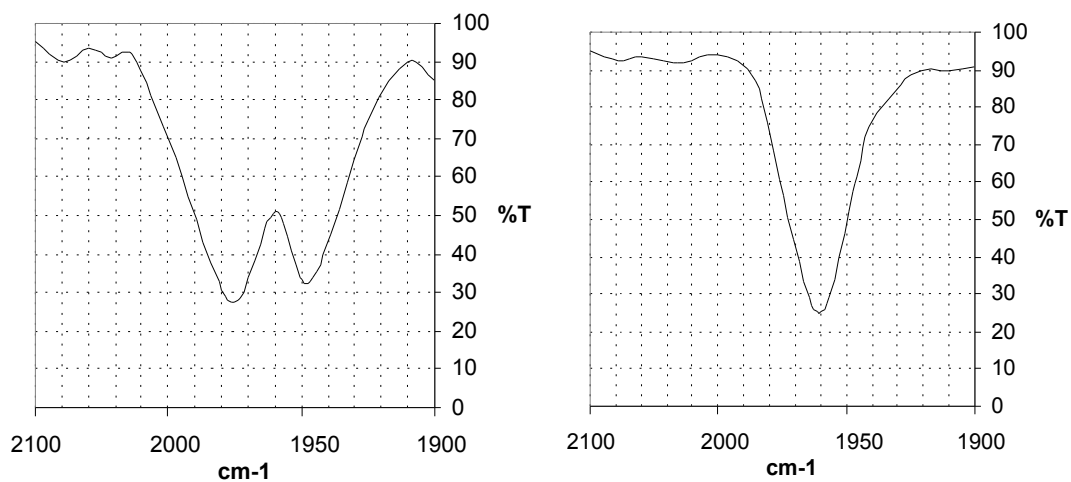


Figura 150: espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la reacció de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb 2 mol de fosfina **2**

#### 4.2.3.5 Espectres IR realitzats en la reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb els lligands fosfina

Es varen realitzar espectres IR de la zona on apareix la freqüència de vibració de l'enllaç CO. Independentment del lligand utilitzat i de la relació estequiomètrica els espectres eren pràcticament idèntics.



**Figura 151:** Espectres d'una de les reaccions del complex  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb un lligand fosfina sota pressió de  $\text{CO}:\text{H}_2$ . Esquerra: espectre IR (THF) d'una petita mostra extreta del reactor durant la reacció. Dreta: espectre IR (THF) de la mostra final una vegada s'ha parat la reacció i s'ha evaporat el dissolvent.

