

Síntesi i caracterització de complexos
mononuclears de ruteni(II) i binuclears de
ruteni(I) amb lligands fosfina funcionalitzats.
Aplicacions de complexos arens en catàlisi

Esther de la Encarnación i Gradaïlla
TESI DOCTORAL
març 2002

JOSEP ROS BADOSA, Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICO

que la present memòria, titulada **“Síntesi i caracterització de complexos mononuclears de ruteni(II) i binuclears de ruteni(I) amb lligands fosfina funcionalitzats. Aplicacions de complexos arens en catàlisi”**, ha estat realitzada sota la meva direcció per ESTHER DE LA ENCARNACIÓN GRADAÏLLA i que constitueix el seu treball de tesi per optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signo el present certificat

Josep Ros Badosa

Bellaterra, març de 2002

Agraïments

Un dels moments més difícils de la Tesi Doctoral és aquest en el que t'has d'asseure davant l'ordinador i agrair la immensa col·laboració que has rebut. Es fa difícil establir un ordre de prioritats; hi ha moltes parts sense l'ajuda de les quals aquest treball no hauria arribat al seu final.

Vull començar per una part molt important: la meva mare ha estat en tot moment al meu costat donant-me el suport econòmic que vaig necessitar inicialment i oferint-me constantment el suport moral imprescindible per no defallir en els instants més durs.

Al Toni no puc agrair-li tota la seva aportació amb unes quantes paraules, per tant espero poder fer-ho a poc a poc i durant molt de temps.

Al Josep Ros vull agrair-li el fet que un dia, fa molt temps, m'acollís en el seu grup d'investigació i em permetés iniciar una recerca en la qual em va orientar, dirigir, corregir i formar.

A la meva família, petita com els millors pots de confitura, per entendre les motivacions que han fet que no estigués sempre tan disponible com hagués volgut i per oferir-me sempre la seva col·laboració desinteressada.

Als meus companys de l'Autònoma, que han fet que sempre hagi estat molt divertit passar-hi tantes hores, però que amb els anys s'han anat convertint en tants i tants que es fa difícil anomenar-los sense deixar-se ningú. Però sobretot a aquells que després de tantes lluites heu convertit la vostra presència en amistat.

A tots els integrants de la Unitat de Química Inorgànica, que sempre tenen la porta oberta per resoldre qualsevol dubte.

Als meus companys d'institut que també a la seva manera han patit que sempre un tros de mi fos en un altre lloc.

A les meves amigues de sempre i per sempre, amb les seves parelles i ara ja els seus fills, per fer l'esforç, tant esgotador, de sortir cada dimecres a sopar i al que calgui després... i per estimar-me fins i tot en la distància.

Al Toni

Prefaci

En aquest treball es presenten principalment els resultats de les investigacions sobre la capacitat coordinant de lligands fosfinopiridina del tipus $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_x\text{py}$, essent $x = 0$ i 1 , en compostos organometàl·lics de ruteni.

Aquests lligands van ésser escollits per vàries raons:

1. La presència de dos àtoms donadors P i N de característiques electròniques diferents que podrien donar lloc a un comportament hemilàbil en reaccions de substitució o en reaccions catalítiques.
2. Sense variar els grups donadors es pot variar l'angle quelant de coordinació segons x valgui 0 o 1 .
3. Els resultats obtinguts es poden prendre com a model en el disseny i preparació de lligands més complexos.

El lligand PPh_2py ha estat àmpliament estudiat en la síntesi de complexos homo i heteronuclears. No se li coneix cap comportament hemilàbil en reaccions de substitució excepte quan conté altres funcions. Per la seva banda el lligand $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$ estava pràcticament inexplorat a l'inici d'aquest treball.

Els substrats metàl·lics escollits per ésser complexats pels lligands esmentats han estat complexos mononuclears de ruteni(II) amb lligands arens i complexos binuclears de ruteni(I) amb ponts carboxilat i tiolat.

Una família de complexos mononuclears de ruteni(II) amb lligands carbonil i fosfina ha estat estudiada en profunditat en el nostre grup de recerca en reaccions de formació d'enllaços C-C i de substitució. Per tant, aquesta tesi representa un pas més enllà introduint els lligands arens a l'entorn del metall.

Els complexos binuclears també han estat objecte d'estudi recent en el nostre laboratori, en concret es va desenvolupar un mètode de síntesi que va permetre aïllar compostos amb ponts tiolat desconeguts fins el moment.

El paper del ruteni en la Química Organometàl·lica i en Catàlisi ocupa un lloc rellevant en aquests moments a causa de la concessió del Premi Nobel de Química 2001 a R. Noyori. Aquest investigador ha desenvolupat la hidrogenació catalítica asimètrica de diferents substrats i un dels catalitzadors més eficients ha estat el complex de ruteni(II) $\text{Ru}(\text{AcO})_2(\text{BINAP})$.

Aquest manuscrit està organitzat en 3 capítols principals que corresponen cronològicament al desenvolupament de la Tesi. Aquesta es va iniciar amb la síntesi i l'estudi de l'activitat catalítica de complexos arens de ruteni(II). En aquest

estudi inicial s'hi va incorporar altres lligands fosfina funcionalitzats com són les fosfines acetilèniques.

Donat que els resultats en catàlisi no van ser espectaculars en relació als descrits per a altres compostos amb arens, es va continuar amb l'estudi de compostos binuclears de ruteni(I) amb molt bones perspectives. Malauradament la publicació d'una sèrie de resultats que interferien amb la recerca que desenvolupàvem va ocasionar que el treball es decantés cap a l'estudi de complexos binuclears de ruteni(I) amb pont ditiolat i, sobretot, cap a l'estudi del lligand $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$ poc explorat. Aquest ha mostrat una reactivitat molt diferenciada del lligand PPh_2py que ha permès la síntesi i la caracterització d'una nova família de compostos mononuclears de ruteni(II).

Cadascun d'aquests 3 capítols principals està organitzat en els apartats Introducció, Objectius i Resultats i discussió. La resta de la Tesi es completa amb els capítols de Conclusions, Part experimental i Bibliografia que fan referència al conjunt del treball per poder donar-ne una visió general.

ÍNDEX

I. COMPLEXOS ARENS DE RU(II) AMB L·LIGANDS FOSFINA.....	1
1. INTRODUCCIÓ.....	1
1.1. Els l·ligands arens.....	1
1.2. Tipus de complexos i mètodes de preparació.....	2
1.3. Reactivitat dels complexos arens.....	7
1.4. Complexos arens dels elements del grup 8.....	10
1.5. Complexos arens de ruteni(II).....	12
1.6. Catàlisi.....	29
2. OBJECTIUS.....	39
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	40
3.1. Síntesi del producte de partida $[\{RuCl_2(p\text{-cimè})\}_2]$ (1).....	40
3.2. Complex $[RuCl_2(p\text{-cimè})(PPh_2H)]$ (2).....	44
3.3. Complexos arens de Ru(II) amb l·ligands $PPh_2(CH_2)_xpy$	53
3.4. Complexos arens de Ru(II) amb els l·ligands $PPh_2C\equiv CR$ on R = Ph, ^t Bu, <i>p</i> -Tol i PPh_2	79
3.5. Determinació de les estructures cristal·lines dels compostos (2), (3) i (5).....	97
3.6. Determinació de l'estructura cristal·lina del compost (7).....	108
3.7. Catàlisi.....	117
II. COMPLEXOS DÍMERS DE RU(I) AMB PONTS CARBOXILAT I TIOLAT	131
1. INTRODUCCIÓ.....	131
1.1. Complexos dímers de Ru(I) amb l·ligands carboxilat pont.....	131
1.2. Complexos dímers de Ru(I) amb l·ligands ditiolat pont.....	141
2. OBJECTIUS.....	150
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	151
3.1. Complexos amb PPh_2py i l·ligands pont carboxilat $HCOO^-$ i CH_3COO^-	151
3.2. Complexos amb PPh_2py i l·ligands ditiolat pont $S(CH_2)_2S^{-2}$ i $S(CH_2)_3S^{-2}$	160
III. COMPLEXOS MONÒMERS DE RU(II) AMB L·LIGANDS CARBOXILAT I TIOLAT	171
1. INTRODUCCIÓ.....	171
2. OBJECTIUS.....	183
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	185
3.1. Complexos amb PPh_2CH_2py i l·ligands carboxilat $HCOO^-$ i CH_3COO^-	185
3.2. Complex amb PPh_2CH_2py i l·ligand ditiolat.....	199
IV. PART EXPERIMENTAL.....	213
1. APARELLS UTILITZATS.....	213
2. SÍNTESI DELS PRODUCTES.....	215
2.1. Síntesi del compost $[\{RuCl_2(p\text{-cimè})\}_2]$ (1).....	215
2.2. Síntesi del compost $[RuCl_2(p\text{-cimè})PPh_2H]$ (2).....	215
2.3. Síntesi del compost $[RuCl_2(p\text{-cimè})PPh_2py]$ (3).....	216
2.4. Síntesi del compost $[RuCl_2(p\text{-cimè})PPh_2CH_2py]$ (4).....	217

2.5. Síntesi del compost [RuCl(<i>p</i> -cimè)PPh ₂ py]BF ₄ (5).....	218
2.6. Síntesi del compost [RuCl(<i>p</i> -cimè)PPh ₂ CH ₂ py]BF ₄ (6)	218
2.7. Síntesi del compost [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ C≡CPh] (7)	219
2.8. Síntesi del compost [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ C≡C ^t Bu] (8).....	220
2.9. Síntesi del compost [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ C≡C <i>p</i> -Tol] (9).....	220
2.10. Síntesi del compost [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)] ₂ PPh ₂ C≡CPh ₂ (10)	221
2.11. Síntesi del compost [Ru ₂ (HCOO) ₂ (CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (11).....	222
2.12. Síntesi del compost [Ru ₂ (CH ₃ COO) ₂ (CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (12).....	222
2.13. Síntesi del compost [Ru ₂ (S(CH ₂) ₂ S)(CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (13).....	223
2.14. Síntesi del compost [Ru ₂ (S(CH ₂) ₃ S)(CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (14).....	223
2.15. Síntesi del compost [Ru(HCOO)(CO) ₂ (PPh ₂ CH ₂ py)]HCOO (15)	224
2.16. Síntesi del compost [Ru(CH ₃ COO)(CO) ₂ (PPh ₂ CH ₂ py)]CH ₃ COO (16)	224
2.17. Síntesi del compost [Ru(S(CH ₂) ₂ S)(CO) ₂ (PPh ₂ CH ₂ py)] (17).....	225
3. DETERMINACIÓ DE LES ESTRUCTURES CRISTAL·LINES	226
3.1. Estructures cristal·lines dels compostos (2), (3) i (5)	226
3.2. Estructures cristal·lines del compost (7)	231
4. HIDROGENACIÓ CATALÍTICA	234
4.1. Hidrogenació catalítica amb pressió d'hidrogen	234
4.2. Hidrogenació catalítica usant àcid fòrmic com a font d'hidrogen	239
V. RESUM/CONCLUSIONS	241
VI. BIBLIOGRAFIA.....	245
ANNEX	251

Abreviatures

4,4'-dmbipy	4,4'-Dimetilbipiridina	Phen	Fenantrolina
4,7-dmphen	4,7-Dimetilfenantrolina	ppye	1-(Difenilfosfino)-2-(2-piridil)età
bdt	1,2-Benzenditiol	<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolil
BINAP	2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil	py	Piridina
bipy	Bipiridina	QUINAP	1-(2-Difenilfosfino-1-naftil)isoquinolina
Bz	Benzil	RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
COD	1,5-Ciclooctadiè	¹ Bu	<i>tert</i> -Butil
Cp	Ciclopentadiè	tdtH	1,3,4-Tiadiazole-2,5-ditiol
Cy	Ciclohexil	THF	Tetrahidrofuran
dmpm	Bis(dimetilfosfino)metà	TMS	Tetrametilsilà
DMSO	Dimetilsulfòxid	UV	Ultraviolat
dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)età		
dppm	Bis(difenilfosfino)metà		
dppy	2-Difenilfosfinopiridina		
DPVP	Difenilvinilfosfina	¹³ C{ ¹ H}-RMN	RMN de carboni desacoblat de protó
Et	Etil	¹ H-RMN	RMN de protó
EtOH	Etanol	¹ H{ ³¹ P}-RMN	RMN de protó desacoblat de fòsfor
HPz	Pirazole	³¹ P-RMN	RMN de fòsfor
HPz'	3,5-Dimetilpirazole	³¹ P{ ¹ H}-RMN	RMN de fòsfor desacoblat de protó
ⁱ Pr	Isopropil	COSY	C orrelation S pectroscopy
IR	Infraroig	HMQC	H eteronuclear M ultiple Q uantum
Me	Metil	NOE	N uclear O verhauser E ffect
MeCN	Acetonitril	NOESY	N uclear O verhauser E ffect S pectroscopy
MeOH	Metanol	bb	banda ampla
Mepy	Metilpiridina	d	doblet
NBD	Norbornadiè (Biciclo[2,2,1]heptadiè)	dd	doble doblet
ⁿ Bu	Butil	m	multiplet
NMDPP	Neomentildifenilfosfina	s	singlet
NO ₂ pesaH	N-[(S)-1-fenetil-4-nitrosalicilaldimina]	sp	septuplet
Ph	Fenil	t	triplet

RMN

¹³ C{ ¹ H}-RMN	RMN de carboni desacoblat de protó
¹ H-RMN	RMN de protó
¹ H{ ³¹ P}-RMN	RMN de protó desacoblat de fòsfor
³¹ P-RMN	RMN de fòsfor
³¹ P{ ¹ H}-RMN	RMN de fòsfor desacoblat de protó
COSY	C orrelation S pectroscopy
HMQC	H eteronuclear M ultiple Q uantum
NOE	N uclear O verhauser E ffect
NOESY	N uclear O verhauser E ffect S pectroscopy
bb	banda ampla
d	doblet
dd	doble doblet
m	multiplet
s	singlet
sp	septuplet
t	triplet

$$\text{TOF (turn over frequency)} = \frac{\left(\frac{\text{mol de substrat convertit}}{\text{mol de catalitzador}} \right)}{\text{minut}}$$

I. COMPLEXOS ARENS DE Ru(II) AMB LLIGANDS FOSFINA

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Els lligands arens

Els lligands organometàl·lics a sis electrons més comuns són el benzè i els seus derivats. Aquesta família de lligands es coneix amb el nom d'arens.

Els arens formen complexos amb la majoria dels metalls de transició, tot i que, comparat amb altres lligands cíclics com els ciclopentadiens, la varietat de compostos és força més petita.

Els lligands arens formen, generalment, complexos més reactius que els ciclopentadiens. De fet, els arens són lligands força làbils, per això no es poden utilitzar per estabilitzar fragments metàl·lics del tipus ML_x , tal com se sol fer amb el lligand ciclopentadiè.

Els lligands arens normalment s'enllacen en la forma η^6 , però les coordinacions tipus η^4 i η^2 també es coneixen.

El comportament d'aquests lligands, un cop enllaçats al metall, és σ -donador i, essencialment, π -acceptor. Aquest caràcter π -acceptor fa que els arens s'uneixin

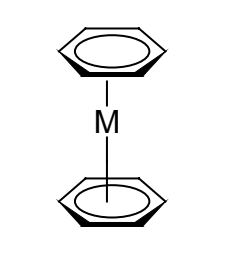
principalment a metalls amb estats d'oxidació baixos. A més, quan el lligand arè substitueix a altres lligands essencialment σ -donadors, el metall esdevé menys nucleòfil.

Estructuralment parlant, l'anell arè coordinat tendeix a ser pla, encara que s'han trobat certes distorsions en alguns compostos.

1.2. Tipus de complexos i mètodes de preparació

Els mètodes de preparació de complexos arens i les seves reaccions, que es presenten en els apartats 1.2 i 1.3 s'han extret de textos de química organometàl·lica,^{1, 2 i 3} per la qual cosa només es fa referència a aquests i no als articles originals on els autors descriuen la síntesi i caracterització dels complexos.

1.2.1. Bis(arens)

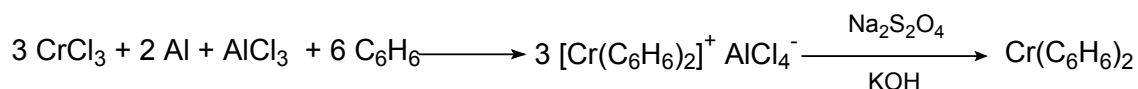


Aquests compostos $M(\text{arè})_2$ tenen característiques estructurals semblants als metal·locens (MCp_2), amb una estructura on els dos anells són paral·lels i es troben a la mateixa distància del metall. Les distàncies C-C solen ésser equivalents.

Els complexos bis(arens) es poden preparar mitjançant els mètodes següents:

a) Mètode de Fischer-Hafner

Aquest va ser el primer mètode de preparació de complexos bis(arens):



¹ R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley & Sons, NY, (1987).

² P. Powell, *Principles of Organometallic Chemistry*, Chapman & Hall, London, (1988).

³ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, VCH, Weinheim, (1989).

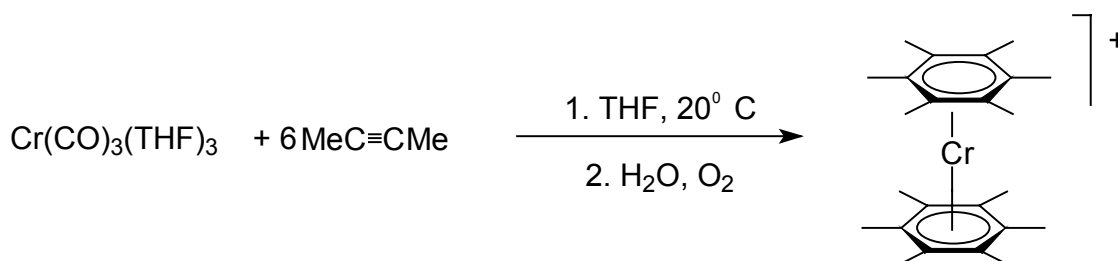
L'alumini en pols actua com a agent reductor i el triclorur d'alumini actua com a acceptor d'ions halur.

En una primera etapa es forma un compost bis(arè) de Cr(I), el qual per reducció amb ditionit en medi bàsic es transforma en el complex $\text{Cr}(\text{arè})_2$.

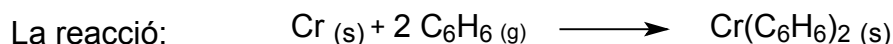
Aquest mètode es pot aplicar per a sintetitzar els compostos $\text{M}(\text{arè})_2$ amb la majoria dels metalls de transició.

b) Ciclomerització d'alquins

Aquesta és una via sintètica de poca importància. Un exemple és la reacció:

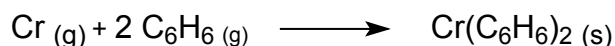


c) Co-condensació



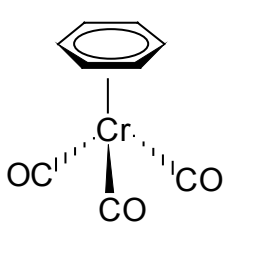
és termodinàmicament desfavorable. No té lloc a temperatura ambient, i encara és més desfavorable quan augmenta la temperatura.

Vaporitzant el metall, mitjançant un aparellatge especial, es poden co-condensar metall i lligand formant el $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sòlid segons la reacció:



Aquest mètode s'usa sovint quan el mètode de Fischer-Hafner dona uns rendiments molt baixos i quan l'arè conté grups halur.

1.2.2. Carbonils d'arens metàl·lics

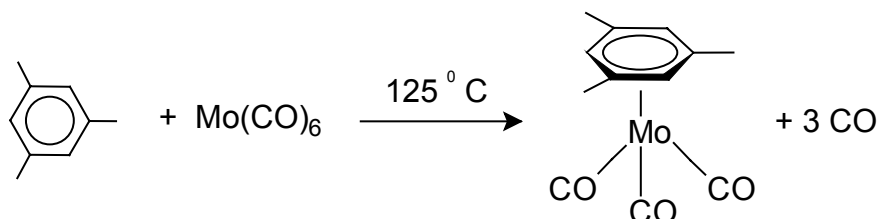


L'estructura del complex η^6 -benzè(tricarbonil)crom anomenada "tamboret de piano" (*piano-chair* o *piano-stool*) és l'exemple més clar d'estructura d'aquests compostos, on els carbonils estan en una disposició alternada respecte els carbonis de l'arè, i aquest manté la seva geometria hexagonal plana.

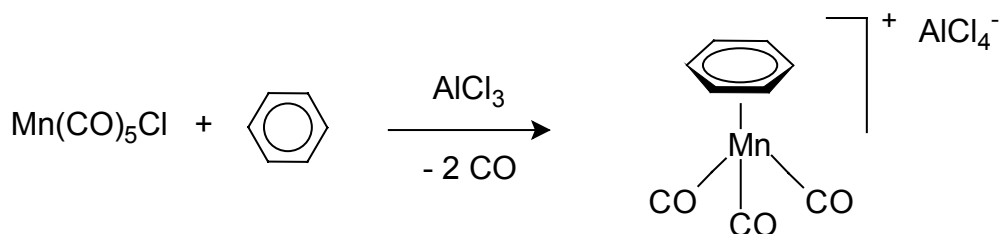
A part d'aquest complex, existeixen altres compostos amb metalls de transició, especialment del mateix grup.

Hi ha diferents mètodes de síntesi, i els que segueixen són alguns exemples:

a) Reacció d'un carbonil metàl·lic i un arè (Substitució)

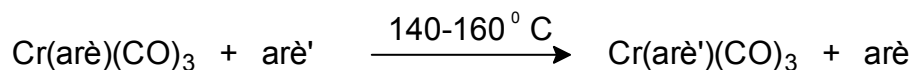


b) Reacció d'un halur de carbonil metàl·lic, l'arè i AlCl_3

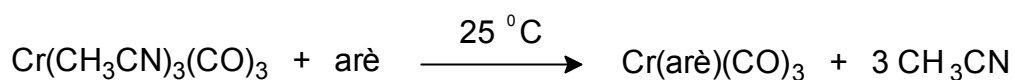


c) Reaccions d'intercanvi de lligand

Dos exemples són les reaccions:



on l'arè té un punt d'ebullició alt que facilita la substitució de l'arè inicial, o bé

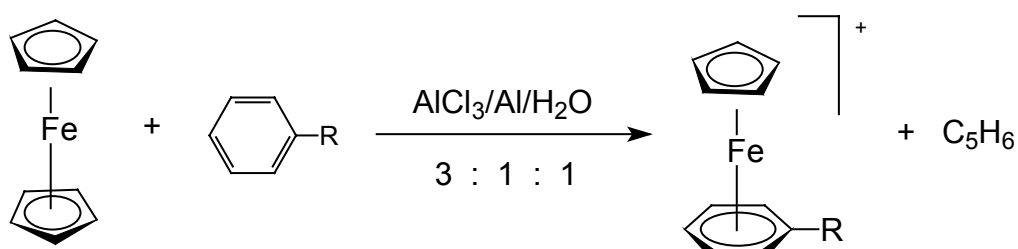


on el complex inicial conté lligands làbils que són fàcilment substituïts per l'arè.

1.2.3. Complexos amb lligands arè i ciclopentadiè

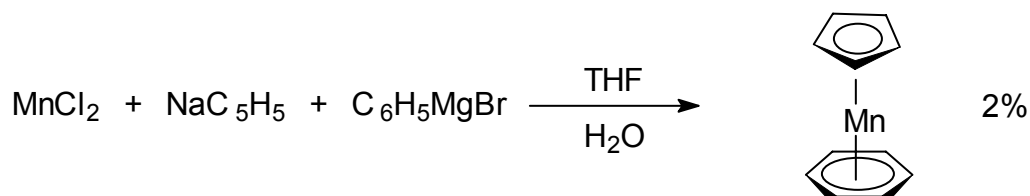
Aquests compostos són accessibles per diverses rutes:

a) Substitució d'un lligand Cp per un arè

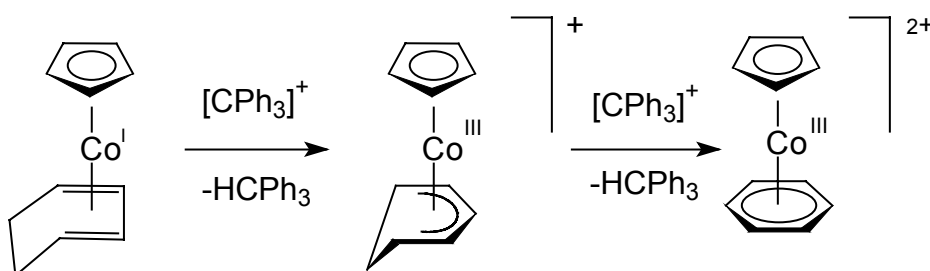


b) Substitució d'halurs per lligands Cp i arè

En general el rendiment és molt baix.



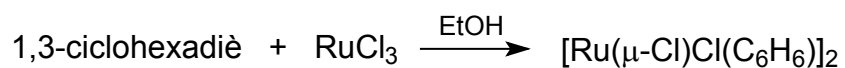
c) Eliminació successiva d'hidrurs d'un lligand ciclohexadiè coordinat

1.2.4. Altres complexos $M(\eta^6\text{-Arè})L_n$

Hi ha força varietat de complexos arens, per exemple:

a) Complexos dinuclears amb halògens pont

Es poden obtenir per deshidrogenació de ciclohexadiens

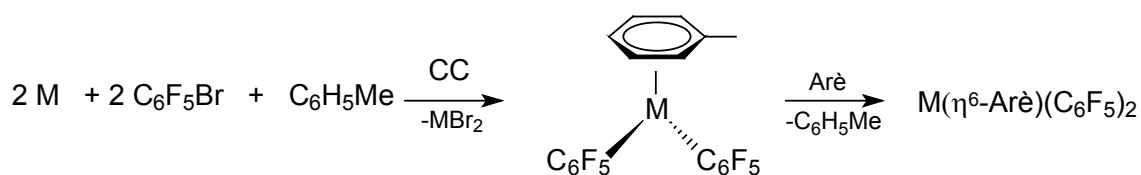


Aquests dímers són els que utilitzarem en aquest capítol com a producte de partida, amb *p*-cimè com a lligand arè.

b) Complexos amb lligands arè i aril

Es poden formar per addició oxidant d'un halur d'aril sobre el metall, juntament amb una cocondensació de l'arè.

Donat que els arens només s'enllacen a metalls amb estat d'oxidació baixos, sovint les sals de metalls amb estats d'oxidació elevats s'han de reduir en presència de l'arè. D'aquesta manera es facilita la seva complexació.



1.3. Reactivitat dels complexos arens

Els complexos arens es caracteritzen per tenir una reactivitat variada ja que aquesta depèn tant del metall com de l'arè i dels altres lligands.

a) Oxidació

És un fet general que els compostos organometàl·lics són termodinàmicament inestables en front de l'oxigen, fins i tot a temperatura ambient. Molts d'ells s'oxiden ràpidament a l'aire, per això s'han de manipular en atmosfera inert.

La reactivitat dels arens amb l'oxigen depèn fonamentalment de la densitat electrònica que suporti el metall, per això, tots els bis(arens) neutres amb lligands hidrocarbur són sensibles a l'aire. Aquesta sensibilitat pot disminuir en cas que l'arè tingui grups electronacceptors.

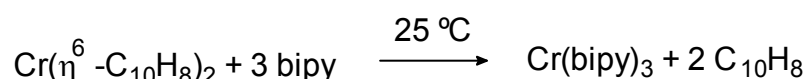
També es pot afirmar que, generalment, si el metall té un estat d'oxidació superior, el complex serà menys sensible a l'aire. Igualment, la presència de lligands fortament acceptors com el CO estabilitzarà el complex arè corresponent.

b) Intercanvi de lligand

S'ha observat que el bis(benzè)crom(0) és cinèticament inert. L'anell només s'intercanvia en presència d'un àcid de Lewis com el AlCl_3 , però aquest no és un bon mètode de síntesi d'altres arens.

Contràriament, els complexos binaris amb lligands arens condensats com el fenantrè són làbils.

Per exemple:



Els compostos carbonílics d'arens metàl·lics poden intercanviar l'anell en presència de lligands σ -donadors / π -acceptors com la PF_3 .

c) Substitució electrofílica aromàtica

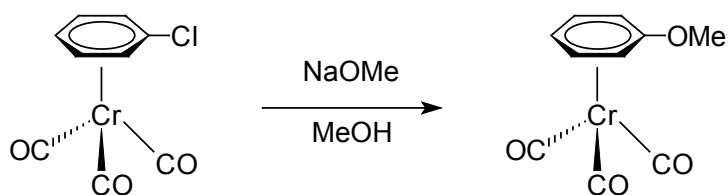
Al contrari del $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, aquesta reacció no té lloc en el $\text{Cr}(\text{arè})_2$ perquè l'electròfil oxida el $\text{Cr}(0)$ a $\text{Cr}(I)$ donant un catió ($[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$) que no permet aquestes substitucions.

En els complexos carbonílics $\text{M}(\text{arè})(\text{CO})_n$, el caràcter acceptor dels CO desactiva l'anell cap a aquesta reacció.

d) Substitució nucleofílica

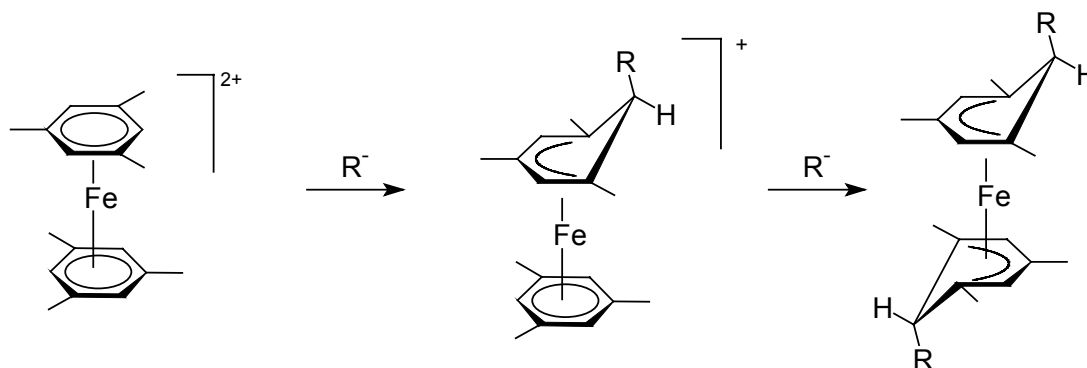
L'enllaç metall-arè desplaça densitat electrònica cap a l'arè, i l'anell esdevé susceptible d'atacs electrofílics. Això fa a aquests complexos molt interessants per a aplicacions en síntesi orgànica.

En el cas que el metall estigui coordinat a lligands CO, com seria en complexos $\text{Cr}(\text{arè})(\text{CO})_3$, la unitat $\text{Cr}(\text{CO})_3$ exerceix un efecte d'atracció de càrrega que facilita la substitució nucleofílica, com és el cas:

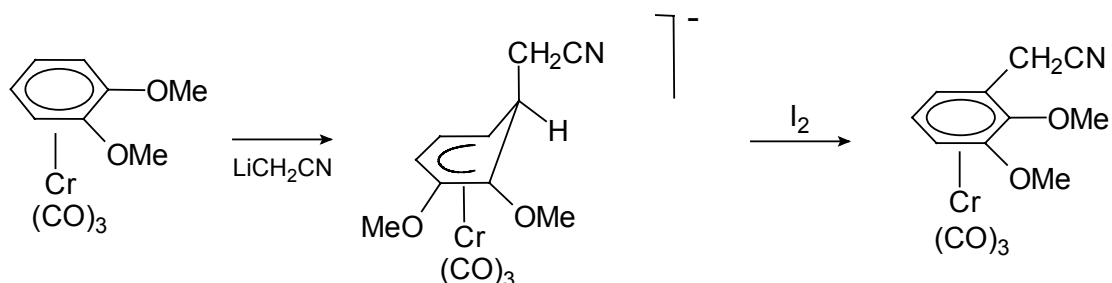


e) Addició de nucleòfils

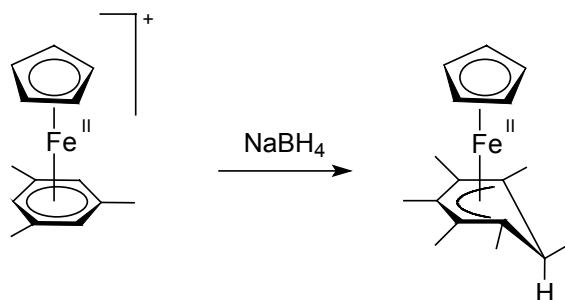
Aquesta reacció és especialment important en els compostos arens catiónics. Efectivament, els compostos bis(arè) catiónics reaccionen ràpidament amb nucleòfils, la qual cosa comporta una addició d'aquests a l'anell.



L'atac nucleofílic té lloc a la cara no complexada de l'arè (exo). És interessant remarcar que aquesta reacció també té lloc en complexos carbonílics neutres en el quals ha estat possible aïllar l'intermedi aniónic:



En els complexos amb lligands de benzè i ciclopentadiè, aquesta reacció només té lloc sobre l'anell de sis membres, amb la formació de complexos ciclohexadienil com el que es mostra a continuació:

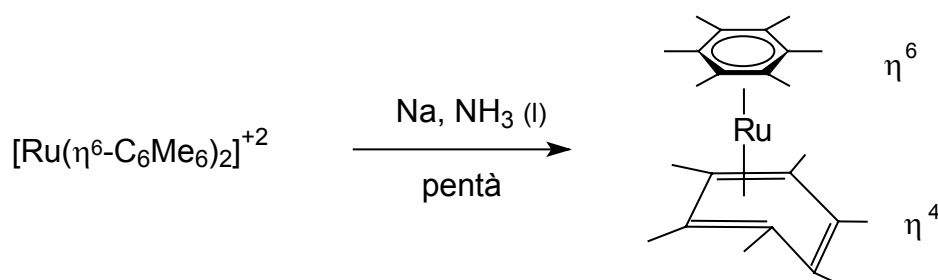


1.4. Complexos arens dels elements del grup 8

Com s'exposarà en aquest capítol, el nostre interès està centrat en els complexos de ruteni(II) amb lligands arè, per tant, considerem molt important revisar quins complexos arens amb metalls del grup 8 (Fe, Ru i Os) han estat prèviament descrits a la literatura.⁴

Existeixen els complexos $[M(C_6Me_6)_2]^{2+}$ on $M = Fe, Ru$ i Os , sintetitzats mitjançant la reacció de Fischer-Hafner. L'estabilitat d'aquests complexos a l'aire disminueix segons l'ordre $Os > Ru > Fe$, tot i així, es poden reduir a: $[Fe(C_6Me_6)_2]^+$, $[Fe(C_6Me_6)_2]$ i $[Ru(C_6Me_6)_2]$.

Un exemple de reducció de ruteni (II) a ruteni (0) és la reacció:



El complex finalment format té la fórmula $Ru(C_6Me_6)_2$ i seria un complex a vint electrons en cas que tingués una estructura tipus "sandvitx" com el ferrocè.⁵

En realitat, un dels lligands arè es comporta com a lligand η^4 , completant un nombre de divuit electrons al voltant del metall.

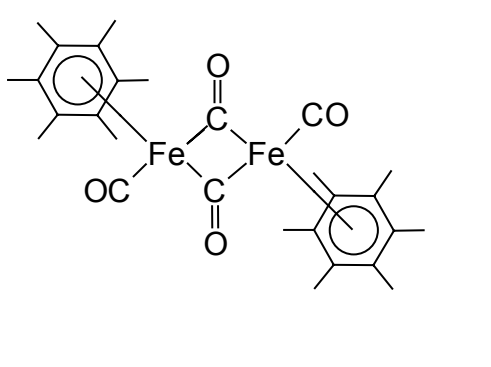
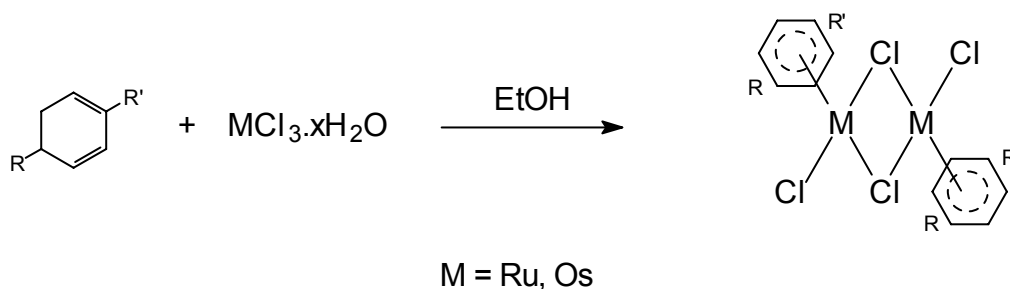
Una família important de complexos amb lligands arè és la que forma els $\{[MX_2(\eta^6\text{-arè})]_2\}$ on $M = Ru$ i Os . Inicialment aquests van ser formulats com a polímers, però es tracta de dímers isoestructurals als derivats $\{[M(C_5R_5)Cl_2]_2\}$ on $M = Rh$ i Ir .⁶

El millor mètode de preparació és el que segueix:

⁴ W.E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.*, **13** (1975) 48.

⁵ E.O. Fischer, C. Elsenbroich, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 162.

⁶ veure secció 1.5.1

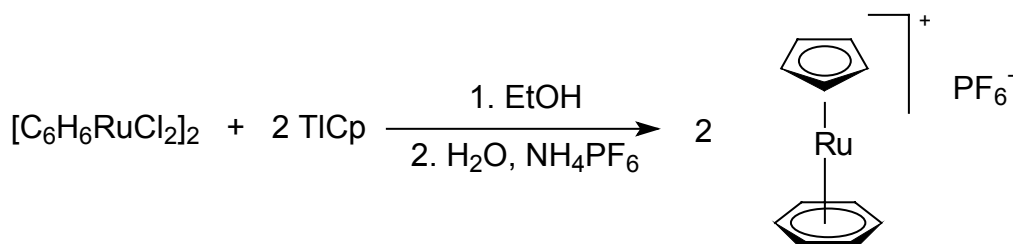


Existeix també un compost d'es-tequiometria $[\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\}_2]$ que es va preparar per reacció de l'hexametilbenzè amb $\text{Fe}(\text{CO})_5$,⁷ pel qual es va proposar l'estructura de la figura.

No existeixen monòmers del tipus $\text{Fe}(\text{arè})(\text{CO})_2$, però sí que s'han preparat compostos anàlegs amb PF_3 d'estructura monomèrica

$\text{Fe}(\text{arè})(\text{PF}_3)_2$ (arè = C_6H_6 i MeC_6H_5) mitjançant la cocondensació de Fe, l'arè i PF_3 .⁸

Prèviament s'ha parlat de complexos tipus "sandvitx" mixtos arè-ciclopentadienil. La millor síntesi per a aquests, en el cas del Fe, era a partir del $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Quan el metall és el ruteni, aquest procediment té un rendiment molt baix, essent molt millor la preparació a partir del compost dimèric $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\}_2]$:⁹



⁷ E. O. Fischer, W. Beruguiber, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **14** (1968) 125.

⁸ D. L. Smith, L. R. W. Williams, M. J. Mc Glinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3337.

⁹ R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **44** (1972) 383.

1.5. Complexos arens de ruteni(II)

Del títol d'aquest capítol es desprèn que el nostre interès se centra en els complexos arens de ruteni(II). La causa fonamental d'aquest interès és el fet que el nostre grup de recerca ha estat treballant des de fa temps amb complexos de ruteni(II) amb lligands fosfina. Una orientació de la nostra recerca cap als lligands arè té com a motiu principal el d'introduir-nos cap a una nova família de compostos que han mostrat una gran reactivitat especialment en catàlisi homogènia.

En general, els complexos de ruteni(II) amb arens juguen un paper molt important en la química organometàl·lica en gran part degut a la seva accessibilitat i a que tenen una química molt rica i variada.

Igualment són compostos que permeten ser transformats fàcilment per tal d'optimitzar les seves propietats químiques:¹⁰

- són bons productes de partida per a accedir a hidrurs molt reactius o a intermedis de 16 electrons que poden ésser usats per a l'activació de l'enllaç C-H
- tenen propietats específiques causades per l'arè. L'activació cap a l'atac de nucleòfils o d'electròfils està controlada per l'estat d'oxidació del metall o per la presència de certs lligands
- poden generar fàcilment complexos amb lligands tipus carbè o vinilidè de gran reactivitat
- són una via a la formació de clústers homo i heteronuclears
- són precursors catalítics específics d'hidrogenacions, activació de l'enllaç C-H i activació d'alquins.

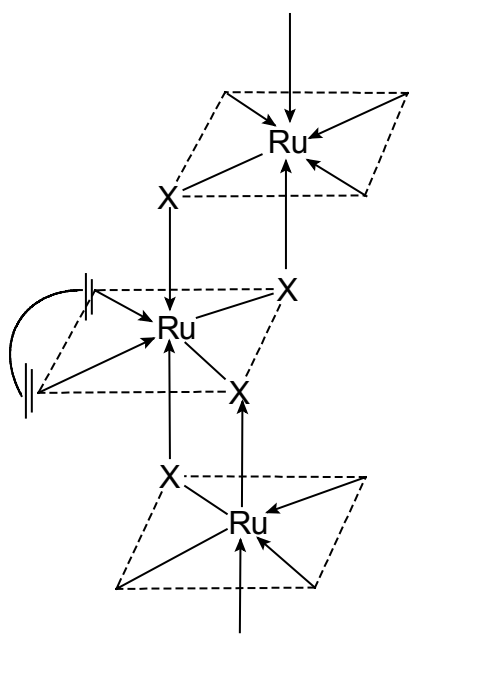
En els compostos que contenen un arè coordinat, aquest juga un paper semblant al dels grups fenil en les PPh_3 , com a fluctuadors de la càrrega en el metall que participa en la catàlisi a través de l'àtom de fòsfor.¹¹ Això fa que complexos com $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ tinguin un comportament en catàlisi comparable al de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

¹⁰ H. Le Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.*, **29** (1989) 163.

¹¹ R. Iwata, I. Ogata, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2753.

1.5.1. Derivats del complex $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$

El mètode més general per preparar el complex $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ consisteix en la deshidrogenació de ciclohexadiens en solucions de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en alcohols, tot i que a la bibliografia es poden trobar variacions en el procediment.



Els primers en fer reaccionar RuCl_3 amb diolefines foren Abel i Bennet¹² formant complexos de ruteni(II) i diolefines. Fins aleshores aquests complexos es coneixien per al rodi i l'iridi aconseguint ampliar cap a l'esquerra de la taula periòdica amb complexos d'olefines amb ruteni i ferro. Van preparar compostos amb norbornadiè, $\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$, per reacció directa entre el RuCl_3 i l'hidrocarbur en etanol.

Si el nombre de coordinació d'aquests compostos fos quatre, les geometries plana o tetraèdrica haurien de donar

un comportament paramagnètic. Els compostos $\text{RuCl}_2(\text{diolefina})$ eren diamagnètics i la coordinació quatre era desconeguda fins al moment per al ruteni. En base a això van concloure que els complexos havien de ser polimèrics responnent a una coordinació habitual de sis. Es va postular l'estructura mostrada.

Tot i que no es tracta de complexos arens, és important ressaltar la seva obtenció degut a que són els primers complexos sintetitzats amb diolefines i ruteni. El mètode de síntesi és el mateix i a partir de la seva estructura es van deduir els primers complexos de ruteni(II) amb arens.

Els mateixos autors van provar, més endavant, la mateixa síntesi amb el COD (1,5-ciclooctadiè), aïllant el complex $\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ¹³, amb una estructura indubtablement polimèrica, anàloga al mateix compost sintetitzat amb norbornadiè.

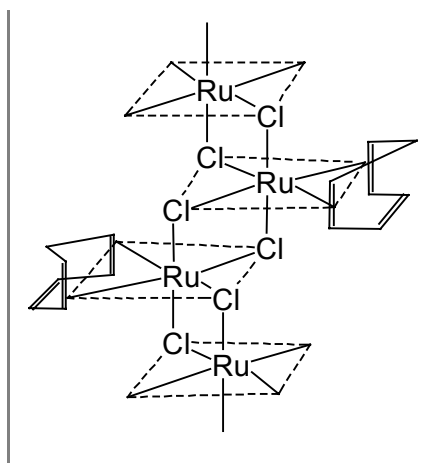
¹² E.W. Abel, M.A. Bennet, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.

¹³ M.A. Bennet, G. Wilkinson, *Chem. and Ind.*, (1959) 1516.

Tot seguit, Winkhaus i Singer¹⁴ van estudiar la reacció de RuCl_3 amb olefines conjugades del tipus cicloheptatriè o ciclooctatriè.

Els compostos formats amb aquests lligands, tot i ser potencialment tridentats, es van formular suposant que les olefines actuaven com a lligands bidentats.

La reacció de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amb 1,3-ciclohexadiè en etanol dóna en poc temps un compost marró insoluble en benzè i cloroform i soluble en dimetilsulfòxid de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_x$ inicialment formulat com a polímer.



La deshidrogenació del 1,3-ciclohexadiè a benzè no era nova ja que havia estat prèviament observada en reaccions amb altres complexos. Així, per exemple, la reacció de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ amb 1,3-ciclohexadiè dóna un complex $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CO})_3$ que conté un lligand ciclohexadienil. Igualment, s'obté el complex $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_8)$ a partir de RuCl_3 i ciclohexadiè en presència de bromur d'etil·magnesi. En aquestes reaccions es feia palesa la tendència dels metalls a transformar el ciclohexadiè a benzè coordinat.

Suposant un enllaç tridentat de l'àre no hi havia cap estructura plausible del polímer $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_x$ cosa que els feia postular una bicoordinació del benzè similar a la del complex diolefínic $[\text{RuCl}_2(\text{diolefina})]_x$.

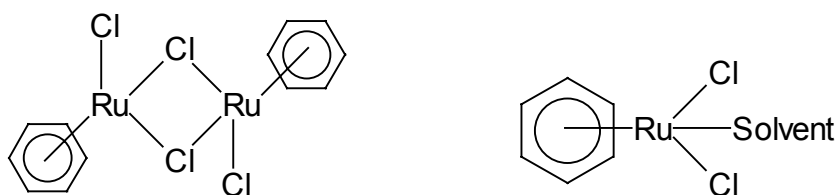
La naturalesa de l'enllaç metall-benzè només podia ser coneguda a través d'un estudi estructural i espectroscòpic més profund.

Zelonka i Baird¹⁵ van reprendre el fil d'aquestes investigacions amb l'objectiu d'estudiar les interaccions entre molècules aromàtiques i els ions metàl·lics, entre els quals es trobava el ruteni(II).

D'aquesta manera, els autors esmentats van sintetitzar el complex $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ escalfant una solució de RuCl_3 en etanol amb ciclohexadiè durant tres hores a 45°C . En base a les absorcions d'IR en fase sòlida van assignar-li una estructura dímera $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\}_2]$ i monomèrica $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{S}]$ en solvents coordinants (S = H_2O , DMSO o MeCN) en base als espectres de RMN.

¹⁴ G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, **7** (1967) 487.

¹⁵ R.A. Zelonka, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **35** (1972) C43.

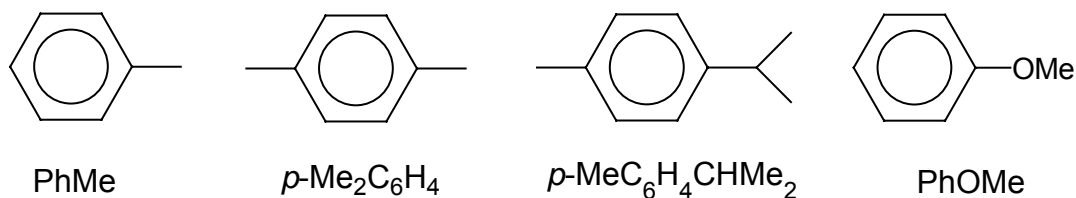


En posteriors publicacions¹⁶ es va confirmar l'estructura dinuclear i es va estudiar la seva reactivitat.

Un cop l'estructura dels complexos amb benzè va estar ben determinada es van publicar més articles que van confirmar les hipòtesis de Zelonka i Baird i que van ampliar amb l'obtenció de més complexos de ruteni(II) amb diferents lligands arè.

Així, Bennet, Robertson i Smith¹⁷ van sintetitzar productes $[\text{RuCl}_2(\text{arè})]_2$, obtenint una sèrie de compostos marrons i diamagnètics a partir de diferents arens mitjançant la mateixa reacció del RuCl_3 en solució etanòlica.

L'obtenció del complex amb l'arè coordinat es podia fer tant a partir del 1,3- com del 1,4-ciclohexadiè. Els arens coordinats al ruteni(II) que van estudiar aquests autors van ser: PhMe, $p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$ i PhOMe, els quals es representen a continuació:



Un any més tard Iwata i Ogata¹¹ van estudiar altres lligands com són el mesitilè (1,3,5-trimetilbenzè) i l'1,3,5-trifenilbenzè. El producte de partida era variable segons l'anell que es volgués obtenir, així es partia del 1,3-ciclohexadiè quan aquest era disponible comercialment i sinó es partia del compost aromàtic i es feia una reducció que formava el 1,4-ciclohexadiè segons el mètode que va desenvolupar Birch¹⁸.

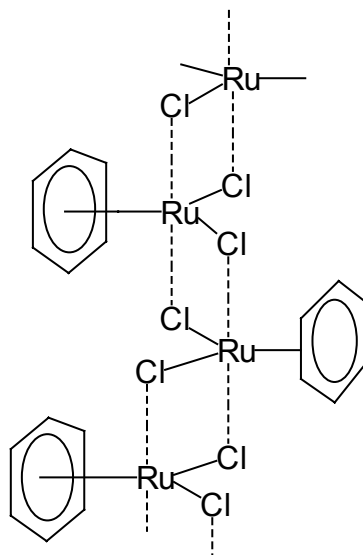
Aquests autors van obtenir compostos que analitzaven de manera diferent als de Bennet. El complex de benzè sintetitzat amb EtOH absolut tenia la fórmula

¹⁶ R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3063.

¹⁷ M.A. Bennet, G.B. Robertson, A.K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **43** (1972) C41.

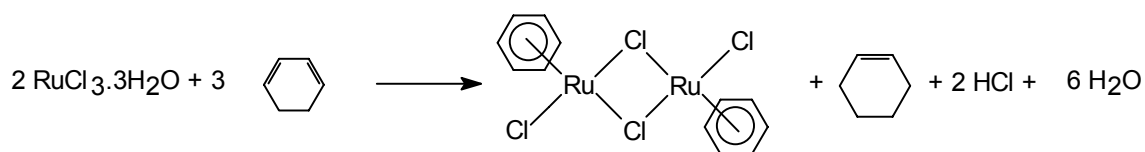
¹⁸ A.J. Birch, *J. Chem. Soc.*, (1946) 543.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n(\text{RuCl}_2)_m$ on $m/n = 0.2-0.4$, la qual cosa significava que en certes parts de la cadena polimèrica de $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$ hi mancava un lligand benzè. En el cas d'usar EtOH al 96% el valor de m podia ser zero. L'estructura postulada fou :



Durant la preparació d'aquests compostos no s'observava despreniment d'hidrogen ni la formació d'aldehids, mentre que sí que s'observava la formació de ciclohexè i àcid clorhídric.

Van arribar a la conclusió que l'hidrogen alliberat en la transformació del ciclohexadiè al benzè era parcialment usat en la formació d'àcid clorhídric i en la reducció del ciclohexadiè en ciclohexè. La reacció en EtOH al 96 % es podria representar :

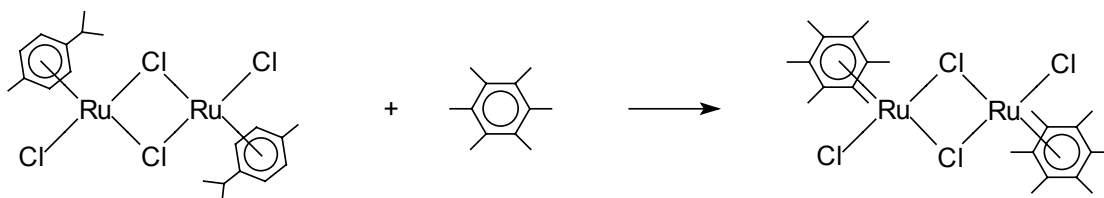


El complex amb mesitilè que es preparava a 37-40°C requeria més temps de reacció que el corresponent amb benzè, i el complex amb trifenilbenzè era encara més difícil de preparar i només s'obtenia escalfant durant varies hores a 50-60°C. Després de l'aparició d'aquest article, Bennet i Smith¹⁹ prepararen una sèrie de complexos d'arè presentant la síntesi detallada, els resultats de les anàlisis elementals i les dades espectroscòpiques. Els rendiments de les reaccions

¹⁹ M.A. Bennet, A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 233.

variaven, podent ser pràcticament quantitius per al benzè fins a només un 6% per al *p*-xilè.

En articles posteriors²⁰ es pot trobar la síntesi del dímer $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)\}_2]$ mitjançant una reacció d'intercanvi de l'arè a temperatura ambient en el complex $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)\text{Cl}_2]_2$ segons representa la reacció:



o bé a partir del compost $[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_n$ a 170° .

Aquest mètode de desplaçament de l'arè també té lloc en compostos monòmers amb lligands fosfina com $[\text{RuCl}_2(\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ ¹¹.

De tots els arens estudiats, el *p*-cimè (*p*-MeC₆H₄CHMe₂) és el més fàcil de desplaçar dels complexos amb fosfines. Fins i tot el cumè (PhCHMe₂) l'arriba a desplaçar completament després d'una irradiació UV.

Els arens amb substituents electronacceptors tal com Cl, F, CF₃ o CO₂Et no són capaços de desplaçar cap arè, ni tan sols el *p*-cimè. S'ha arribat a estudiar la labilitat dels arens complexats respecte als substituents de l'arè²¹.

També existeix la possibilitat de desplaçar alguns arens dels complexos $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$, especialment el *p*-cimè, podent-se sintetitzar complexos amb altres lligands a partir del compost amb aquest arè donat que els complexos amb *p*-cimè són fàcilment accessibles a partir de l' α -fel·landrè (5-isopropil-2-metil-1,3-ciclohexadiè). El mètode de desplaçament és una alternativa molt útil per a la preparació de complexos d'arens tal com l'hexametilbenzè, que no tenen bons resultats en la reacció a partir de RuCl₃.

Actualment el dímer $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ és disponible comercialment.

²⁰ M.A. Bennet, T.W. Matheson, G.B. Robertson, A.K. Smith, P.A. Tucker, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1014.

²¹ E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, **178** (1979) 197.

1.5.2. Complexos $\text{RuCl}_2(\text{arè})\text{PR}_3$

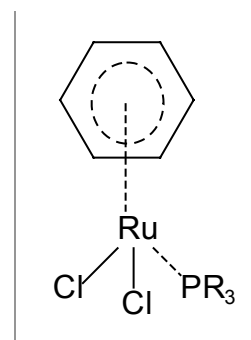
a) Complexos neutres

L'addició de gran varietat de lligands (L) tal com fosfina, fosfit, arsina, estilbina, piridina, isonitril, carbonil o dimetilsulfòxid als compostos $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ condueix al trencament del pont clor per a donar complexos mononuclears del tipus $[\text{RuCl}_2(\text{arè})\text{L}]$ amb bon rendiment.

La primera síntesi va resultar quan Winkhaus i Singer¹⁴ van fer reaccionar el complex llavors suposadament polimèric $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_x$ amb tributilfosfina obtenint un derivat cristal·lí vermell de fórmula $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PBu}_3$.

En aquest complex es va assignar un tipus d'enllaç benzè-metal·lig igual que el que es postulava per al suposat polímer $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_x$.

Més endavant Zelonka i Baird¹⁵ van preparar uns compostos de color taronja de fórmula $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{L}$, essent L un lligand tipus fosfina, fosfinit i arsina. L'estructura d'aquests complexos en solució corresponia a monòmers del tipus:



Els mateixos autors en una publicació posterior¹⁶ van presentar, també, la síntesi de complexos amb lligands difosfina ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1$ i 4).

L'estudi dels espectres de RMN en solució dels monòmers amb lligands fosfina i arsina va mostrar que aquests eren independents de la temperatura. Fins i tot per sota de -70°C no s'observaven variacions en el senyal de ^1H -RMN corresponent al C_6H_6 coordinat, la qual cosa suggereix una coordinació simètrica de l'arè.

Els complexos sintetitzats amb fosfines bidentades van donar diferents resultats: amb el lligand bis(difenilfosfino)butà es va obtenir un complex molt poc soluble, $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\}_2\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2]$, on el lligand difosfina actuava com a pont entre dues unitats " $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ ", mentre que el lligand bis(difenilfosfino)metà actuava com a lligand monodentat.

Més endavant Bennet, Robertson i Smith¹⁷ van publicar un article on recolzaven les teories de Zelonka i Baird: el complex $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{P}^n\text{Bu}_3)$ era monòmer.

Aquest article inclou l'estudi per difracció de raigs X dels complexos $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PMePh}_2$ i $\text{RuCl}_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)\text{PMePh}_2$. Les molècules són estructuralment similars al complex anteriorment estudiat $\text{Cr}(\text{arè})(\text{CO})_3$ però amb una diferència important: els anells π -arè en els compostos de ruteni no són totalment plans.

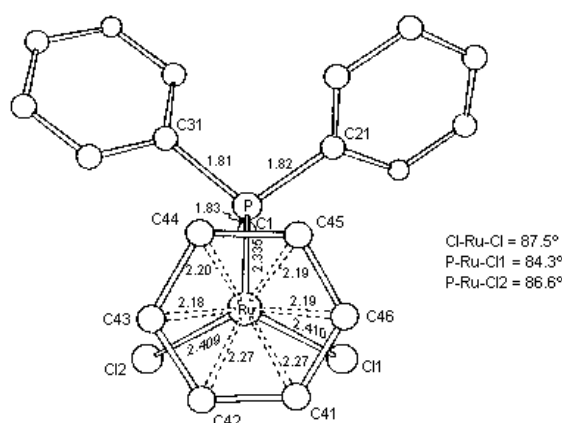


Figura I.1.1 Estructura del compost $\text{RuCl}_2\text{C}_6\text{H}_6(\text{PMePh}_2)$ vista perpendicularment al pla de l'arè

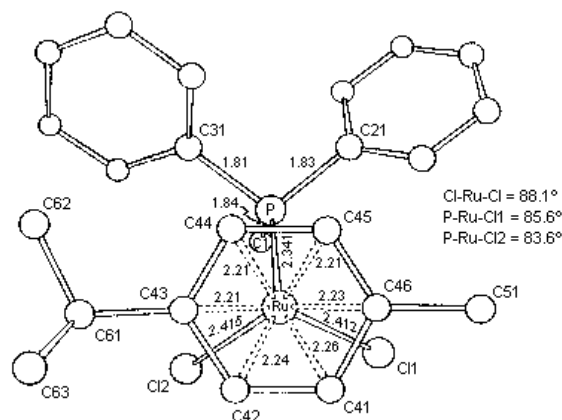


Figura I.1.2 Estructura del compost $\text{RuCl}_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)(\text{PMePh}_2)$ vista perpendicularment al pla de l'arè

L'estudi cristal·logràfic mostrava un petit grau de flexió de l'anell sobre els carbonis C_{43} i C_{46} en ambdós compostos, essent l'angle dièdric associat a aquesta distorsió de 5° pel compost de benzè (Figura I.1.1) i 2° pel compost amb p -cimè (Figura I.1.2).

Les distàncies ruteni carboni estan agrupades en dos grups: hi ha quatre enllaços curts (Ru—C₄₃ fins a Ru—C₄₆, mitjana = 2.20 Å) i dos enllaços llargs (Ru—C₄₁ i Ru—C₄₂, mitjana = 2.26 Å). Els dos enllaços llargs es troben en disposició *trans* a la fosfina, i els autors suggereixen que la asimetria és conseqüència de l'afebliment dels enllaços situats *trans* a la fosfina terciària.

Posteriorment, els mateixos autors van publicar, un ampli article on hi havia les reaccions amb altres lligands: piridina, fosfines, fosfites i arsines.¹⁹ La reacció amb un excés de fosfina produeix el desplaçament de l'arè. Aquest desplaçament s'ha convertit en una via d'entrada a la síntesi de complexos amb fosfines.

La no planaritat de l'anell arè observada en els estudis de difracció de Raigs X dels complexos [RuCl₂(C₆H₆)PMePh₂] i [RuCl₂(*p*-cimè)PMePh₂] no va poder ésser confirmada en els estudis de RMN i IR. A l'espectre RMN a -100°C no es va observar cap variació en el senyal de l'arè. L'estudi d'altres complexos com [RuCl₂(mesitilè)PBU₃] i [RuCl₂(C₆Me₆)PBU₃] va donar els mateixos resultats.

Les explicacions que es van donar van ser :

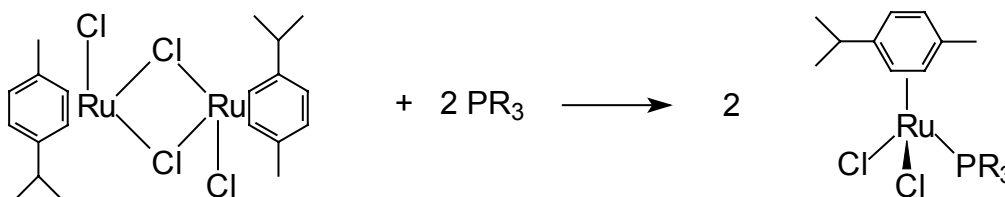
- els anells eren plans en solució i no plans en estat sòlid
- els anells no eren plans en solució però la no equivalència dels protons era massa petita per ser detectada espectroscòpicament
- l'anell girava tan de pressa que tots els protons resultaven equivalents

La preparació dels complexos [RuCl₂(arè)L] (arè = C₆H₆ i *p*-cimè) es duia a terme refluint el dímer [{RuCl₂(arè)}₂] en benzè durant 4 hores en presència d'un lligand L. Després el solvent era eliminat per evaporació al buit i el producte era recristal·litzat. El mètode era semblant per als diferents lligands: PPh₃, PⁿBu₃, Pⁿ(C₈H₁₇)₃, PMe₂Ph, PMePh₂, PEt₃, P(OMe)₃.

Actualment, aquesta síntesi es pot realitzar fent reaccionar el dímer [{RuCl₂(arè)}₂] i una fosfina a temperatura ambient i en temps curts de reacció.²²

²² S.A. Serron, S.P. Nolan, *Organometallics*, **14** (1995) 4611.

Els valors de les entalpies de la reacció:



suggereixen que les fosfines estèricament més impedides són les que s'enllacen més feblement, tot i que s'han de tenir en compte factors estèrics i electrònics.

PR ₃	Complex	ΔH
P(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃	33.4 ± 0.1
PCy ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PCy ₃	34.4 ± 0.2
PCy ₂ Ph	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PCy ₂ Ph	34.6 ± 0.2
P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	34.8 ± 0.2
P(OPh) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(OPh) ₃	35.5 ± 0.3
P ⁱ Pr ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P ⁱ Pr ₃	35.6 ± 0.2
PPh ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₃	36.3 ± 0.1
P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	36.5 ± 0.3
P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	37.6 ± 0.3
PCyPh ₂	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PCyPh ₂	38.8 ± 0.4
P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	39.0 ± 0.5
P ^t Bu ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P ^t Bu ₃	39.6 ± 0.1
PBz ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PBz ₃	40.7 ± 0.3
PEtPh ₂	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PEtPh ₂	45.2 ± 0.2
PPh ₂ Me	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ Me	45.6 ± 0.3
P(OMe) ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)P(OMe) ₃	45.9 ± 0.4
PEt ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PEt ₃	51.3 ± 0.3
PPhMe ₂	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPhMe ₂	52.5 ± 0.3
PMe ₃	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PMe ₃	55.3 ± 0.2

Un dels problemes que sovint s'ha associat a la reactivitat dels complexos $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ és la baixa solubilitat del dímer, especialment el que conté benzè, en solvents no coordinants.

Aquest problema es podia superar duent a terme les reaccions a temperatura ambient en un bany d'ultrasons. En el cas concret de les amines alifàtiques i aromàtiques, reaccionen en solvents no polars en ultrasons.²³ Els productes així obtinguts eren els anàlegs als obtinguts amb fosfines: $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{NR}_3)]$, essent aquesta reacció vàlida per a complexos amb altres arens.

²³ R.S. Bates, M.J. Begley, A.H. Wright, *Polyhedron*, **9** (1990) 1113.

b) Complexos catiónics

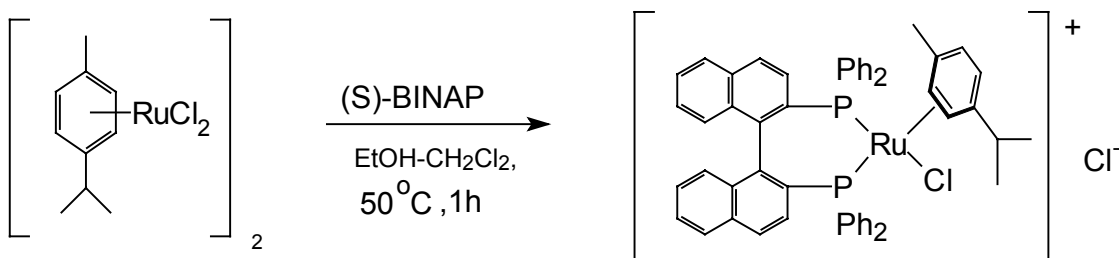
Els complexos catiónics $[\text{RuCl}(\text{arè})\text{L}]^+$ s'obtenen a partir dels complexos neutres $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ o bé $[\text{RuCl}_2(\text{arè})\text{L}]$ en presència de sals que facilitin l'extracció d'un ió Cl^- (com NaBF_4 o AgBF_4) en medis polars. De vegades n'hi ha prou amb un medi alcohòlic i un lligand bidentat per formar-los.

Un exemple de la formació de complexos catiónics a partir de lligands bidentats es troba en la reacció del complex 1,5-ciclooctadiè : $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ amb la 2-difenilfosfinopiridina (PPh_2py) en benzè. En una primera etapa s'obté el complex neutre $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PPh}_2\text{py})]$ on el lligand fosfina actua com a monodentat²⁴.

Tractant el complex neutre amb AgClO_4 o AgPF_6 es produeix la quelació d'aquest lligand al rodi per donar el complex catiónic $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{X}$ (on $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-).

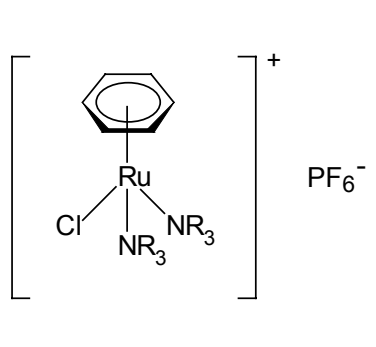
A la literatura es troba citada la formació d'un compost catiónic de ruteni semblant amb el lligand quelat BINAP (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil).²⁵ La síntesi està descrita a partir de la reacció del dímer $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arè})\}_2]$ amb un excés de (S)-BINAP (proporció 1:2) en una mescla de diclorometà i etanol.

Un esquema de la reacció és :



²⁴ C.G. Arena, E. Rotondo, F. Faraone, *Organometallics*, **10** (1991) 3877.

²⁵ K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3064.



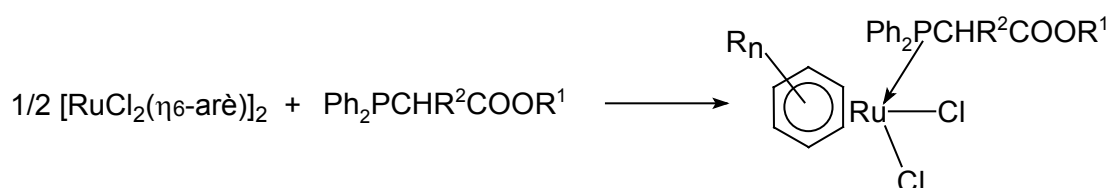
La reacció dels dímers $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ amb excés d'amines i amb temps de reacció llargs condueix a l'obtenció d'un compost catiònic amb dos lligands amina, resultat de la substitució de l'halur.

Aquesta substitució només és observada amb amines aromàtiques, i no amb amines alifàtiques secundàries o terciàries.

terciàries.

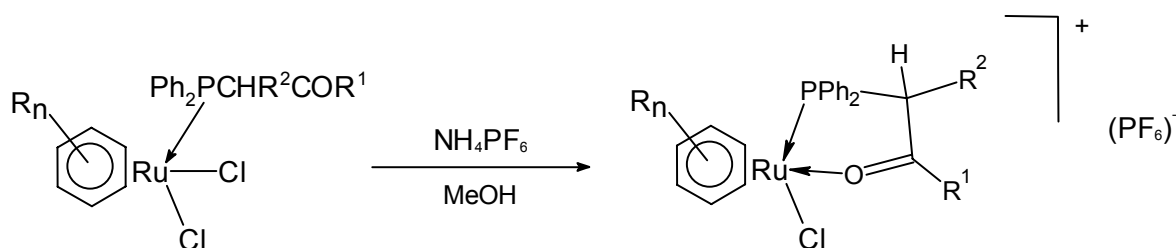
Això contrasta amb les reaccions dels mateixos substrats amb fosfines monodentades, en les que no es forma el complex catiònic.

Les β -cetofosfines també han estat usades com a lligands en els compostos de ruteni.^{26,27}



Per reacció d'aquest compost, on la fosfina actua com a lligand monodentat, amb NH_4PF_6 en metanol s'obté un complex on la fosfina actua com a lligand quelant mitjançant la coordinació de l'oxigen del grup cetònic al centre metàl·lic.

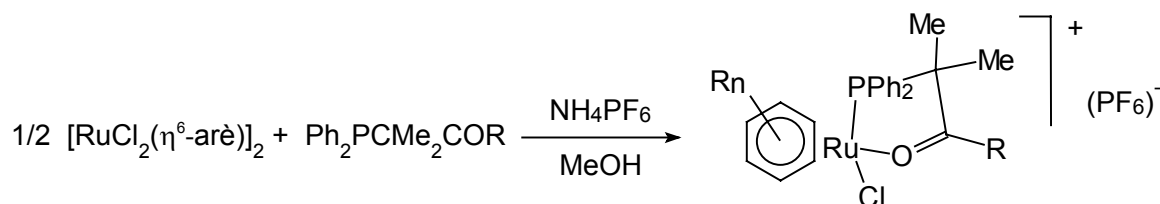
Un dels enllaços Ru-Cl es trenca, doncs, per donar lloc a un complex catiònic.



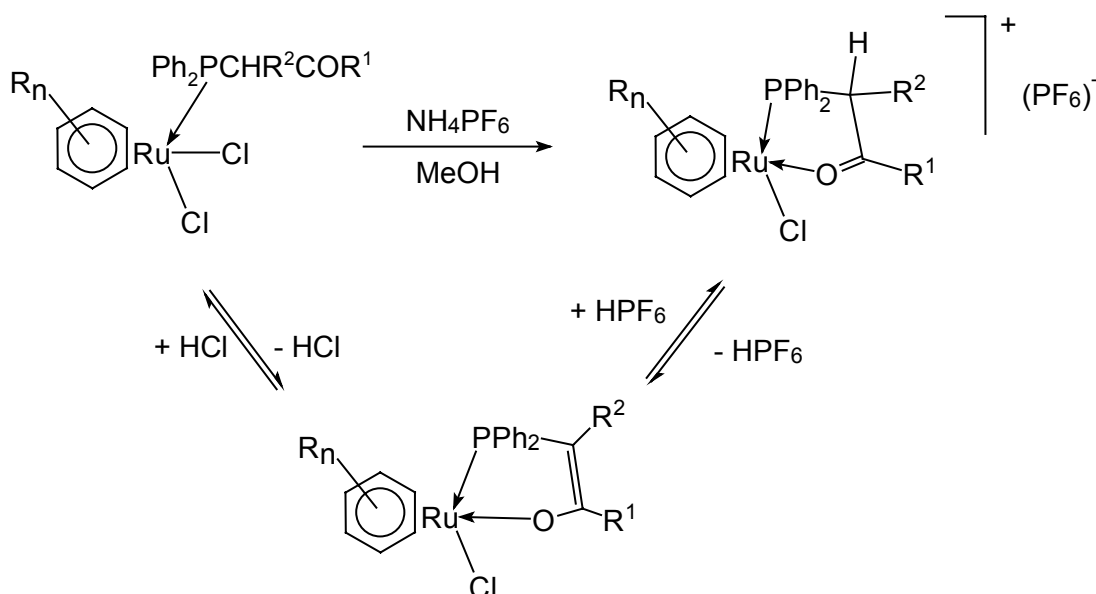
²⁶ B. Demerseman, B. Guilbert, C. Renouard, M. Gonzalez, P.H. Dixneuf, D. Masi, C. Mealli, *Organometallics*, **12** (1993) 3906.

²⁷ B. Demerseman, R. Le Lagadec, B. Guilbert, C. Renouard, P. Crochet, P.H. Dixneuf, *Organometallics*, **13** (1994) 2269.

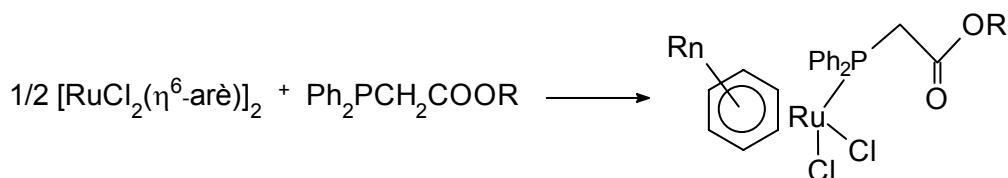
Aquests compostos també es poden sintetitzar per reacció directa del dímer amb la fosfina en presència de NH_4PF_6 .



A partir de l'eliminació d'una molècula d' HCl del compost neutre amb la fosfina monodentada s'obté un complex també neutre amb un lligand fosfinoenolato. Per protonació d'aquest nou complex amb HPF_6 o HBF_4 s'obté el derivat catiònic amb el lligand quelant :²⁶



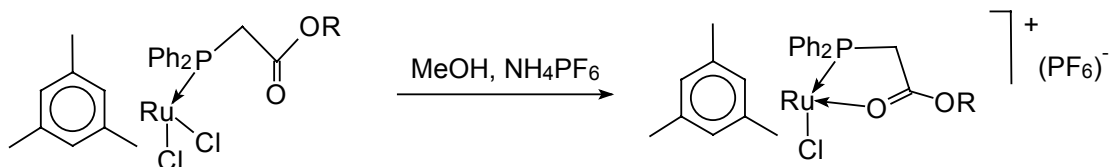
Els lligands difenilfosfinoacetats d'alquil ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOR}$) reaccionen amb el complex dímer de ruteni $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ formant un compost on el lligand fosfinoacetato actua com a monodentat.



arè = benzè, *p*-cimè, mesitilè, hexametilbenzè

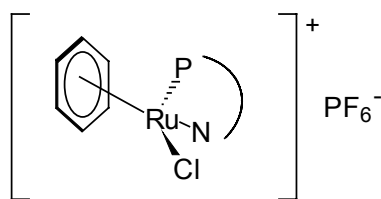
R = Me, Bu

El complex catiónic derivat del trencament d'un dels enllaços Ru-Cl i la coordinació intramolecular de l'oxigen al metall només té lloc quan l'arè és mesitilè o hexametilbenzè.²⁸



Finalment, mentre es preparava aquest treball s'ha publicat la preparació del complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PPh}_2\text{py}]$ i del seu derivat catiónic $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PPh}_2\text{py}]\text{PF}_6$.²⁹

En el primer cas el lligand PPh_2py és monodentat, i després d'afegir estequiomètricament AgPF_6 a temperatura ambient, precipita AgCl i s'obté el complex catiónic.



És justament la preparació de complexos amb lligands arè i $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_x\text{py}$ ($x = 0,1$) un dels objectius d'aquest capítol.

Aquests complexos presenten una geometria pseudotetraèdrica que diferents autors anomenen en anglès de "half sandwich" (mig sandvitx) o "three legged piano stool" (tamboret de piano amb tres potes).

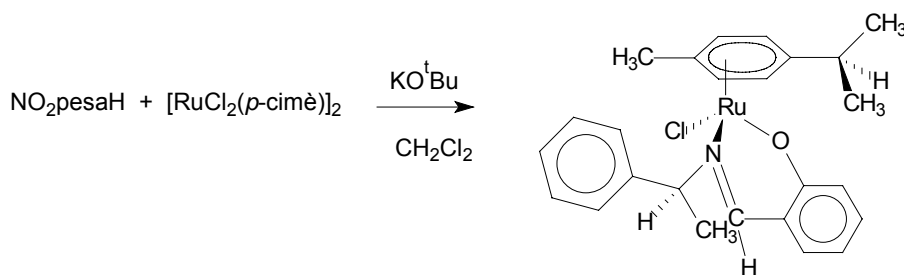
El centre metàl·lic esdevé un centre estereogènic quan els seus quatre grups coordinants són diferents. Això els fa molt interessants per estudiar l'estereoquímica al centre metàl·lic i la seva influència en processos de catàlisi asimètrica.

Brunner *et al.*³⁰ afegeixen als lligands quirals N-O potencialment quelants el dímer $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$ en medi KO^tBu per sintetitzar complexos similars als anteriors però amb dos centres estereogènics i, per tant, obtenir mesclades dels dos diastereoisòmers. D'aquesta manera les proporcions poden ser avaluades per $^1\text{H-RMN}$.

²⁸ B. Demerseman, C. Renouard, R. Le Lagadec, M. González, P. Crochet, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **471** (1994) 229.

²⁹ D. Drommi, C.G. Arena, F. Nicolò, G. Bruno, F. Faraone, *J. Organomet. Chem.*, **485** (1995) 115.

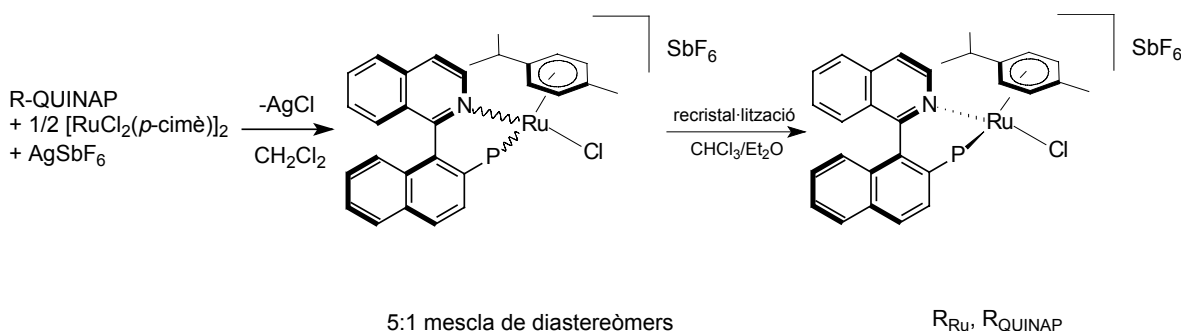
³⁰ H. Brunner, B. Nuber, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9** (1998) 3223.



Amb aquests complexos investiguen la influència del lligand quelant en l'activitat i l'enantioselectivitat dels halurs de Ru(II)-arè en la isomerització catalítica del doble enllaç.

Un altre exemple de complex quiral amb ruteni que ens ha cridat l'atenció per ser una combinació entre el complex citat anteriorment amb *p*-cimè i (S)-BINAP i els complexos amb la quiralitat sobre el centre metàl·lic són els sintetitzats per Faller i Grimmond.³¹

Aquests autors fan reaccionar el dímer $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ amb (R)-QUINAP ((R)-1-(2-difenilfosfino-1-naftil)isoquinolina) amb AgSbF_6 en medi CH_2Cl_2 . Obtenen una mescla dels diastereoisòmers però es cristal·litza únicament el $\text{R}_{\text{Ru}}, \text{R}_{\text{QUINAP}}$ en $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$



Val a dir que molts altres complexos organometàl·lics amb aquesta estructura pseudotetraèdrica i amb centre metàl·lic estereogènic han estat sintetitzats i usats en diverses reaccions catalítiques enantioselectives.³²

Per tal d'assegurar l'estabilitat configuracional del catalitzador, d'estudiar el paper de la quiralitat al centre metàl·lic o bé mantenir l'enllaç entre el metall i determinats

³¹ J.W. Faller, B.J. Grimmond, *Organometallics*, **20** (2001) 2454.

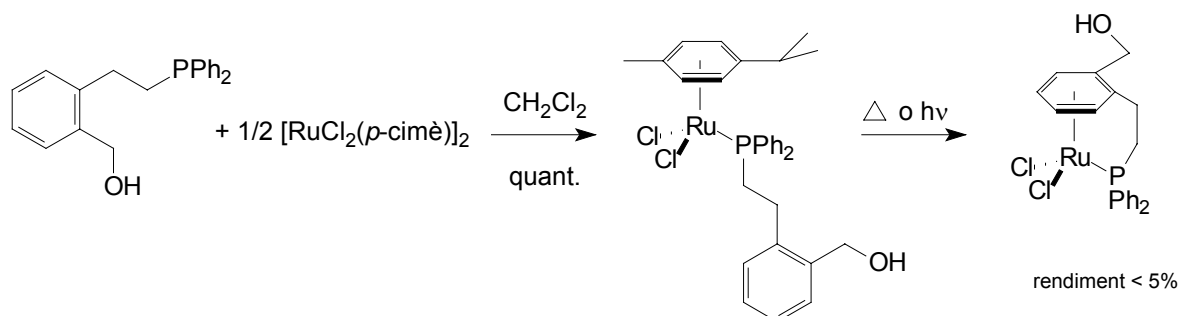
³² V. Ritkeng, P. Bertani, M. Pfeffer, C. Sirlin, J. Hirschinger, *Inorg. Chem.*, **240** (2001) 5117.

àtoms de difícil coordinació (com l'enllaç metall-alcohol) s'ha assajat la síntesi de complexos que incorporen arens funcionalitzats amb molècules coordinants.

A aquests complexos que contenen un lligand arè que alhora conté una molècula que es coordina amb el metall se'ls ha anomenat també complexos amb geometria forçada.

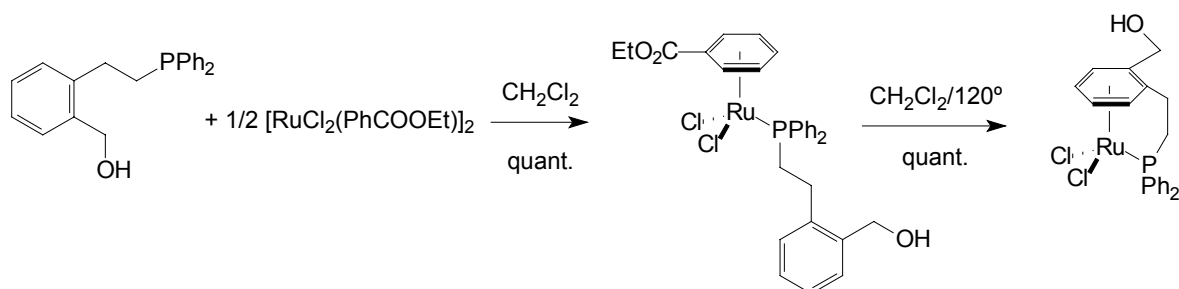
Malgrat que els η^6 -arens són isoelectrònics amb els η^5 -Cp i la síntesi dels primers sembla ser més senzilla, els complexos de geometria forçada amb lligand η^6 -arè no han estat massa estudiats.

Therrien *et al.*³³ intenten sintetitzar aquests complexos partint del compost amb *p*-cimè, pensant que, com hem vist a la pàgina 17 de l'apartat 1.5.1, el *p*-cimè és l'arè més fàcilment desplaçable de tots els estudiats.



Els intents de desplaçament del *p*-cimè tèrmicament o fotoquímicament amb un bon rendiment resulten infructuosos, atès que només s'obtenien traces del producte desitjat.

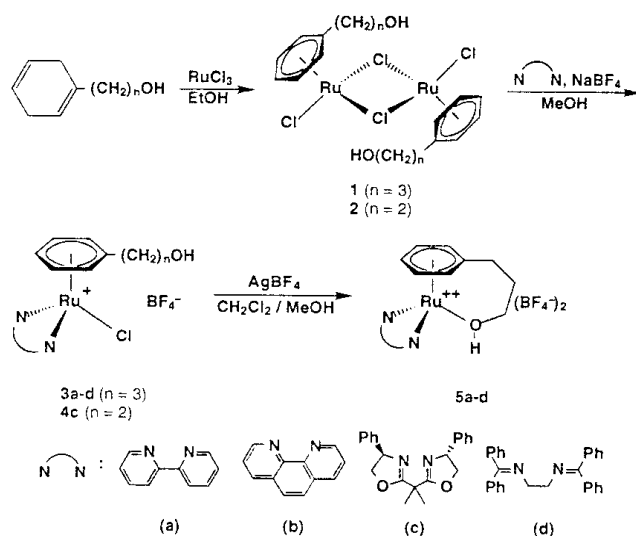
En canvi, quan proven de desplaçar PhCOOEt, en el qual l'arè és pobre en electrons, aconseguixen el complex de geometria forçada:



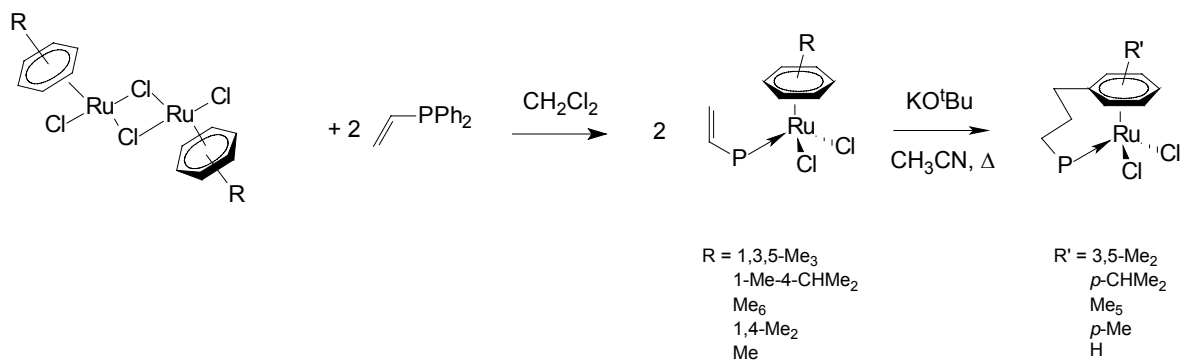
També trobem exemples amb lligands N-N i que, com dèiem, estableixen l'enllaç M-O, però se sintetitzen partint del dímer amb l'arè funcionalitzat i forçant

³³ B. Therrien, T.R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, **17** (1998) 330.

posteriorment a la coordinació per eliminació del clorur (en lloc del desplaçament de l'arè que acabem de veure).³⁴



Amb l'objectiu d'afegir una funcionalització a l'arè que el fixi al metall de manera que en els processos catalítics no es perdi l'anell, Ghebreyessus i Nelson³⁵ sintetitzen un complex amb difenilvinilfosfina (DPVP) que posteriorment es lligarà a l'arè.



³⁴ T. Ohnishi, Y. Miyaki, H. Asano, H. Kurosawa, *Chem. Lett.*, (1999) 809.

³⁵ K.Y. Ghebreyessus, J.H. Nelson, *Organometallics*, **19** (2000) 3387.

1.6. Catàlisi

Un dels aspectes més interessants de la recerca en Química Organometàlica dels últims 30 anys ha estat el desenvolupament dels complexos amb metalls de transició com a catalitzadors de reaccions orgàniques.

Aquests complexos, si són solubles en el medi de reacció, són anomenats catalitzadors homogenis, mentre que els més tradicionals, i insolubles, són els catalitzadors heterogenis.

Els catalitzadors homogenis tenen múltiples avantatges sobre els heterogenis: tenen estequiometries ben definides i es poden sintetitzar mitjançant mètodes totalment reproduïbles, poden ser "dissenyats" per optimitzar la selectivitat i poden donar grans resultats en condicions suaus de reacció.

És important el fet que els catalitzadors homogenis romanguin homogenis al llarg de tota la reacció i que els intermedis no siguin tan inestables com per descompondre irreversiblement.

Les reaccions catalítiques homogènies es poden descriure com a cicles de reaccions estequiomètriques en les que poden intervenir gran varietat d'espècies. Aquests intermedis organometàlics són normalment molt reactius, i solen contenir lligands estabilitzadors.

La funció primària d'aquests lligands és unir-se al metall fortament per tal que hi pugui haver canvis en l'estat d'oxidació, en l'estereoquímica i en el nombre de coordinació durant el cicle catalític sense que descompongui.

Un altre paper que juguen aquests lligands és el de modificar el curs de la reacció mitjançant interaccions de tipus estèric amb els reactius entrants. També poden donar efectes electrònics, per exemple estabilitzant un estat d'oxidació en particular, i estabilitzant o labilitzant altres lligands.

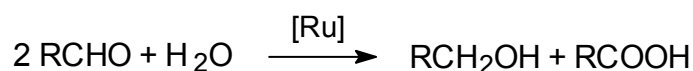
Els lligands usats més freqüentment en catàlisi homogènia han estat les fosfines terciàries, especialment la trifenilfosfina (present en molts catalitzadors d'hidrogenació).³⁶

La família de compostos emprats en aquest capítol s'han usat majoritàriament per a reaccions d'hidrogenació catalítica de diferents substrats. Tot seguit repassem aquests substrats i llurs reaccions de síntesi catalítica.

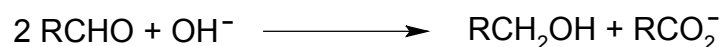
³⁶ P.M. Maitlis, *Chem.Soc.Rev.*, **10** (1981) 1.

1.6.1. Aldehids

Els aldehids són convertits en els corresponents alcohols i àcids carboxílics en aigua sota condicions essencialment neutres, en presència, entre d'altres, del catalitzador $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$.



La reacció recorda la coneguda reacció de Cannizzaro:



en la qual els aldehids són transformats en alcohols i sals d'àcids carboxílics en medi bàsic aquós.³⁷

La reacció de Cannizzaro no té lloc en absència de base o amb aldehids amb un hidrogen α enllaçat al grup $-\text{CHO}$ donat que la condensació aldòlica és molt més ràpida.

En canvi les reaccions catalitzades amb metalls donen ràpidament etanol i àcid acètic a partir de l'acetaldehid.³⁸

1.6.2. Carbamats de vinil i esters d'enol

Mitjançant l'activació dels alquins terminals amb catalitzadors de ruteni, en presència de CO_2 i una gran varietat d'amines secundàries es poden formar carbamats de vinil en un sol pas.³⁹

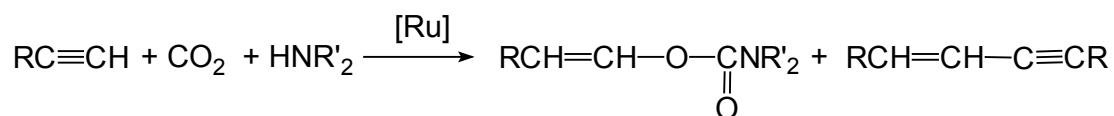
La incorporació catalítica de CO_2 a compostos orgànics ha estat un objectiu molt atractiu per tal de produir substrats funcionalitzats a partir de reactius estables i fàcilment accessibles.

Inicialment s'havia provat com a catalitzador el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, però alguns compostos mononuclears de ruteni tal com RuCl_3 , $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PMe}_3]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PMe}_3]$ semblen ser millors catalitzadors. La reacció es pot esquematitzar :



³⁷ T.A. Geissman, *Org. Reactions*, **2** (1944) 94.

³⁸ J. Cook, J.E. Hamlin, A. Nutton, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 144.

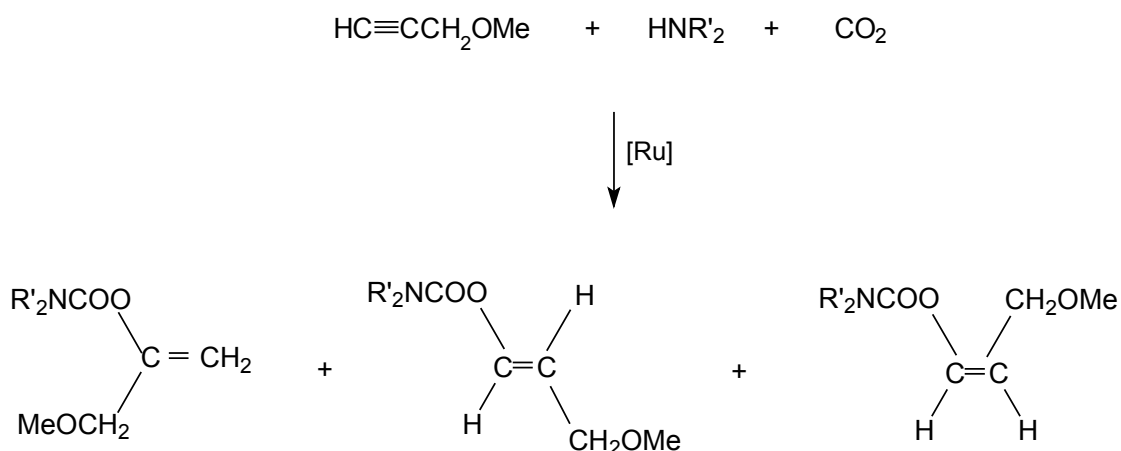
³⁹ R. Mahé, P.H. Dixneuf, S. Lécolier, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 6333.



R = Ph, nBu

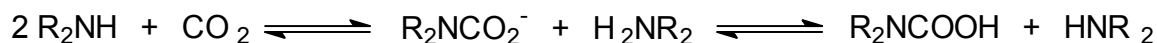
NR₂' = NEt₂, NMe₂, , 


També s'obtenen bons resultats amb el catalitzador [RuCl₂(*p*-cimè)(PMe₂Ph)] en la següent reacció:⁴⁰



Sempre es requereixen 2 equivalents d'amina per a cada un d'alquí per tal d'aconseguir millors rendiments del carbamat de vinil. La reacció consisteix en la formació *in situ* de carbamat d'amoni, el qual estarà en equilibri amb la forma àcida.⁴¹

Aquesta és la que s'afegirà a un alquí activat per coordinació al metall.



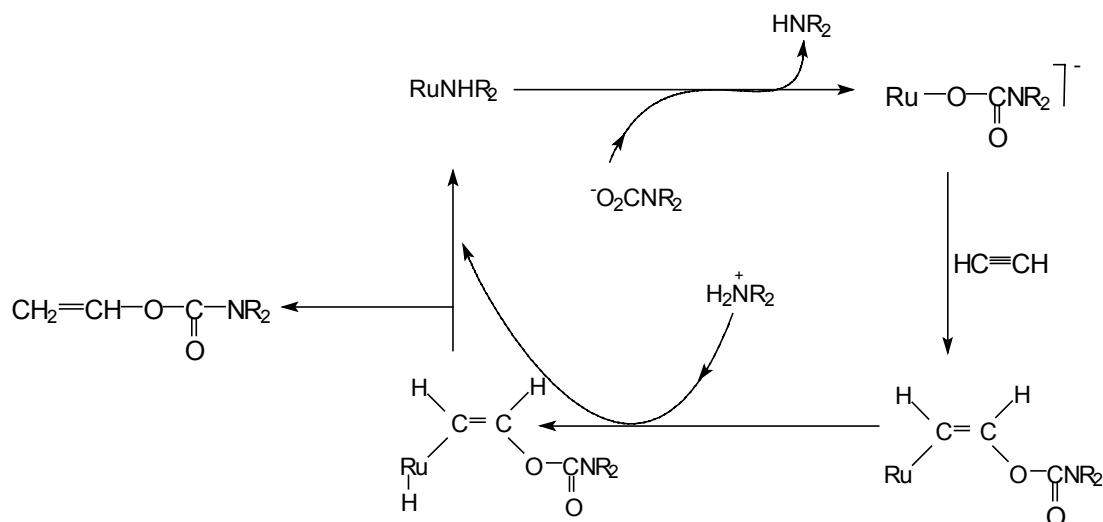
En un experiment realitzat amb morfolina () s'observa que la conversió de l'amina és sempre molt més alta que el rendiment del corresponent carbamat de vinil. Això indica que l'amina està parcialment involucrada en la reacció, formant part d'aquest equilibri.

⁴⁰ C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 2005.

⁴¹ Y. Sasaki, P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 790.

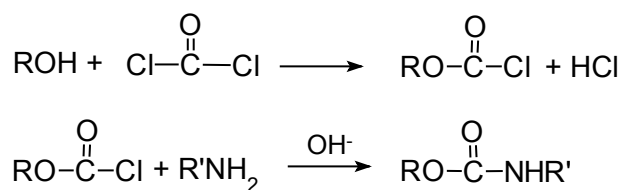
La formació de carbamats de vinil no té lloc amb acetilens disubstituïts tal com difenilacetilè ni tan sols sota condicions dràstiques. Igualment depèn del tipus d'amina usada: aquests no es formen amb amines primàries.

A la bibliografia es proposa el següent mecanisme:



Aquest mecanisme presenta importants avantatges sobre la clàssica ruta en diverses passes de síntesi a partir de fosgen, en la qual s'ha de sintetitzar el cloroformiat de vinil, per formar posteriorment el carbamat.

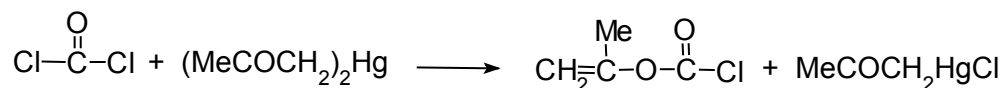
L'esquema general d'aquestes etapes és el següent :⁴²



En el cas concret dels carbamats de vinil s'ha de sintetitzar prèviament el diacetoni de mercuri, que en reaccionar amb el fosgen formarà el cloroformiat de vinil.⁴³

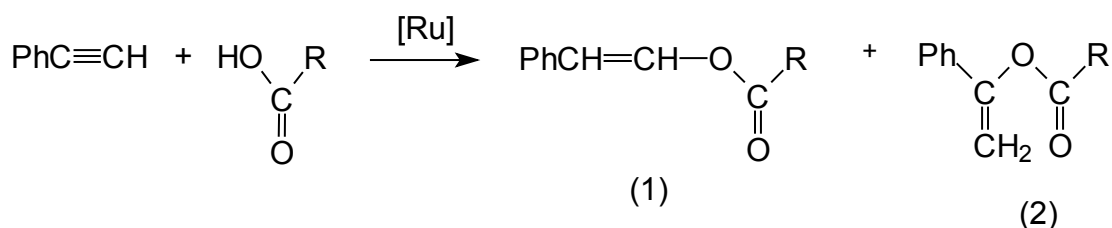
⁴² a) T. W. G. Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley & Sons, (1990). b) R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th Edition, Prentice Hall International, Inc., (1992).

⁴³ R. A. Olofson, B. A. Bauman, D. J. Wancowicz, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 752.



Una variació de l'anterior reacció de catàlisi va ser l'addició d'àcids carboxílics a alquins per a formar esters d'enol.

Els mateixos catalitzadors de Ru (RuCl_3 i $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PMe}_3]$) van mostrar ser actius en la reacció:



Quan s'usa com a catalitzador el RuCl_3 s'obté el compost (1), mentre que quan el catalitzador usat és el $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PMe}_3]$ s'obté com a producte majoritari el compost (2).

Si a més a més s'afegeix una fosfina (PMe_3 , $\text{P}(\text{nBu})_3$, PCy_3) s'observa la formació de l'alquí $\text{PhCH}=\text{CHC}\equiv\text{CPh}$ (isòmers E + Z) acompanyada d'una disminució en el rendiment dels esters d'enol.⁴⁴

Malgrat això, per a l'addició en l'acetilè, els millors resultats obtinguts fins ara són amb el catalitzador $[\text{RuCl}_2(\text{NBD})]_n$ (NBD = norbornadiè).⁴⁵

1.6.3. β -oxoalquilesters

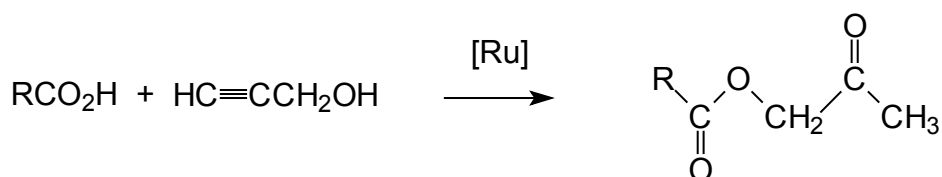
Aquests compostos han resultat ser uns intermediaris útils per a accedir als derivats heterocíclics tal com furanones o imidazoles, degut a la reactivitat del grup oxoalquil carbonil, i per a la síntesi de pèptids.

Els esters de β -oxopropil són preparats normalment per substitució nucleofílica dels halurs de β -oxoalquil per carboxilats en presència d'una base, o per reacció d'hidroxiopropanona amb halur d'acil.

⁴⁴ C. Ruppin, P.H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 6323.

⁴⁵ C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *J. Mol. Catal.*, **44** (1988) 175.

Aquestes molècules es poden preparar per reacció directa dels àcids carboxílics i els alcohols de propargil en presència de catalitzadors de Ru:



Els catalitzadors usats han estat del tipus $[\text{RuCl}_2(\text{arè})(\text{PR}_3)]$ que contenen fosfines força bàsiques (PPh_3 , PMe_3).⁴⁶

1.6.4. Hidrogenació de cetones

La facilitat dels complexos de Ru del tipus $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ per deshidrogenar alcohols traspasant aquests hidrògens a una cetona o a una cetona β -insaturada, els ha fet útils com a catalitzadors en la hidrogenació per transferència.⁴⁷



La presència de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ i KOH i la pressió d'hidrogen milloren molt la conversió, i s'ha demostrat que, tot i que el dissolvent que dona millors resultats és el 2-propanol, el mecanisme de la hidrogenació és més complex que una simple transferència de protó.⁴⁸

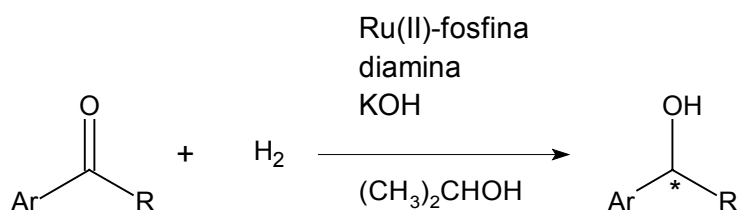
La hidrogenació asimètrica de cetones funcionalitzades es duu a terme amb els catalitzadors de complexos de Ru(II)-BINAP (complexos formats *in situ* mitjançant una reacció entre el compost dimèric $[\{\text{RuCl}_2(\text{arè})\}_2]$ i un excés del lligand (S)-BINAP = 2,2'-bis(difenilfosfino)1,1'-binaftil). En presència de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ i KOH

⁴⁶ D. Devanne, C. Ruppin, P.H. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 925.

⁴⁷ R.L. Chowdhury, J.E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1063.

⁴⁸ T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 2675.

es tornen específics per a la hidrogenació del grup carbonil, evitant així la hidrogenació dels grups olefínics.⁴⁹

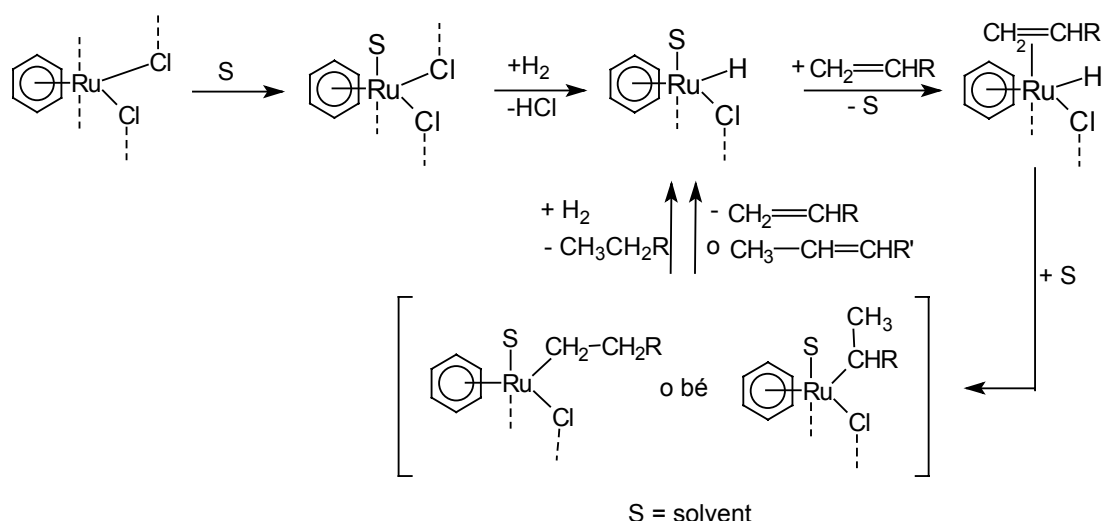


1.6.5. Hidrogenació d'olefines

Un catalitzador molt conegut per a la hidrogenació d'olefines és el $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. El ruteni(II) enllaçat a un lligand π -benzè en lloc de les tres trifenilfosfines ($[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$) té un comportament catalític molt semblant. L'activitat catalítica depèn del solvent emprat.

S'ha observat que l'addició de base augmenta la reacció d'hidrogenació, però si se n'afegeix un excés disminueix la seva activitat.

Degut a la semblança entre els resultats usant un catalitzador o l'altre es proposà un mecanisme similar, el qual es pot esquematitzar :



⁴⁹ T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 10417.

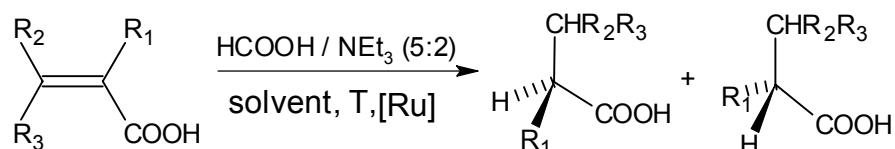
D'acord amb aquest esquema, es pot explicar el fet que la presència de base augmenta l'activitat de la hidrogenació, donat que aquesta actua com a acceptor d'àcid.⁵⁰

Per altra banda, i de la mateixa manera que la trifenilfosfina en el complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, el lligand π -arè també sembla jugar un paper molt important en proporcionar una zona de fluctuació de la càrrega del centre metàl·lic.¹¹

Els catalitzadors de ruteni que tenen com a lligand la difosfina quiral BINAP també donen reaccions d'hidrogenació d'olefines, incloent-hi els àcids carboxílics insaturats. Aquestes reaccions de catàlisi requereixen normalment pressions d'hidrogen elevades.

Recentment s'ha assajat, però, la hidrogenació per transferència usant un azeòtrop format per àcid fòrmic (HCOOH) i trietilamina (NEt_3) com a donador d'hidrogen.

La reacció catalítica es produeix en un reflux, evitant així qualsevol instal·lació de pressió d'hidrogen. Les condicions de reacció són tan suaus que, per exemple, la hidrogenació asimètrica té lloc a 70°C i sense necessitat d'un equipament especial que proporcioni pressió d'hidrogen.^{51, 52 i 53.}



⁵⁰ I. Ogata, R. Iwata, Y. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1970) 3011.

⁵¹ A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 2521.

⁵² J.M. Brown, H. Brunner, W. Leitner, M. Rose, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2** (1991) 331.

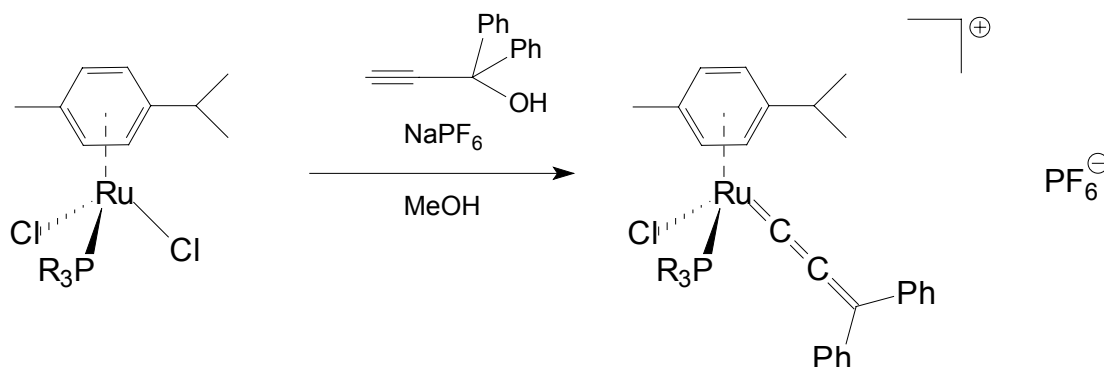
⁵³ a) M. Saburi, M. Ohnuki, M. Ogasawara, T. Takahashi, Y. Uchida, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1992) 5783. b) S. Hashiguchi, A. Fujii, A. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 7562. c) K. Wagner, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **9** (1970) 50. d) W. Leitner, J.M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 152.

1.6.6. Altres reaccions catalítiques

En la polimerització d'olefines per metàtesi, un dels catalitzadors més emprats és el complex carbè de ruteni desenvolupat per Grubbs *et al.* ($[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$).⁵⁴ Malgrat que aquests complexos i els seus derivats han tingut molt d'èxit, es continuen cercant catalitzadors alternatius que puguin tenir comportaments comparables.⁵⁵

El complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PR}_3]$ ($\text{R} = \text{Cy}, i\text{Pr}, \text{Ph}$) ha estat assajat com a catalitzador en aquestes reaccions de metàtesi d'olefines. S'han utilitzat diversos substrats com per exemple el norbornè⁵⁶, el ciclooctè⁵⁷, el dicitopentadiè⁵⁸ i altres diens⁵⁹.

Si es fa reaccionar aquest complex amb alcohols popargílics s'obtenen compostos catiònic alenilidènics com el de la figura amb el qual s'ha assajat nombroses reaccions de metàtesi.⁶⁰



En aquest apartat d'altres reaccions catalítiques voldríem destacar les temptatives d'immobilitzar el catalitzador sobre suports sòlids per facilitar la recuperació del catalitzador i fer les reaccions més atractives per a aplicacions industrials. Un exemple és el complex de Ru(II) i *p*-cimè ancorat a una resina polimèrica que

⁵⁴ S.T. Nguyen, L.K. Jonhson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 3974.

⁵⁵ A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 3012.

⁵⁶ A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 123.

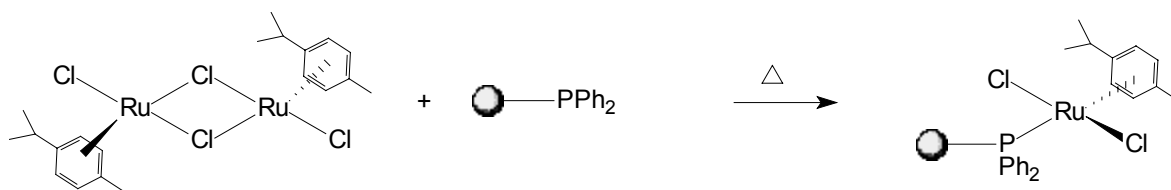
⁵⁷ A.W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A.F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1127.

⁵⁸ A. Hafner, A. Mühlebach, P.A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* (1997) 109.

⁵⁹ A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.*, (1999) 95.

⁶⁰ A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, (1998) 1315.

conté trifenilfosfina.⁶¹ Aquest s'obté per reacció del dímer $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ amb la resina funcionalitzada:



S'ha assajat com a catalitzador en la síntesi de formiat d'enol i la ciclopropanació d'olefines obtenint-se resultats comparables als del catalitzador anàleg no ancorat $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_3)]$, amb l'avantatge que pot ser reutilitzat nombroses vegades.

⁶¹ N.E. Leadbeater, K.A. Scott, L.J. Scott, *J. Org. Chem.*, **65** (2000) 3231.

2. OBJECTIUS

El nostre grup d'investigació està desenvolupant una línia de recerca dedicada a la síntesi i estudi de complexos organometàl·lics amb lligands bidentats i polidentats que puguin tenir una activitat catalítica.

En aquest capítol ens vam posar com a fita l'estudi de complexos arens de ruteni(II) amb lligands potencialment bidentats centrant-nos en dos aspectes: la preparació i identificació de nous complexos i l'estudi de les propietats catalítiques dels mateixos. Concretament, l'objectiu d'aquest capítol és la síntesi i l'estudi dels compostos de ruteni $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\text{L}]$ on L és un lligand fosfina.

Les fosfines triades han estat les que puguin actuar com a lligands pont o bidentats. Aquestes fosfines són la PPh_2H , les piridilfosfines $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_x\text{py}$ (on $x = 0, 1$) i les fosfines acetilèniques $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (on $\text{R} = \text{Ph}, \textit{t}\text{Bu}, \textit{p}\text{-Tol}$ i PPh_2).

A més, ens vam proposar sintetitzar i caracteritzar complexos catiònics del tipus $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})\text{L}]\text{BF}_4$ on el lligand fosfina actuï com a lligand bidentat.

Donat que els compostos de ruteni(II) amb lligands arè i fosfina han mostrat prèviament una bona activitat en catàlisi homogènia, també hem volgut estudiar la resposta dels nous compostos en aquest camp.

Centrant-nos en la hidrogenació catalítica volem posar de manifest l'activitat d'aquests complexos davant de la hidrogenació catalítica de substrats no saturats amb pressió d'hidrogen.

Finalment hem volgut provar l'activitat catalítica d'algun dels nous complexos en la hidrogenació catalítica usant àcid fòrmic com a font alternativa d'hidrogen. D'aquesta manera podríem deixar una porta oberta cap a la optimització d'aquesta hidrogenació en un estudi més ampli.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Síntesi del producte de partida $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ (**1**)

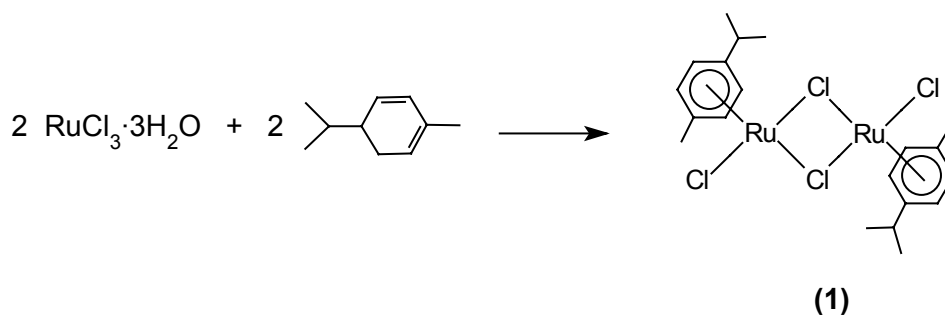
Mètode i propietats físiques

El compost dimèric (**1**) s'ha preparat mitjançant el mètode descrit a la literatura.⁶² Aquest consisteix en un reflux durant 4 hores de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i α -fel·landrè (5-isopropil-2-metil-1,3-ciclohexadiè) en etanol.

Passat aquest temps, la solució resultant es deixa refredar lentament a temperatura ambient i es forma un sòlid cristal·lí de color marró amb un rendiment del 78 %.

El compost (**1**) és molt soluble en solvents com alcohols, tetrahidrofuran i clorur de metilè. És insoluble en solvents com l'hexà.

El complex dímer (**1**) és estable a l'aire en estat sòlid i en solució



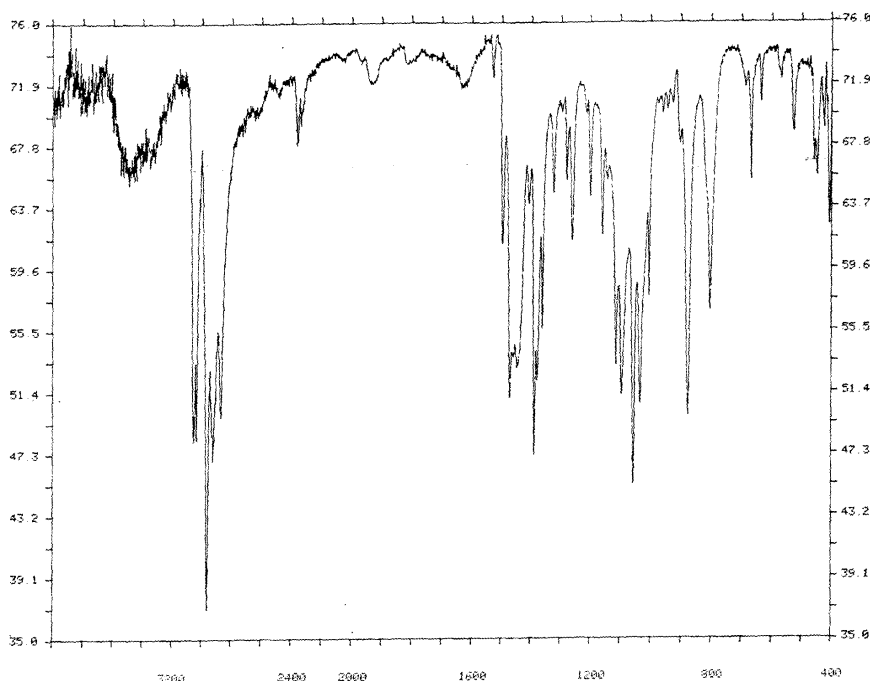
⁶² M.A. Bennett, T.N Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, **21** (1982) 74.

Dades espectroscòpiques

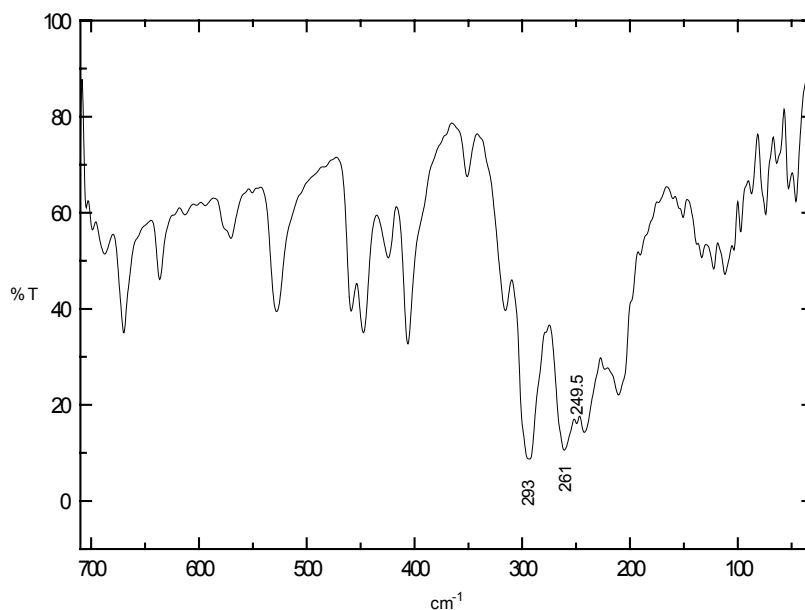
Malgrat que les dades del compost (**1**) es poden trobar a la literatura, nosaltres hem enregistrat els espectres d'IR i RMN de ^1H i ^{13}C , i hem analitzat les proporcions de C i H per tal de comprovar la seva puresa

Espectroscòpia d'Infraroig

A l'espectre enregistrat entre les freqüències de 4000 i 400 cm^{-1} destaquem una banda a 3053 cm^{-1} deguda a les vibracions de tensió dels enllaços C-H aromàtics. Entre 3000 i 2800 cm^{-1} apareixen les vibracions de tensió dels enllaços C-H alifàtics.



A l'espectre de baixa freqüència enregistrat entre 710 i 30 cm^{-1} s'observen les absorcions a 293 i 261 cm^{-1} que s'assignen a les vibracions de tensió dels enllaços Ru-Cl terminal i pont, respectivament. A la literatura es descriu un petit senyal en forma d'esquena que s'atribueix a l'altra vibració de tensió de l'enllaç pont Ru-Cl.¹⁹ Nosaltres ho podríem assignar a l'absorció propera a 249.5 cm^{-1} .

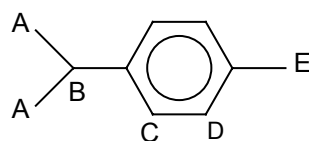


Ressonància Magnètica Nuclear

Els espectres s'han mesurat en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

- ^1H -RMN

A l'espectre de protó s'hi poden observar els senyals deguts al lligand *p*-cimè.

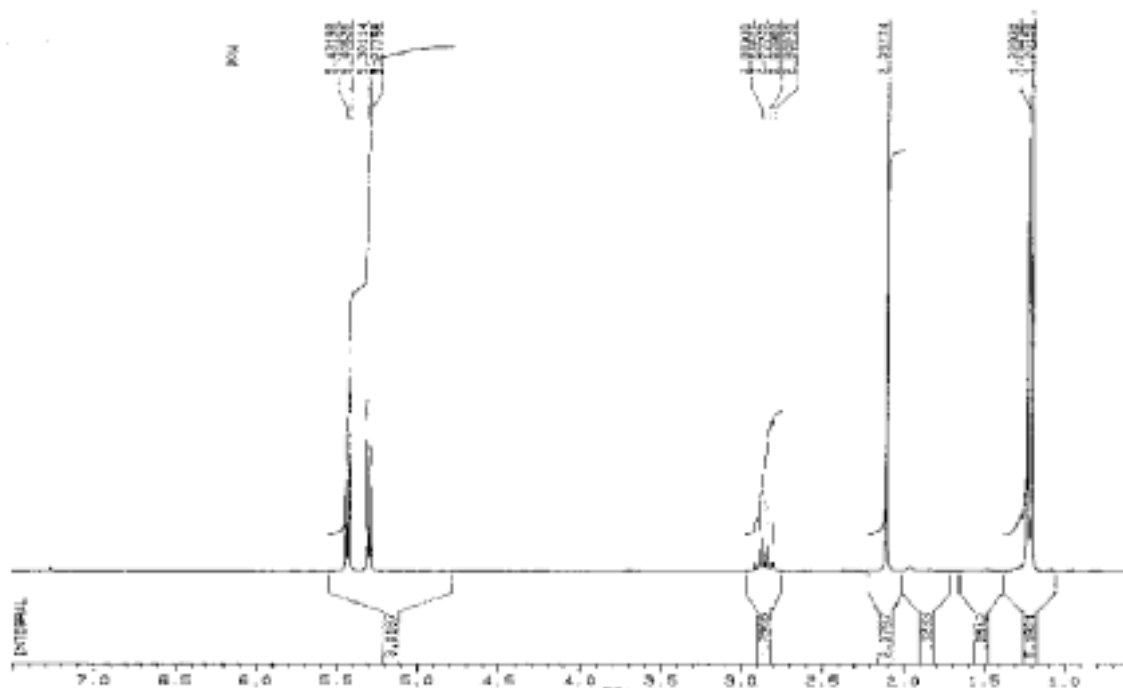


El desplaçament químic dels dos grups metil de l'isopropil (A) s'observa a $\delta = 1.22$ ppm, acoblats a l'hidrogen veí amb una constant d'acoblament de 6.93 Hz.

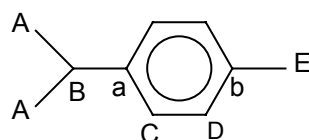
Igualment, aquest hidrogen s'acobra amb els dos metils formant un septuplet amb la mateixa constant d'acoblament, i amb un desplaçament químic de $\delta = 2.86$ ppm.

El senyal corresponent a l'altre grup metil (E) s'observa en forma de singlet a $\delta = 2.10$ ppm.

Els hidrògens que formen part de l'anell (C i D) s'observen com dos doblets a $\delta = 5.42$ i 5.28 ppm amb una constant d'acoblament de 6 Hz. Tal com s'indica a la literatura, l'assignació d'ambdós hidrògens és arbitrària.¹⁹



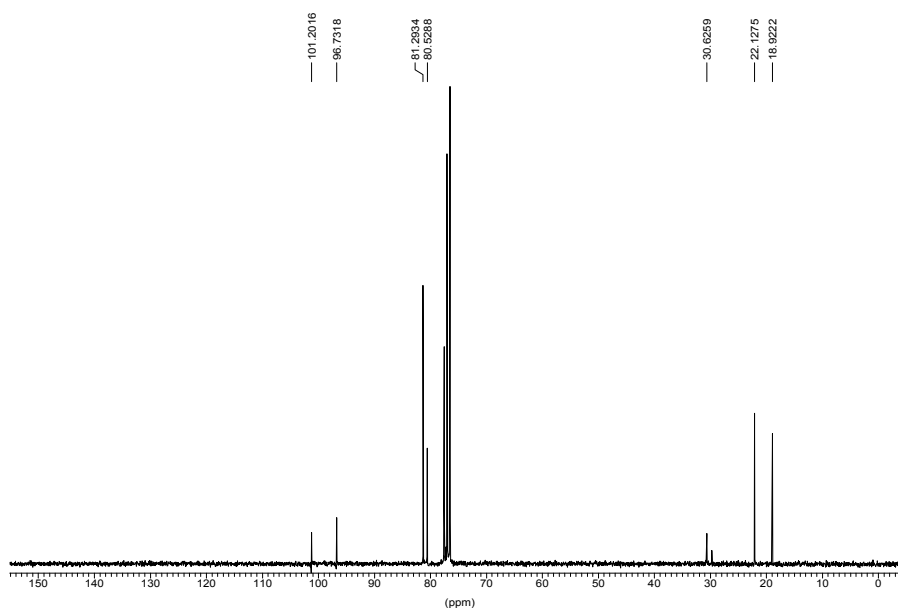
• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN



L'espectre de ^{13}C -RMN del compost (**1**) mostra els senyals de l'anell *p*-cimè coordinat. Els senyals s'assignen de la següent manera :⁶³

$\delta = 18.92$ (s, E), 22.17 (s, A), 30.63 (s, B), 80.53 (s, C), 81.29 (s, D), 96.73 (s, b), 101.20 (s, a).

⁶³ T. Arthur, D.R. Robertson, D.A. Tocher, T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **208** (1981) 389.



Anàlisis elementals de C i H

S'ha determinat que el sòlid conté un 39.0% de carboni i un 4.7% d'hidrogen. Els valors teòrics corresponents al complex de fórmula $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$ són de 39.2% de carboni i 4.6% d'hidrogen.

3.2. Complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (**2**)

Mètode sintètic i propietats físiques

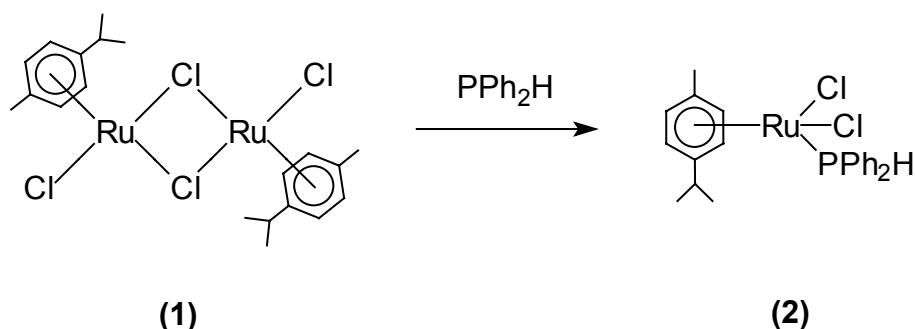
Aquest compost (**2**) s'ha sintetitzat seguint el procediment descrit a la bibliografia⁶⁴.

Quan es dissol el dímer $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$ (**1**) en clorur de metilè, s'hi afegixen dos equivalents de difenilfosfina, i s'agita la mescla durant 20 hores a temperatura ambient, es forma el compost (**2**) en solució. Evaporant a sequedat s'obté un sòlid de color taronja que es purifica rentant-lo amb hexà. Finalment es cristal·litza en una mescla de clorur de metilè i hexà amb un rendiment del 90%.

Aquest compost és molt soluble en solvents com alcohols, tetrahidrofuran i clorur de metilè. És insoluble en solvents com l'hexà.

⁶⁴ a) R. Regragui, P.H. Dixneuf, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics*, **3** (1984) 1020. b) R. Regragui, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **239** (1982) C12.

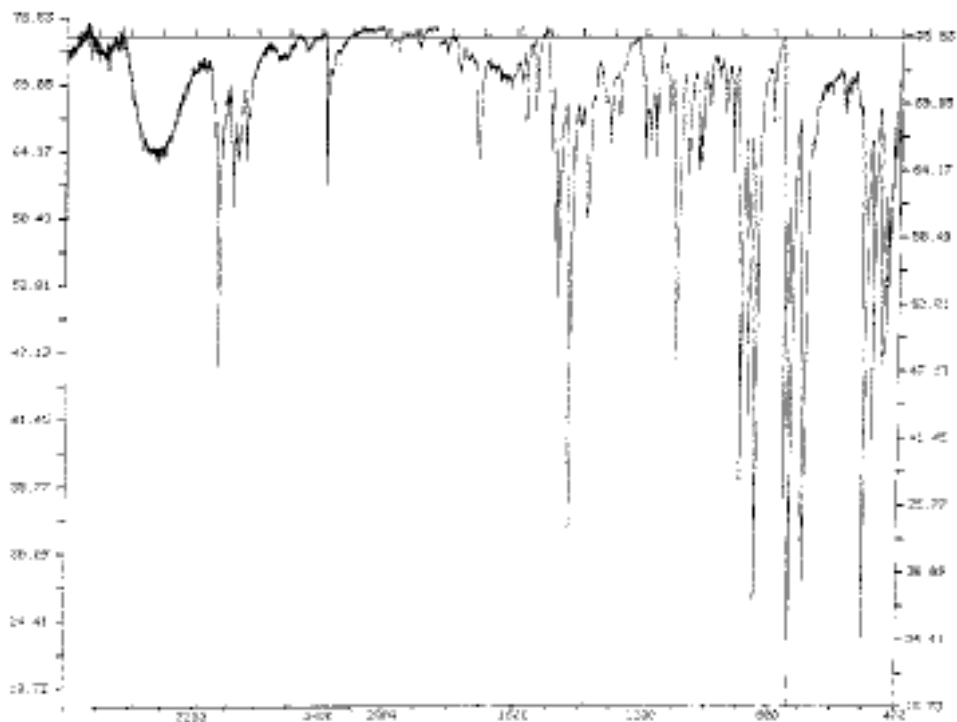
El compost **(2)** és estable a l'aire en estat sòlid. En solució s'ha de manipular sota atmosfera inert.



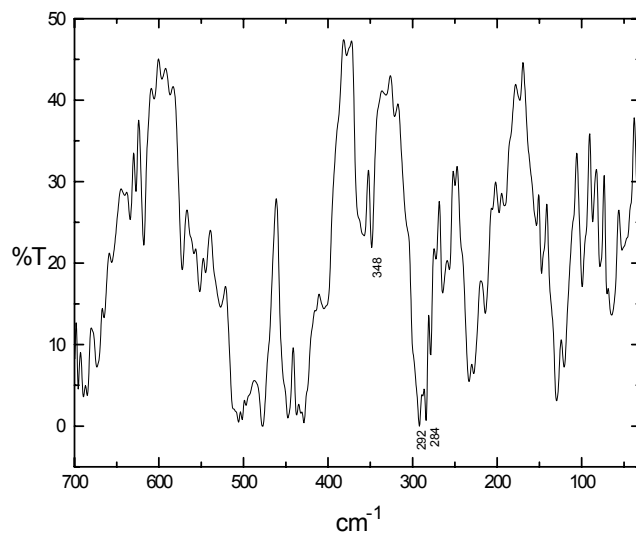
Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'Infraroig

A l'espectre mesurat entre les freqüències de 4000 i 400 cm^{-1} destaca una banda a 3045 cm^{-1} deguda a les vibracions de tensió dels enllaços C-H aromàtics. Entre 3000 i 2700 cm^{-1} s'observen les vibracions de tensió dels enllaços C-H alifàtics. La banda de vibració de l'enllaç P-H apareix a 2367 cm^{-1} amb una intensitat feble. A 1436 cm^{-1} s'observa una absorció deguda a la $\nu(\text{C}=\text{C})$ dels grups fenil. A 1097 cm^{-1} s'observa la banda deguda a la tensió de l'enllaç P-C d'intensitat mitjana. Cal esperar dues bandes al voltant de 750 i 700 cm^{-1} degudes a les vibracions de flexió de l'enllaç C-H dels anells aromàtics, les quals s'assignen a les bandes agudes i d'intensitat forta que s'observen a 739 i 694 cm^{-1} , respectivament.



A l'espectre IR a baixa freqüència (entre 710 i 30 cm^{-1}) s'observen dues bandes que s'assignen a la tensió de l'enllaç Ru-Cl a 292 i 284 cm^{-1} i una altra a 348 cm^{-1} que assignem a la de l'enllaç Ru-P.⁶⁵



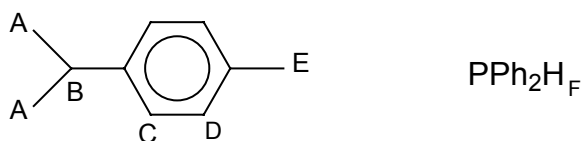
⁶⁵ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra fo Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, NY, (1986).

Ressonància Magnètica Nuclear

Els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

- ^1H -RMN

A l'espectre de protó s'hi poden observar els senyals deguts al lligand *p*-cimè així com els deguts al lligand difenilfosfina (PPh_2H).



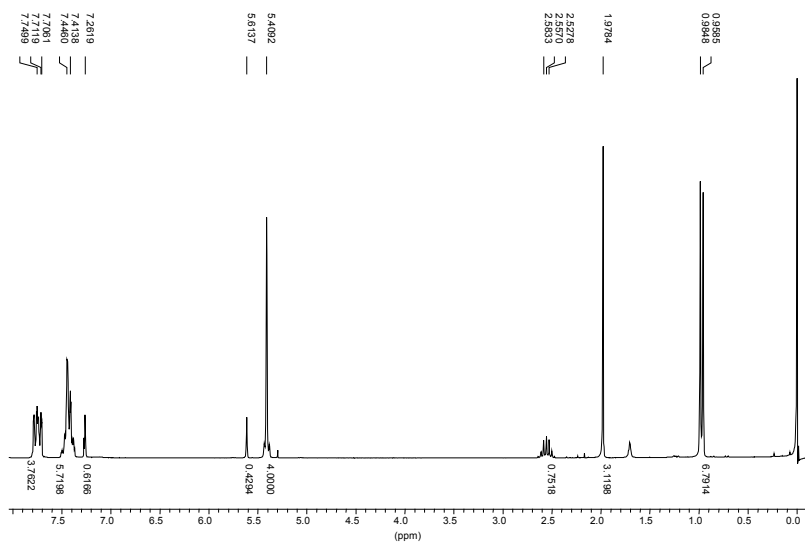
El desplaçament químic dels dos grups metil de l'isopropil (A) s'observa a $\delta = 0.96$ ppm els quals estan acoblats a l'hidrogen veí (B) formant un doblet amb una constant d'acoblament de 6.6 Hz.

Igualment, aquest hidrogen s'acobla amb els dos metils formant un septuplet amb la mateixa constant d'acoblament, el qual s'observa a $\delta = 2.56$ ppm.

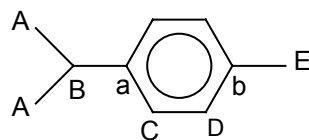
El metil restant del *p*-cimè (E) s'observa a 1.98 ppm.

Els hidrògens que formen part de l'anell (C i D) s'observen com un senyal únic a $\delta = 5.41$ ppm.

El senyal més peculiar correspon al de l'hidrogen del lligand la difenilfosfina (H_F) unit directament al fòsfor, el qual apareix centrat a 6.44 ppm acoblat amb el nucli de fòsfor ($I = 1/2$) formant un doblet amb una constant de 412 Hz.

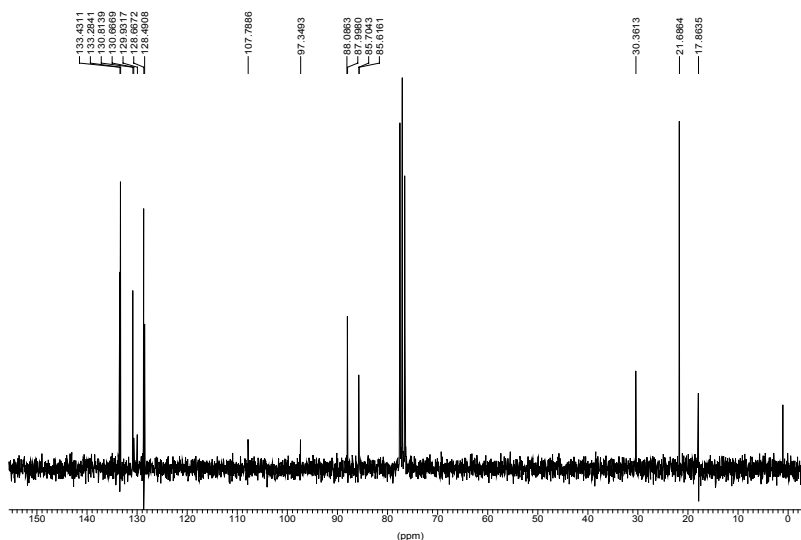


• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN



Prenent com a model els espectres de ^{13}C -RMN d'altres complexos amb *p*-cimè⁶³ els senyals observats s'assignen de la següent manera:

δ : 17.86 (s, E), 21.69 (s, A), 30.36 (s, B), 85.66 (d, $J = 5.3$, C), 88.04 (d, $J = 5.3$, D), 97.35 (s, a), 107.79 (s, b), 128.49-133.43 (fenils).



- ^{31}P -RMN

L'espectre de ^{31}P -RMN del complex **(2)** desacoblat de protó mostra un únic senyal a $\delta = 21$ ppm. El mateix espectre acoblat a protó mostra un doblet amb una constant d'acoblament de 412 Hz, la mateixa que l'observada a l'espectre de ^1H -RMN del mateix compost (Figura I.3.1).

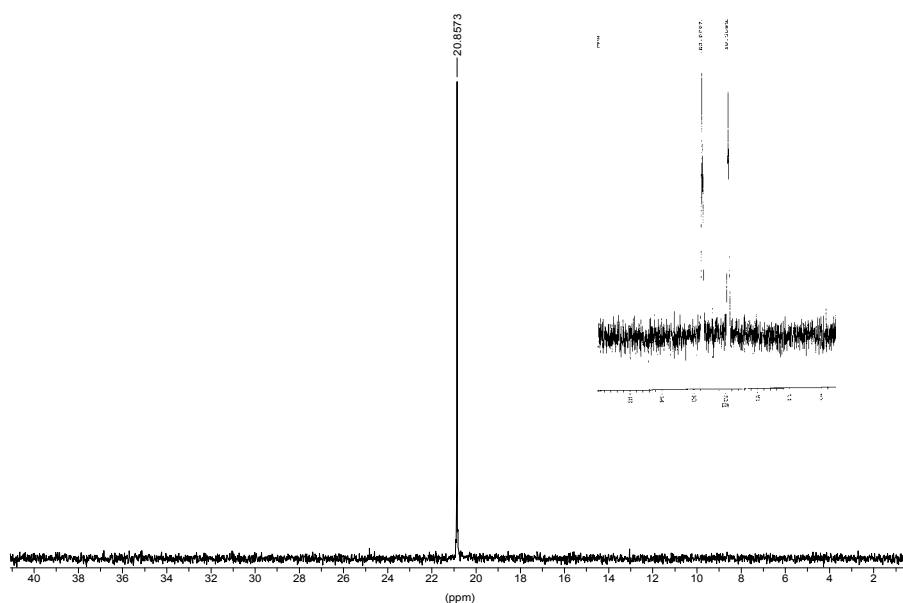


Figura I.3.1 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex **(2)** amb ampliació del pic de l'espectre de fòsfor acoblat a protó (^{31}P -RMN)

Anàlisis elementals de C i H

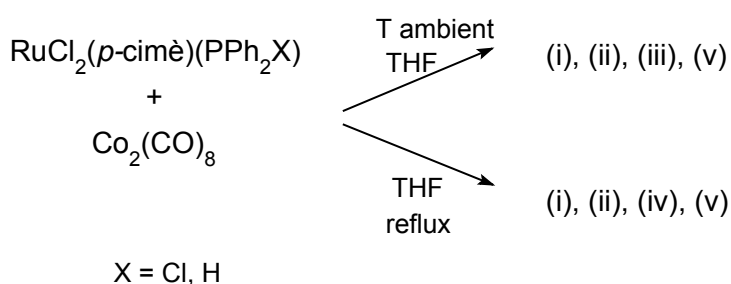
Aquestes anàlisis mostren que el sòlid conté un 53.5% de carboni i un 5.3% d'hidrogen.

Els valors teòrics corresponents al complex de fórmula $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{H})]$ **(2)** són de 53.8% de carboni i 4.9% d'hidrogen.

Estudi de la reactivitat del complex (2)

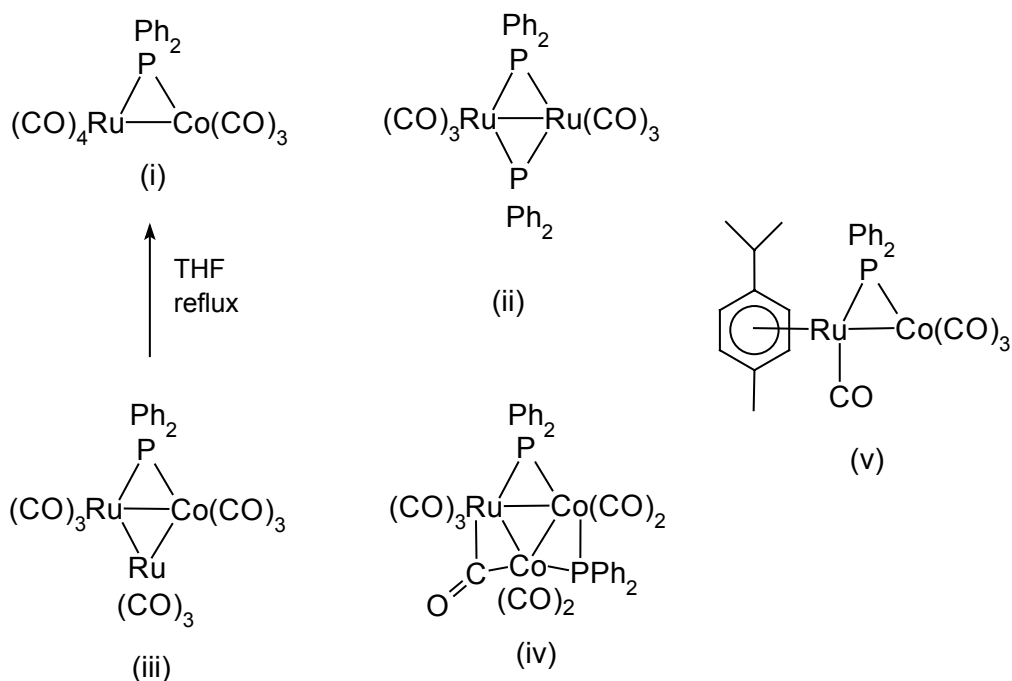
El complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{H})]$ (**2**) fou sintetitzat per tal de servir com a fragment en la construcció de complexos de ruteni amb ponts difenilfosfur després de l'extracció de l'hidrogen unit a l'àtom de fòsfor.

Prèviament, Reagraui et al.⁶⁴ van usar complexos del tipus $\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{X})$ (on $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$) com a base per a la síntesi de complexos heteronuclears amb ponts difenilfosfur ($\mu\text{-PPh}_2$) tal com mostra l'esquema :

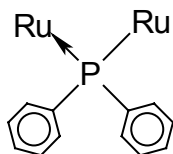


Les reaccions donaven sempre lloc a mescles de productes que contenen ponts PPh_2 .

Les estructures del complexos homo i heteronuclears Ru-Co són :



Amb la idea d'obtenir complexos homodinuclears amb pont fosfur (PPh_2) vam estudiar el comportament del compost en front de bases, capaces d'arrencar formalment HCl de la molècula (H^+ de la fosfina i Cl^- unit a Ru) i formar així un pont fosfur del tipus:



D'aquesta manera es van realitzar diferents experiències.

En mesclar el compost amb un equivalent de NEt_3 durant tota la nit a temperatura ambient no s'observava cap reacció.

Igualment, seguint un mètode assajat amb èxit per altres autors⁶⁶, es va fer reaccionar el complex **(2)** amb una suspensió de Na_2CO_3 per tal d'eliminar HCl de la molècula. D'aquesta reacció no es va aïllar cap compost.

Tampoc es va aconseguir la síntesi d'un derivat amb pont fosfur mesclant el producte dímer de partida **(1)** [$\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2$] amb PPh_2H i Na_2CO_3 segons el mètode que els mateixos autors havien assajat amb èxit amb compostos semblants.⁶⁶

Finalment s'intentà la reacció amb un reactiu que fos capaç de formar una sal insoluble amb el Cl, i d'aquesta manera poder forçar la formació del pont difenil fosfur.

Es va fer servir una tècnica provada amb èxit amb compostos semblants on es refredava el compost fins a -60°C , dissolt en CH_2Cl_2 , i s'afegia AgBF_4 , precipitant AgCl .²⁸

Mitjançant aquest mètode, i després de passar la mescla per una columna de cromatografia de silicagel, es va obtenir una mescla de compostos: el compost **(2)** i un altre compost nou que conté un pont fosfur.

Els lligands pont PR_2 poden mostrar senyals a camps diferents en els espectres de ^{31}P -RMN segons quina sigui la seva coordinació al metall. El lligand PPh_2H quan actua com a lligand terminal a dos electrons dona senyals al voltant de 20 ppm en els espectres de ^{31}P -RMN.

Si és el grup PR_2 el que fa de pont a tres electrons (considerant un model covalent de l'enllaç), s'observen diferents desplaçaments químics segons si els metalls estan units entre ells o no.

⁶⁶ J.W. Steed, D. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 2765.

Si hi ha enllaç metall-metall s'observa un senyal al voltant de 120 ppm, mentre que si no n'hi ha, s'observa un senyal a camps molt alts, al voltant de -52 ppm.⁶⁷

L'espectre de ³¹P-RMN de la mescla anterior mostra dos senyals: un a 21 ppm i un altre a 113 ppm no acoblats entre ells. Això és compatible amb l'existència d'una mescla de dos compostos, el complex **(2)** i un altre que conté un pont fòsfur o més d'un pont, magnèticament equivalents en solució, que uneixen dos metalls alhora enllaçats entre si.

L'espectre de ¹H-RMN és el que es mostra a la Figura I.3.2.

Per aquesta raó proposem per al nou compost la següent estructura, malgrat no haver-lo pogut aïllar de la mescla en solució.

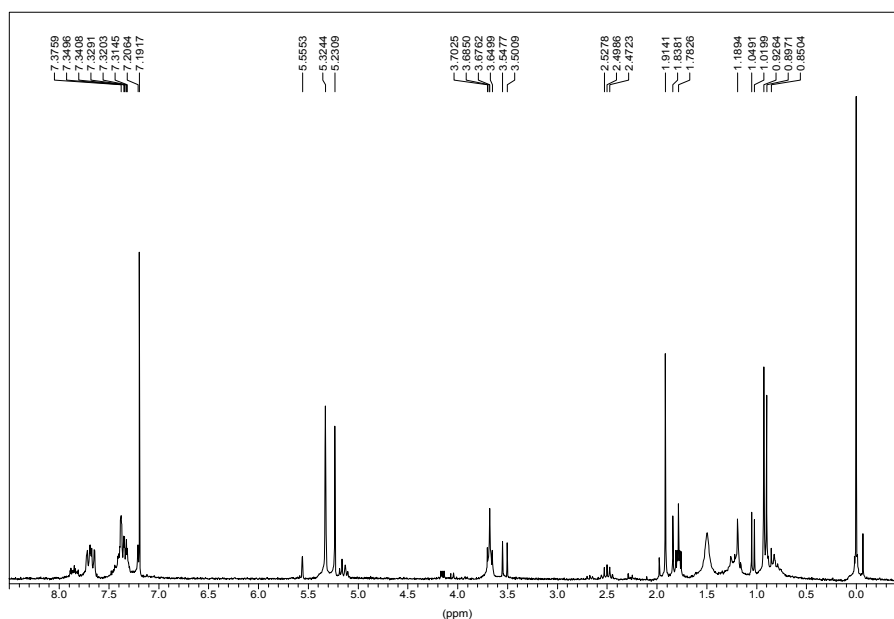
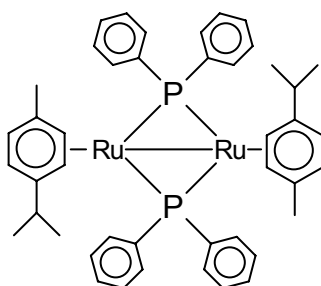


Figura I.3.2 Espectre de ¹H-RMN de la mescla obtinguda per cromatografia

⁶⁷ A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, **196** (1982) 163.

3.3. Complexos arens de Ru(II) amb lligands

PPh₂(CH₂)_xpy

3.3.1. Complexos neutres del tipus [RuCl₂(*p*-cimè)L] on L = PPh₂py i PPh₂CH₂py

Mètode sintètic i propietats físiques

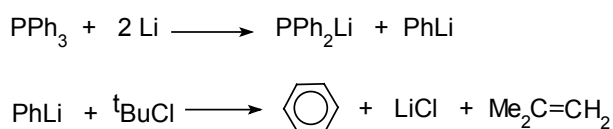
Aquests dos complexos se sintetitzen segons un mateix mètode però difereix la síntesi inicial del lligand. Ambdós lligands ja havien estat descrits anteriorment i així s'ha indicat.

i. Síntesi del lligand 2-difenilfosfinopiridina (**I**)

Per a la síntesi d'aquest lligand s'ha de preparar primer el difenilfosfur de liti, el qual s'obté segons el mètode descrit a la literatura.⁶⁸

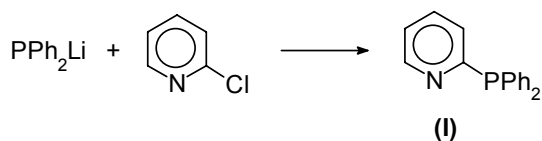
S'afegeixen estequiomètricament 2 equivalents de liti sobre una solució d'un equivalent de trifenilfosfina en THF. La coloració vermella de la solució indica que s'ha format l'ió difenilfosfur. El fenil-liti format s'elimina afegint un excés de clorur de *tert*-butil.

Es filtra i la solució de THF conté el difenilfosfur de liti.



Un cop es té el difenilfosfur de liti, el lligand 2-difenilfosfinopiridina es prepara de la següent manera:

S'addiciona lentament la 2-cloropiridina dissolta en THF sobre el difenilfosfur de liti a temperatura ambient i la mescla es fa refluir durant 1 hora. Un cop s'ha deixat refredar la mescla, es pot separar la 2-difenilfosfinopiridina (**I**).⁶⁹



⁶⁸ G.W. Luther, G. Beyerle, *Inorg. Synth.*, (1973) 186.

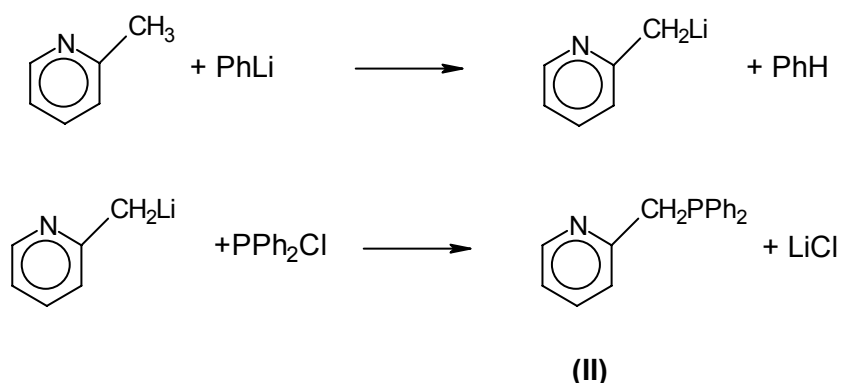
⁶⁹ G.R. Newkome, D.C. Hager, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 947.

i. Síntesi del lligand 2-(2-difenilfosfinometil)piridina (difenilpicolilfosfina) (II)

El lligand difenilpicolilfosfina ha estat preparat segons el mètode descrit a la bibliografia.⁷⁰

A una solució de fenil-liti en èter a 0°C s'hi afegeix gota a gota la picolina (2-metilpiridina).

La solució obtinguda del picolil-liti format és afegida lentament a una solució de clorodifenilfosfina a -78°C per obtenir així la difenilpicolilfosfina.



Un cop obtinguts els lligands, la síntesi dels complexos segueix vies paral·leles tal i com s'indica a continuació:

Es fa reaccionar el complex $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ (**1**) amb dos equivalents del lligand corresponent dissolts en clorur de metilè. Després d'agitar la solució tota la nit a temperatura ambient s'evapora a sequedat. El sòlid taronja obtingut es renta amb hexà per tal d'eliminar la fosfina sobrant.

En el cas del lligand (**I**), es cristal·litza en una mescla de clorur de metilè i hexà, mentre que amb el lligand (**II**) es forma un oli.

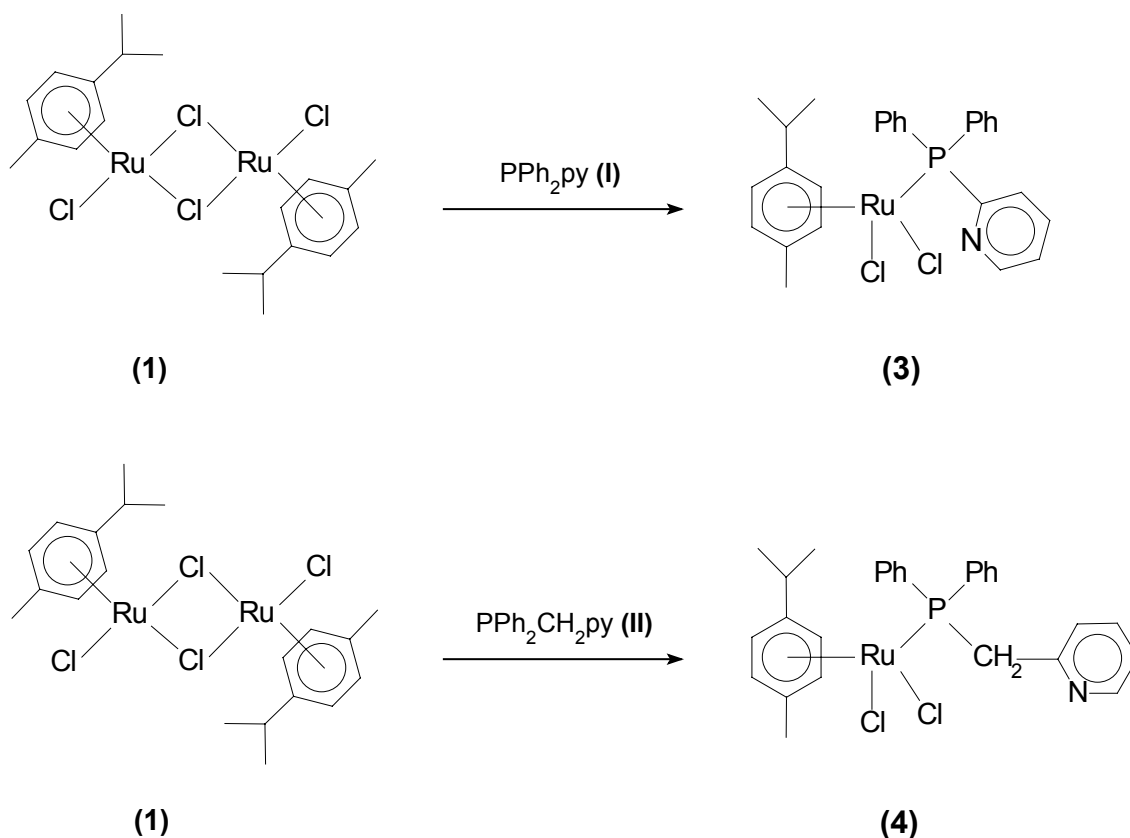
El producte (**3**) es pot obtenir en forma de cristalls de color granat mitjançant una cristal·lització lenta en una mescla dels mateixos dissolvents. El rendiment final és d'un 83 %.

El producte (**4**) s'obté en forma de sòlid taronja després de sotmetre l'oli al buit d'una bomba durant hores. El rendiment és d'un 62%.

Ambdós compostos són solubles en alcohols, tetrahidrofuran i clorur de metilè. En canvi són insolubles en hexà.

⁷⁰ M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2755.

Malgrat que els producte sòlids són estables a l'aire és aconsellable manipular-los sota atmosferes inerts, especialment en solució.



Donades les característiques quelants dels lligands 2-difenilfosfinopiridina i difenilpicolilfosfina, el conjunt de dades espectroscòpiques, juntament amb les anàlisis elementals ens orientaran sobre les característiques dels complexos (3) i (4). En principi, les condicions de reacció són les adequades per a la coordinació única del lligand mitjançant l'àtom de fòsfor tal com indica l'esquema.

Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'Infraroig

A l'espectre IR entre 4000 i 400 cm^{-1} es destaquen les bandes més característiques. S'observa una banda a 3043 cm^{-1} per al compost **(3)** (Figura I.3.3) i a 3048 cm^{-1} per al compost **(4)** (Figura I.3.4) deguda a les vibracions de tensió dels enllaços C-H aromàtics. Entre 3000 i 2700 cm^{-1} s'observen les bandes degudes a la vibració de tensió dels enllaços C-H alifàtic del lligand *p*-cimè.

Algunes bandes IR característiques de l'anell piridina són les que es troben a 1572 i 1569 per als compostos **(3)** i **(4)** respectivament (deguda a la tensió de l'enllaç C=N), i les observades a 1473 i 1167 cm^{-1} per a **(3)** i 1471 i 1162 cm^{-1} per a **(4)**.

La banda deguda a $\nu(\text{C}=\text{C})$ dels fenils s'observa a 1438 cm^{-1} per al compost **(3)** i a 1435 cm^{-1} per al compost **(4)**. A 1094 cm^{-1} apareix l'absorció deguda a la tensió de l'enllaç P-C en el compost **(3)**, mentre que en el compost **(4)** ho fa a 1099 cm^{-1} , amb una intensitat mitjana en ambdós casos.

Són d'esperar a l'espectre IR bandes de les vibracions de flexió de l'enllaç C-H dels anells aromàtics al voltant de 750 i 700 cm^{-1} . Com abans, aquestes s'assignen a les bandes agudes i d'intensitat forta que s'observen a 749 i 694 cm^{-1} per al compost **(3)** i a 744 i 694 cm^{-1} per a **(4)**.

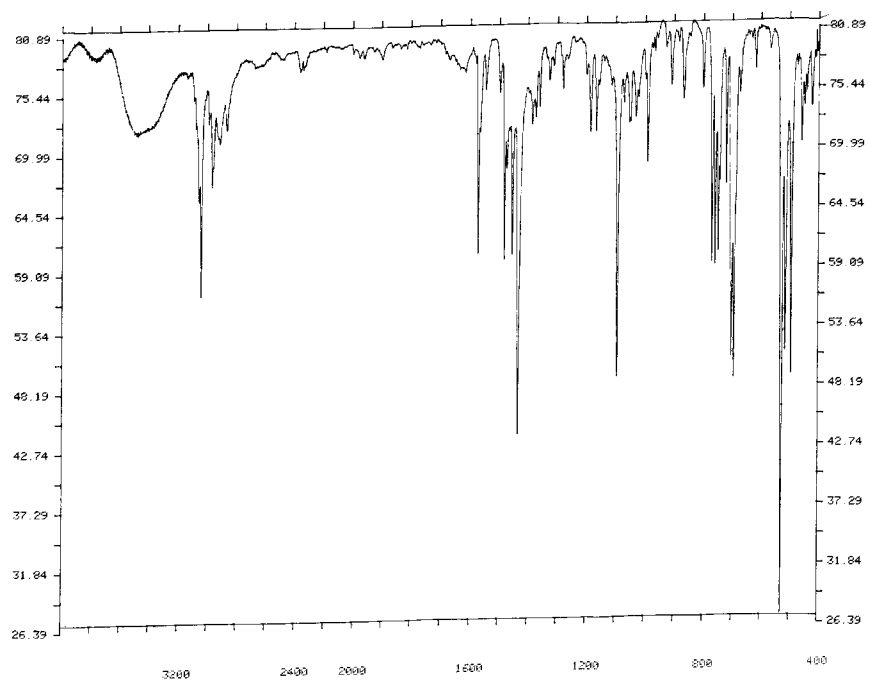


Figura I.3.3 Espectre IR del complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cim\grave{e}})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (3)

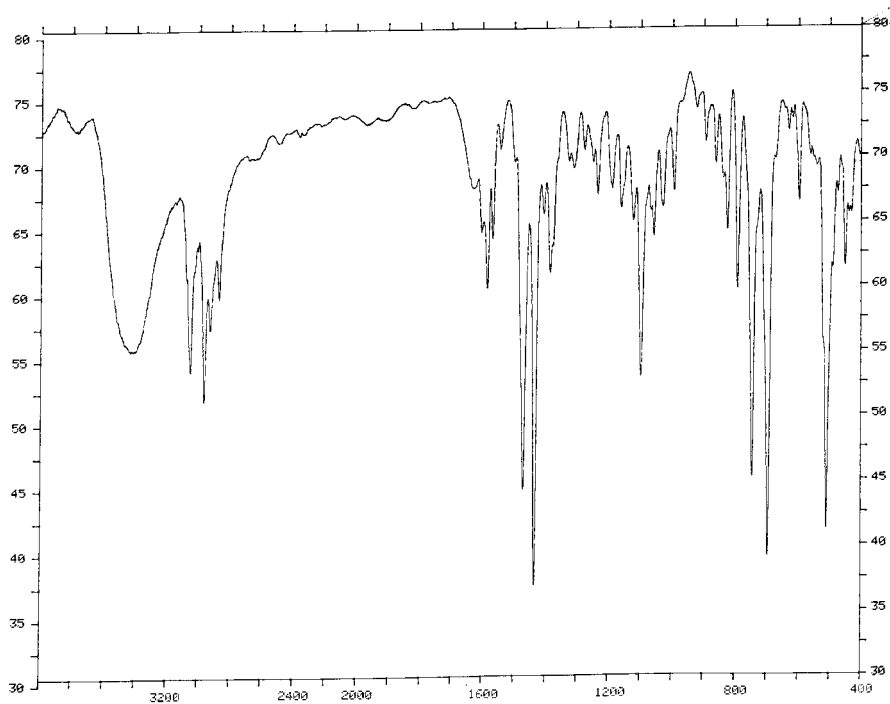


Figura I.3.4 Espectre IR del complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cim\grave{e}})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (4)

A l'espectre del compost **(3)** a baixa freqüència (entre 710 i 30 cm^{-1}) (Figura I.3.5) es poden apreciar dues bandes degudes a les vibracions de tensió dels enllaços Ru-Cl a 289 i 263 cm^{-1} i una altra a 343 cm^{-1} assignable a la de l'enllaç Ru-P.

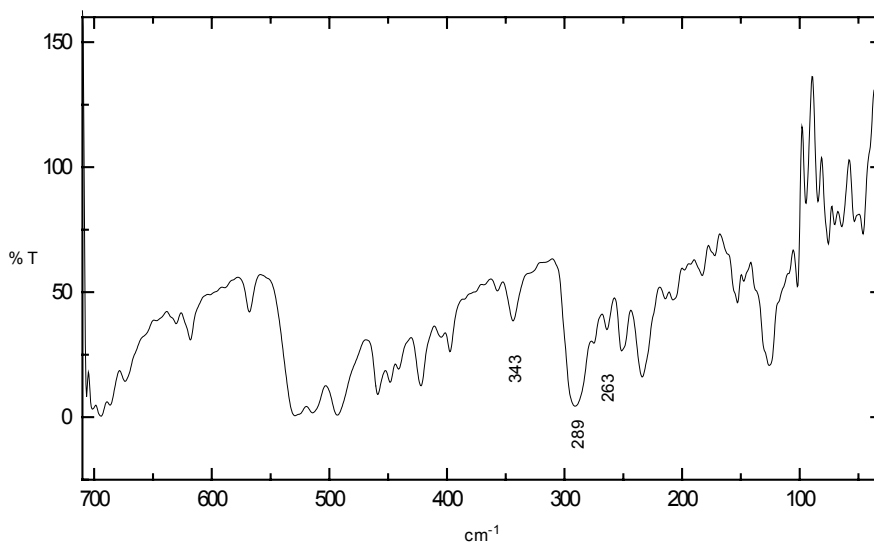


Figura I.3.5 Espectre IR entre 710 i 30 cm^{-1} del complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**3**)

Al mateix espectre per al compost **(4)** (Figura I.3.6) es poden veure les bandes degudes a les vibracions dels enllaços Ru-Cl a 289 i 266 cm^{-1} , mentre que la vibració de l'enllaç Ru-P dóna una absorció a 358 cm^{-1} .

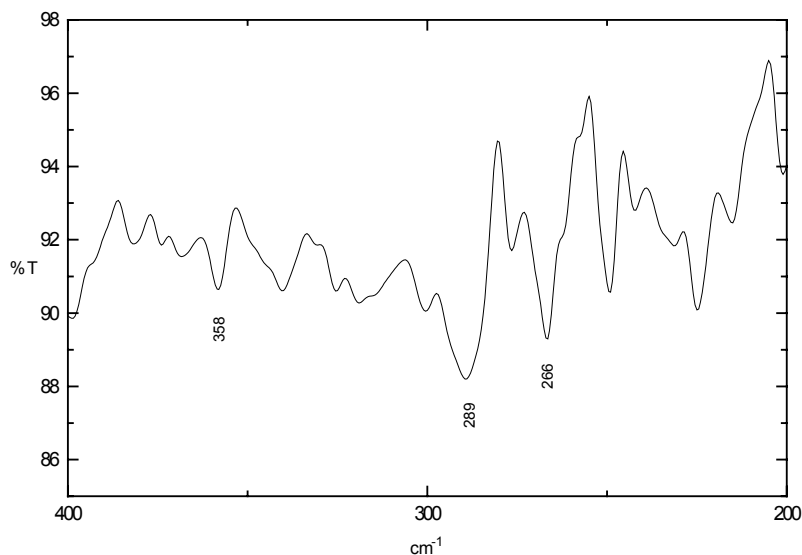


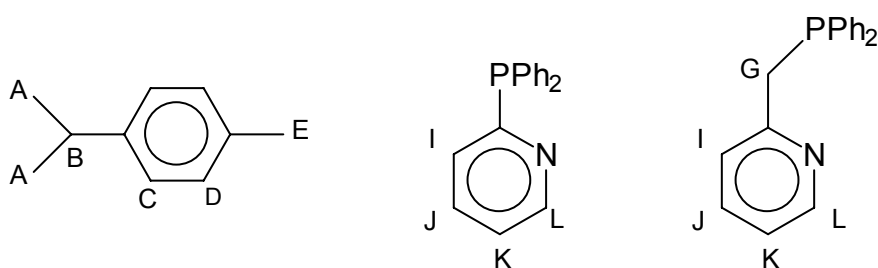
Figura I.3.6 Espectre IR entre 710 i 30 cm^{-1} del complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (**4**)

Ressonància Magnètica Nuclear

Tots els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

 • ^1H -RMN

En aquest espectre s'hi poden observar els senyals deguts al *p*-cimè coordinat, així com els deguts als lligands 2-difenilfosfinopiridina i difenilpicolilfosfina:



Els resultats es mostren a la Taula I.3.1, on es poden veure els desplaçaments químics, la multiplicitat dels senyals i els valors de les diferents constants d'acoblament:

Desplaçament químic (δ) en ppm	Complex	
	$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (3)	$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (4)
A (J_{AB} en Hz)	0.92 d (7.31)	0.88 d (6.60)
E	1.68 s	1.87 s
B (J_{AB} en Hz)	2.60 sp (7.31)	2.53 sp (6.60)
G		4.16 d (10.24)
C (J_{CD} en Hz)	5.31 d (5.85)	5.12 d (5.85)
D (J_{CD} en Hz)	5.44 d (5.85)	5.28 d (5.85)
L (J_{KL} en Hz)	8.85 d (4.38)	8.14 d (4.38)
Ph i py	7.7 m	7.5 m

Taula I.3.1 Desplaçaments químics de l'espectre de ^1H -RMN.
d = doblet, s = singlet, sp = septuplet, m = multiplet

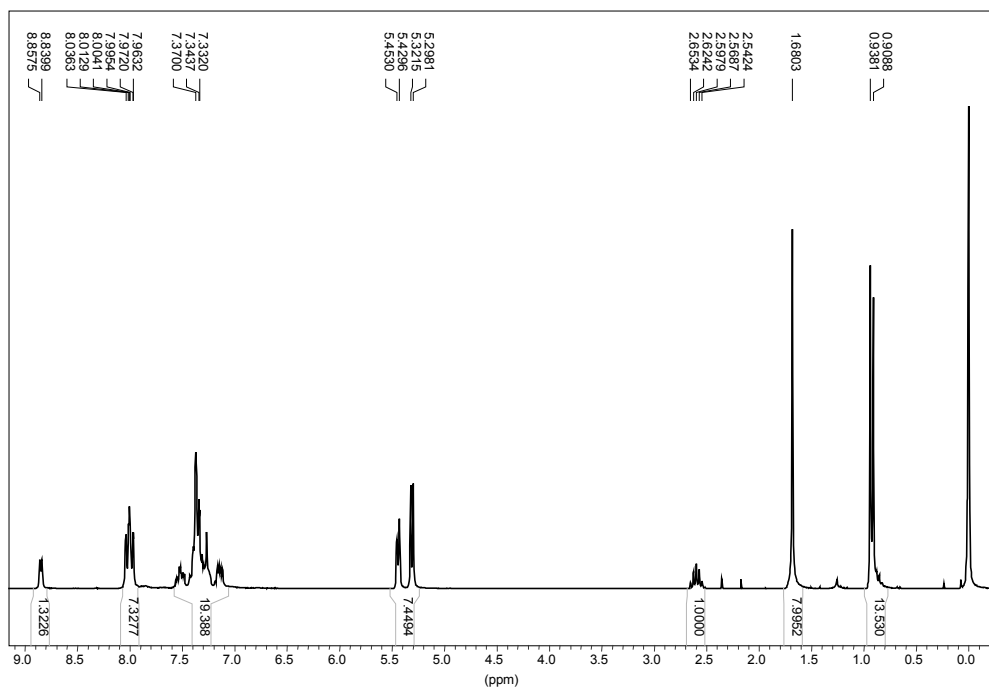


Figura I.3.7 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (3)

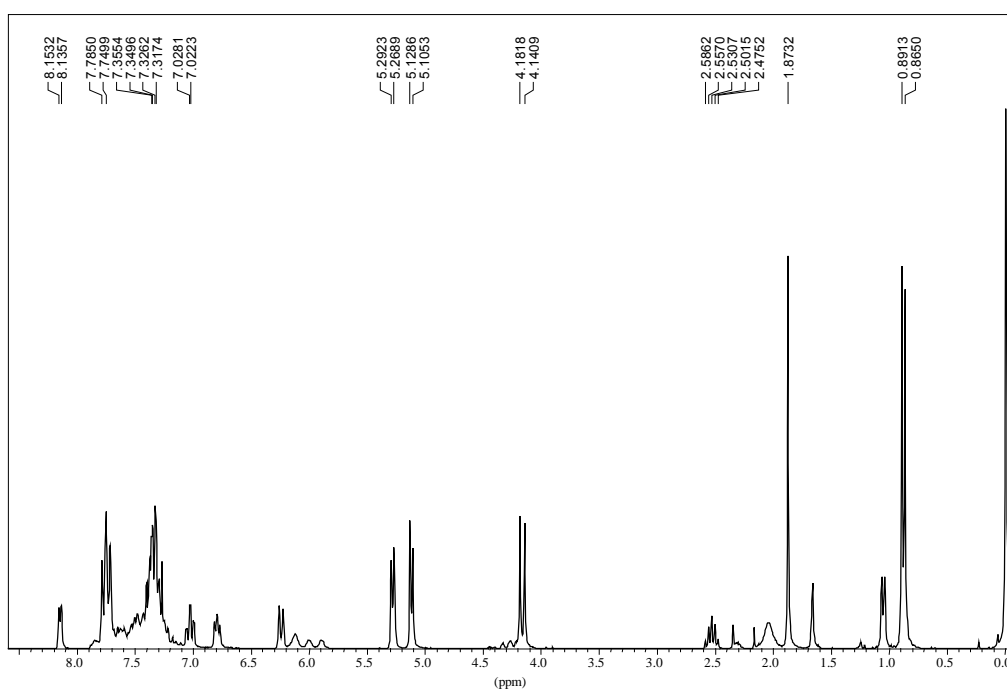


Figura I.3.8 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPH}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (4)

Les assignacions dels protons C i D del lligand *p*-cimè s'han realitzat amb l'ajuda de l'espectre bidimensional amb NOE (Efecte Nuclear Overhauser) anomenat

NOESY (Figura I.3.9), del complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**3**). Aquest espectre ens dóna informació sobre quins protons es troben propers en l'espai.

Podem veure com el senyal assignat als protons C, en forma de doblet, que ressona a 5.31 ppm té NOE fort amb els protons del metil A i un NOE més feble amb el protó del grup B.

Per altra banda, l'altre senyal en forma de doblet a 5.44 ppm té únicament NOE amb els protons que ressonen a 1.68 ppm assignats al grup E.

Lògicament s'observa també NOE entre el protó del CH de l'isopropil (B) i els protons del metil del mateix grup (A).

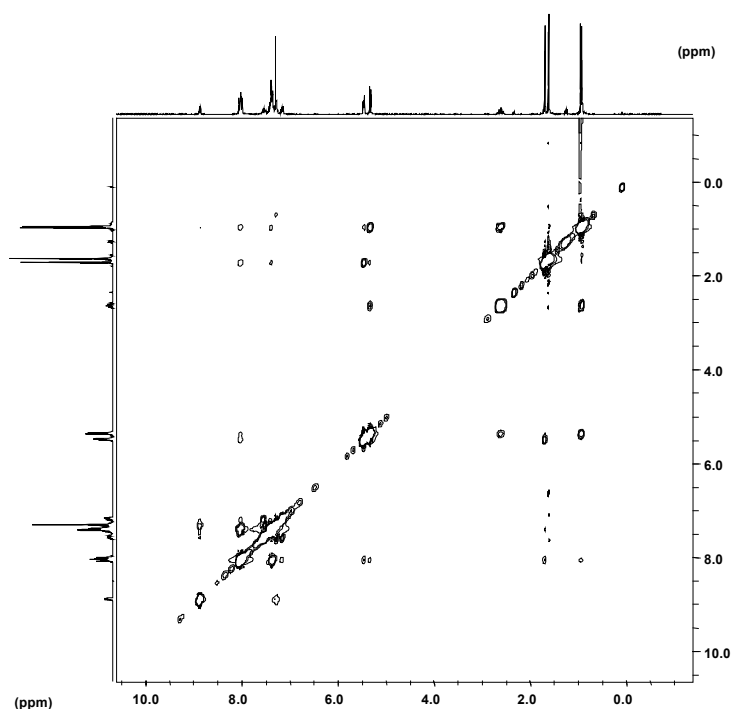
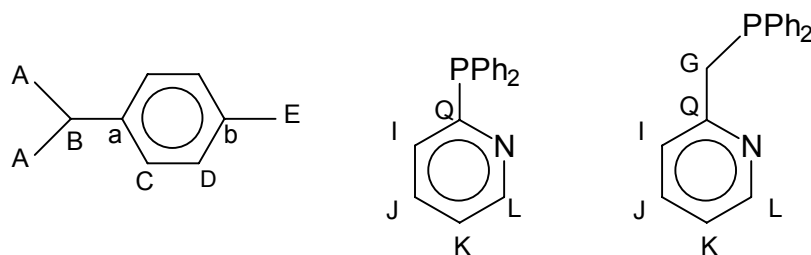


Figura I.3.9 Espectre NOESY del complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**3**)

• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En ambdós complexos s'observen els senyals del lligand *p*-cimè i dels lligands fosfina:



A la Taula I.3.2 es mostren els desplaçaments químics, així com la multiplicitat i les constants d'acoblament dels senyals en els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels complexos **(3)** i **(4)**. A continuació també es mostren les figures corresponents als espectres (Figura I.3.10 i Figura I.3.11 respectivament).

Desplaçament químic (δ) en ppm	Complex	
	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ py)] (3)	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ CH ₂ py)] (4)
E	16.92 s	17.33 s
A	21.63 s	21.42 s
B	30.04 s	29.97 s
G (J_{GP} en Hz)		33.44 d (22.2)
C (J_{CP} en Hz)	85.23 d (3.7)	85.56 d (5.5)
D (J_{DP} en Hz)	91.29 d (3.7)	90.26 d (4.6)
a	94.44 s	94.15 s
b	109.94 s	108.38 s
Ph i py	123.67-135.67	120.70-135.03
L (J_{LP} en Hz)	148.66 d (14.8)	148.55 d (2.5)
Q (J_{QP} en Hz)	160.46 d (68.1)	155.63 d (13)

Taula I.3.2 Desplaçaments químics de l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.
d = doblet, s = singlet

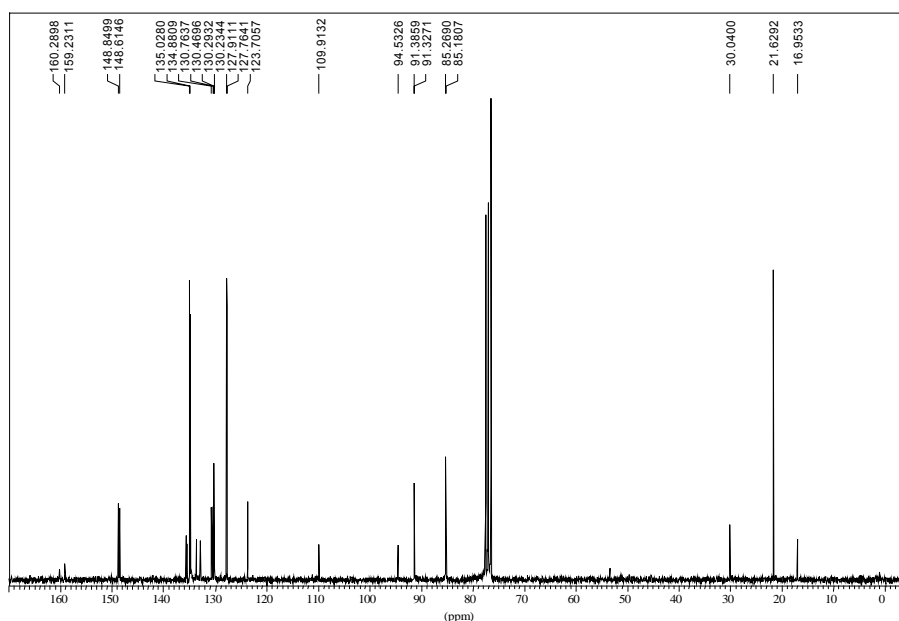


Figura I.3.10 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂py)] **(3)**

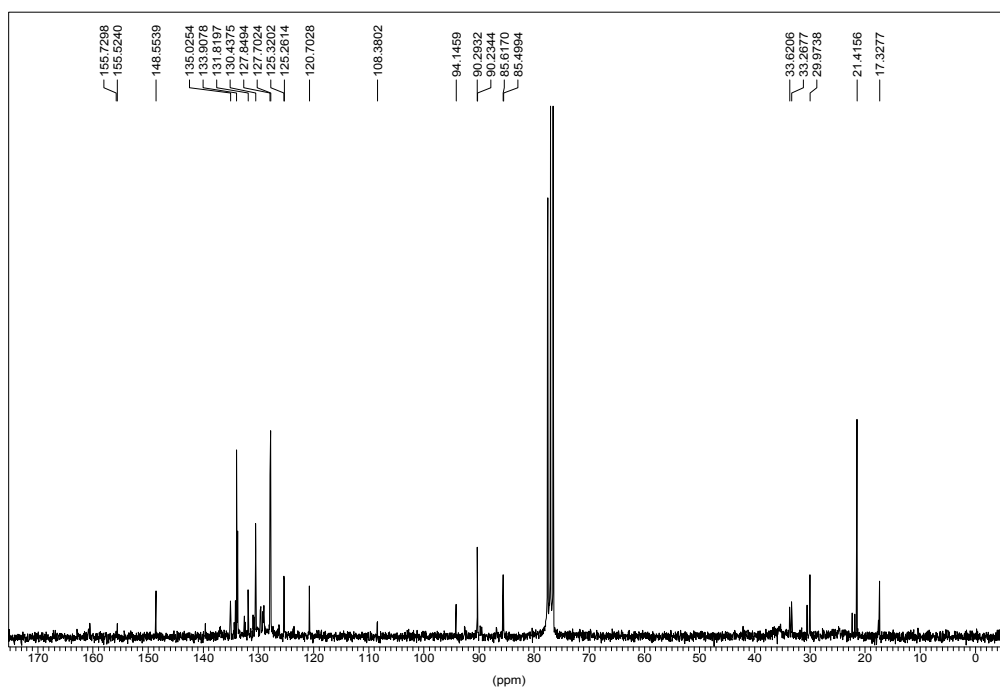


Figura I.3.11 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (**4**)

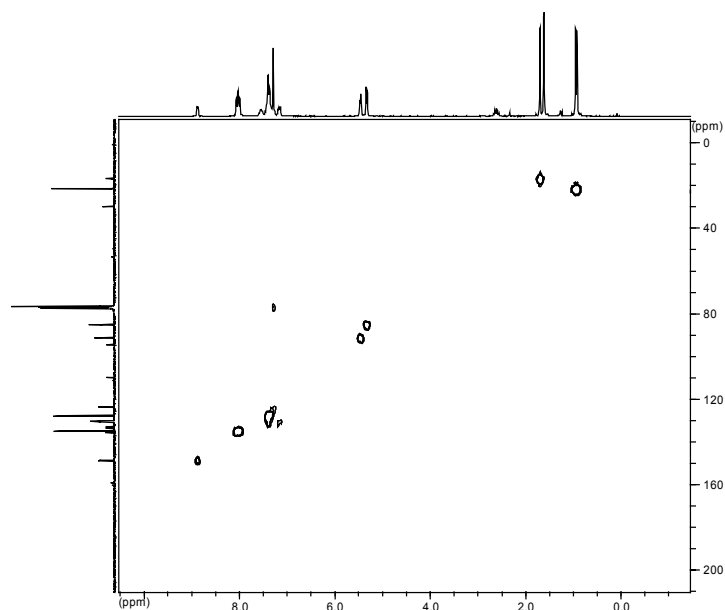
L'espectre bidimensional heteronuclear (HMQC) del complex (**3**), que ens relaciona els senyals dels espectres de ^{13}C -RMN amb els de ^1H -RMN, ens ha ajudat a l'hora de fer l'assignació.

Així, podem veure com el senyal a 0.92 ppm a l'espectre de ^1H -RMN està relacionat amb el senyal a 21.63 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN.

Els protons que ressonen a 1.68 ppm a l'espectre de ^1H -RMN estan enllaçats al carboni que ho fa a 16.92 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN.

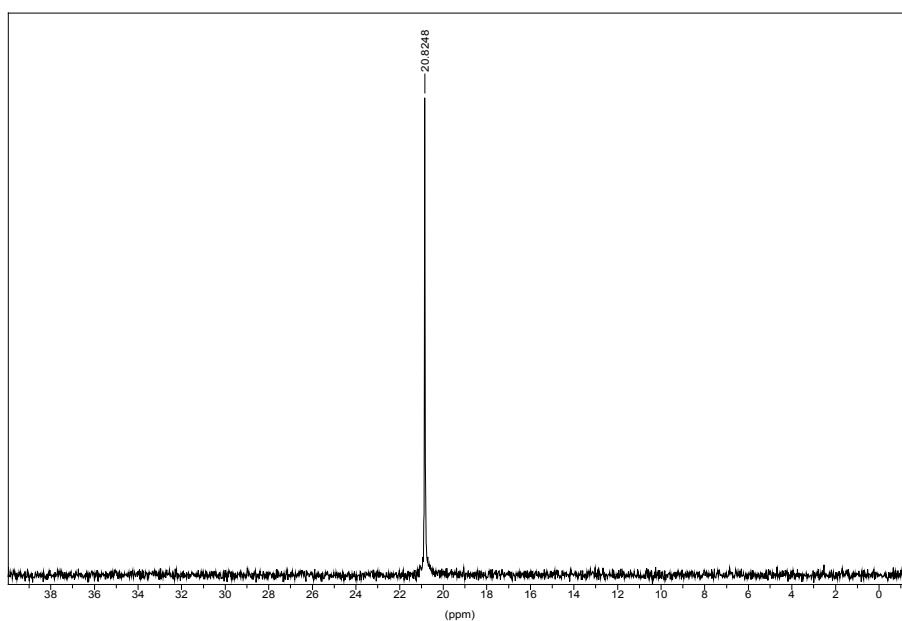
Els protons de l'anell que hem anomenat C i que ressonen en forma de doblet a 5.31 ppm estan enllaçats als carbonis que ressonen a 85.23 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN. Els que hem anomenat D i que en l'espectre de ^1H -RMN ressonen a 5.44 ppm es relacionen amb el senyal a 91.29 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN.

També cal destacar que el protó L de la piridina (a 8.85 ppm) està enllaçat al carboni que ressona a 148.66 ppm de l'espectre de ^{13}C -RMN.

Figura I.3.12 Espectre HMQC del complex $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**3**)

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres d'ambdós complexos presenten un sol senyal amb un desplaçament químic de 20.82 ppm per al complex (**3**) (Figura I.3.13) i 29.65 ppm per al complex (**4**) (Figura I.3.14). S'assigna a una fosfina que actua com a lligand terminal a dos electrons.²⁹

Figura I.3.13 Espectre de ^{31}P -RMN del complex $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**3**)

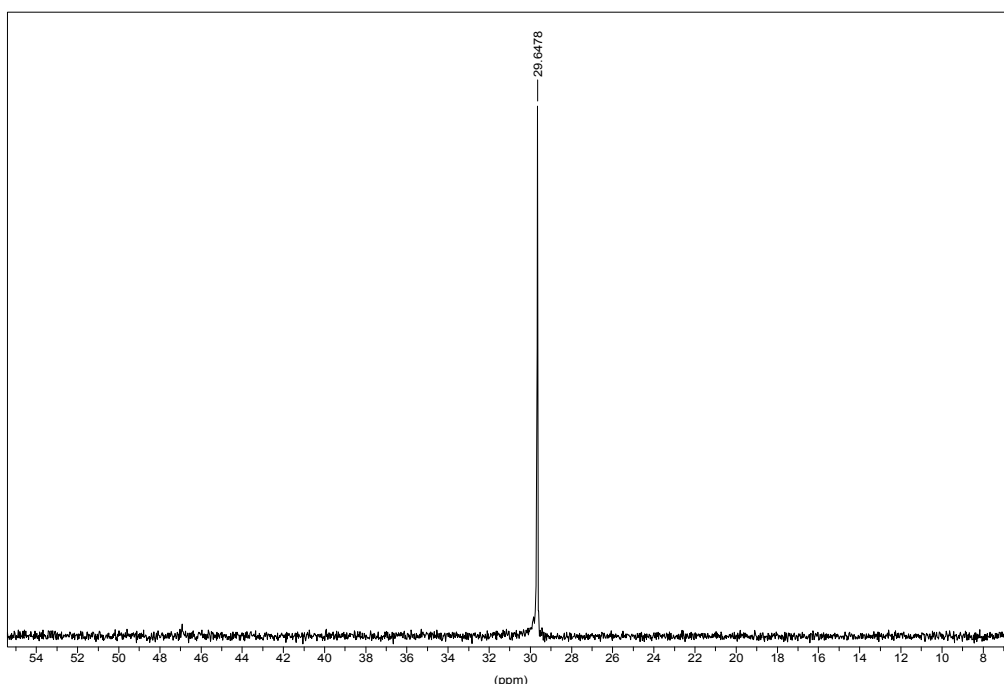


Figura I.3.14 Espectre de ^{31}P -RMN del complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (**4**)

Anàlisis elementals de C, H i N

Els resultats de les anàlisis elementals per als complexos (**3**) i (**4**) es mostren en forma de taula. A cada columna hi trobem el resultat experimental i, entre parèntesis, el teòric:

Complex	%C	%H	%N
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (3)	53.5(53.8)	5.3(4.9)	2.5(2.5)
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ (4)	56.3(57.4)	5.4(5.1)	2.4(2.4)

3.3.2. Complexos catiónics del tipus $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})\text{L}]\text{BF}_4$ on L = PPh_2py i $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$

Tal com s'ha indicat en la introducció d'aquest capítol, la reacció del dímer (**1**), amb lligands bidentats P-O^{26,28} i P-N²⁹ pot arribar a formar complexos catiónics $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{P-X})]^+$ (X = O, N). En aquests complexos el lligand fosfina actua com a bidentat havent-se eliminat un lligand Cl^- .

Aquests complexos catiónics i amb un fort impediment estèric del lligand quelant poden tenir una activitat important en processos catalítics.

Mètode sintètic i propietats físiques

Es dissol el corresponent compost neutre **(3)** o **(4)** en clorur de metilè i es mescla amb un equivalent de tetrafluoroborat sòdic en metanol.

Inicialment la mescla és de color taronja, i després de mantenir-se en agitació durant 20 hores només s'aprecia un lleuger aclariment del color.

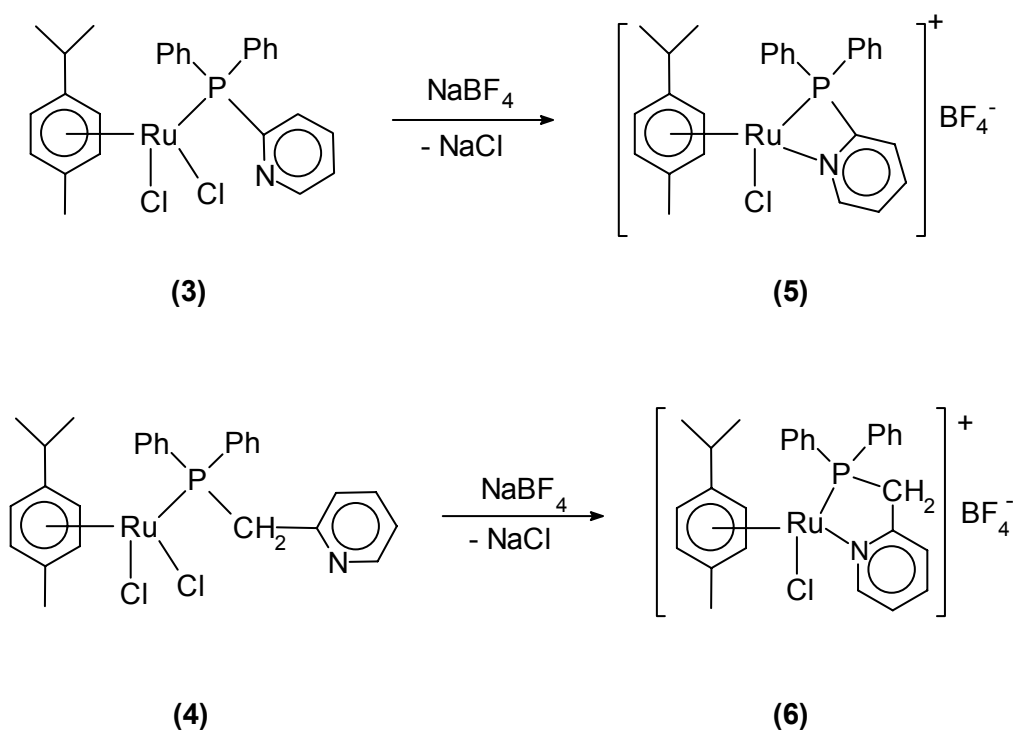
La dissolució s'evapora a sequedat i es dissol el sòlid resultant en la mínima quantitat de clorur de metilè per tal d'eliminar per filtració les sals de sodi restants.

Finalment el producte es precipita afegint hexà a la dissolució de clorur de metilè.

El compost **(5)** és un sòlid de color groc en forma de pols, però es pot cristal·litzar en una mescla dels mateixos dissolvents, obtenint-se així uns cristalls de color taronja. El rendiment final és d'un 85 %.

El compost **(6)** és un producte oliós que s'obté amb un rendiment del 70%.

Ambdós compostos són solubles en solvents polars com alcohols i bastant solubles en solvents poc polars com tetrahidrofur i clorur de metilè. Són insolubles en solvents no polars com l'hexà.



Dades espectroscòpiques

L'estructura dels complexos **(5)** i **(6)** es pot deduir de les seves dades espectroscòpiques i analítiques.

Espectroscòpia d'Infraroig

A les figures següents, Figura I.3.15 i Figura I.3.16, podem veure els espectres IR entre 4000 i 400 cm^{-1} per als compostos **(5)** i **(6)** respectivament. Aquests mostren les vibracions de tensió dels enllaços C-H aromàtics i alifàtics per sobre i per sota dels 3000 cm^{-1} respectivament.

La banda típica de la piridina deguda a la tensió de l'enllaç C=N apareix al voltant de 1572 cm^{-1} en ambdós espectres i s'observa amb menor intensitat que als compostos neutres **(3)** i **(4)**.

La banda deguda a la tensió dels enllaços C=C dels fenils s'observa a 1436 cm^{-1} per al compost **(5)** i a 1438 per al compost **(6)**.

A 1101 cm^{-1} s'observa la banda deguda a la tensió de l'enllaç P-C, que és bastant forta, però en aquest cas queda lleugerament amagada sota una banda ampla i forta a 1059 cm^{-1} (compost **(5)**) i a 1058 (compost **(6)**) deguda a la vibració $\nu(\text{B-F})$ de l'anió BF_4^- .

Com en els casos anteriors són d'esperar bandes de les vibracions de flexió de l'enllaç C-H dels anells aromàtics al voltant de 750 i 700 cm^{-1} , les quals s'assignen a les bandes agudes i d'intensitat mitjana que s'observen a 748 i 697 cm^{-1} per a **(5)** i a 746 i 694 cm^{-1} per a **(6)**.

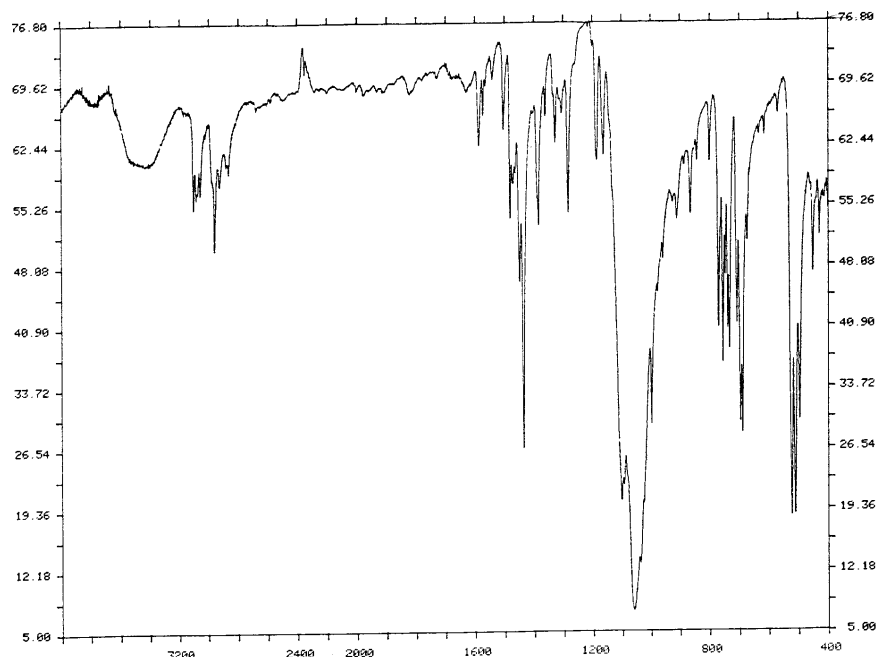


Figura I.3.15 Espectre IR per al complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cim\grave{e}})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (5)

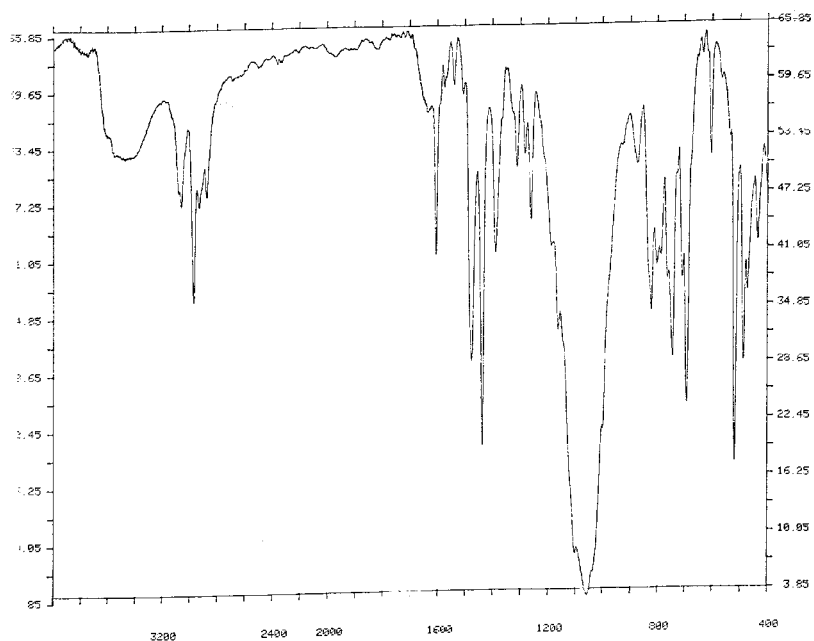


Figura I.3.16 Espectre IR per al complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cim\grave{e}})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (6)

A l'espectre a baixa freqüència (entre 710 i 30 cm^{-1}) s'observa una única banda $\nu(\text{Ru-Cl})$ desplaçada cap a freqüències més altes que en els complexos neutres (3) i (4). En el cas del complex (5) (Figura I.3.17) s'observa a 307 cm^{-1} que

correspon a un desplaçament de 20 cm^{-1} , mentre que per al complex **(6)** (Figura I.3.18) s'observa a 272 cm^{-1} i, per tant, el desplaçament és de 17 cm^{-1} .

Quant a la vibració de tensió de l'enllaç Ru-P s'observa un desplaçament de 12 cm^{-1} cap a freqüències superiors, situant-se a 355 cm^{-1} en l'espectre de **(5)** i a 346 cm^{-1} en el de **(6)**.

A causa de la quelació del lligand, apareix una banda nova que nosaltres assignem a la tensió de l'enllaç Ru-N a 326 cm^{-1} per a **(5)** i a 311 cm^{-1} per a **(6)**.

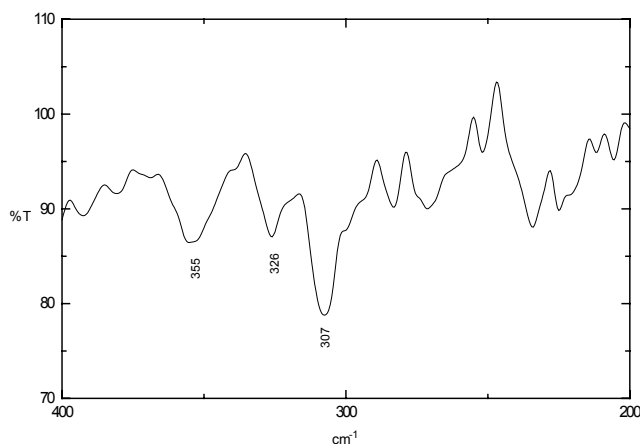


Figura I.3.17 Espectre IR entre 710 i 30 cm^{-1} per al complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (**5**)

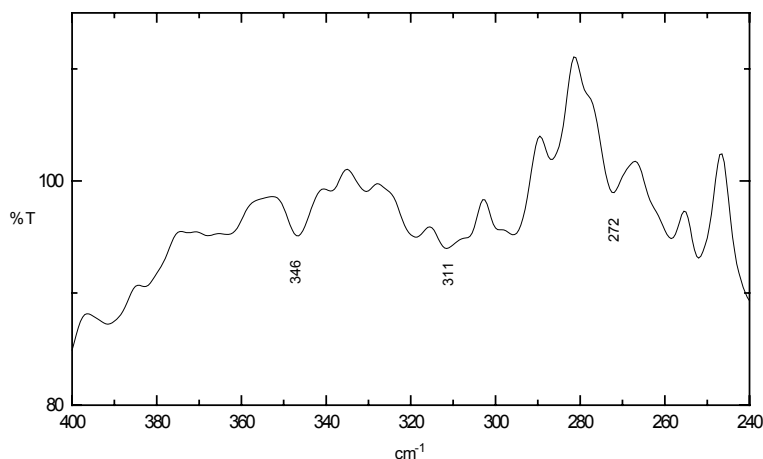


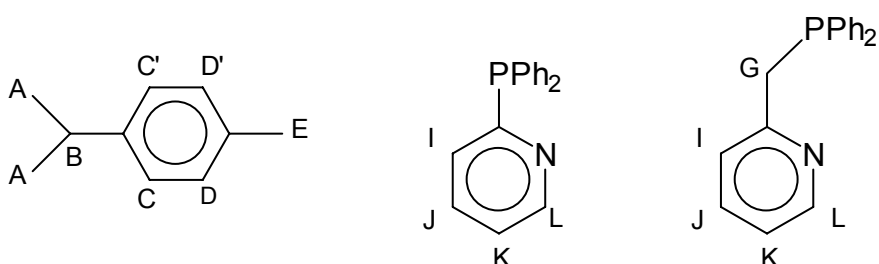
Figura I.3.18 Espectre IR entre 710 i 30 cm^{-1} per al complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (**6**)

Ressonància Magnètica Nuclear

Els espectres han estat enregistrats en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

• ^1H -RMN

En l'espectre ^1H -RMN dels complexos **(5)** i **(6)** es poden observar els senyals deguts al *p*-cimè, al lligand 2-difenilfosfinopiridina **(I)** i al lligand difenilpicolilfosfina **(II)**:



A la Taula I.3.3 es mostren els desplaçaments químics dels diferents senyals, així com la seva multiplicitat i les constants d'acoblament:

Desplaçament químic (δ) en ppm	Complex	
	$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (5)	$[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (6)
A (J_{AB} en Hz)	1.23 s (6.8)	0.88 d (6.9)
E	2.00 s	1.58 s
B (J_{AB} en Hz)	2.65 sp (6.8)	2.04 sp (6.9)
G		4.10 d (12.4)
C (J_{CD} en Hz)	5.56 d (6.0)	5.70 d (5.9)
C' ($J_{\text{CD}'}$ en Hz)	5.97 d (6.1)	5.82 d (6.2)
D (J_{CD} en Hz)	5.48 d (6.0)	5.66 d (5.9)
D' ($J_{\text{CD}'}$ en Hz)	5.81 d (6.1)	5.78 d (6.2)
Ph i py	7.3-8.0 m	7.2-8.0 m
L (J_{KL} en Hz)	8.95 d (5.3)	9.39 d (5.3)

Taula I.3.3 Desplaçaments químics de l'espectre de ^1H -RMN.
d = doblet, s = singlet, sp = septuplet, m = multiplet

Cal destacar d'aquests espectres el desdoblament dels senyals dels protons de l'anell, C i D. En els compostos neutres (3) i (4) ressonaven com a dos doblets, mentre que en aquests s'observen quatre doblets corresponents als protons C, C', D i D'. Aquest fet és degut a que en formar-se el quelat, es perd el pla de simetria que secciona longitudinalment l'anell i, per tant, els protons anomenats C deixen de ser equivalents i passen a ser C i C' (igualment per als D, que passen a ser D i D').

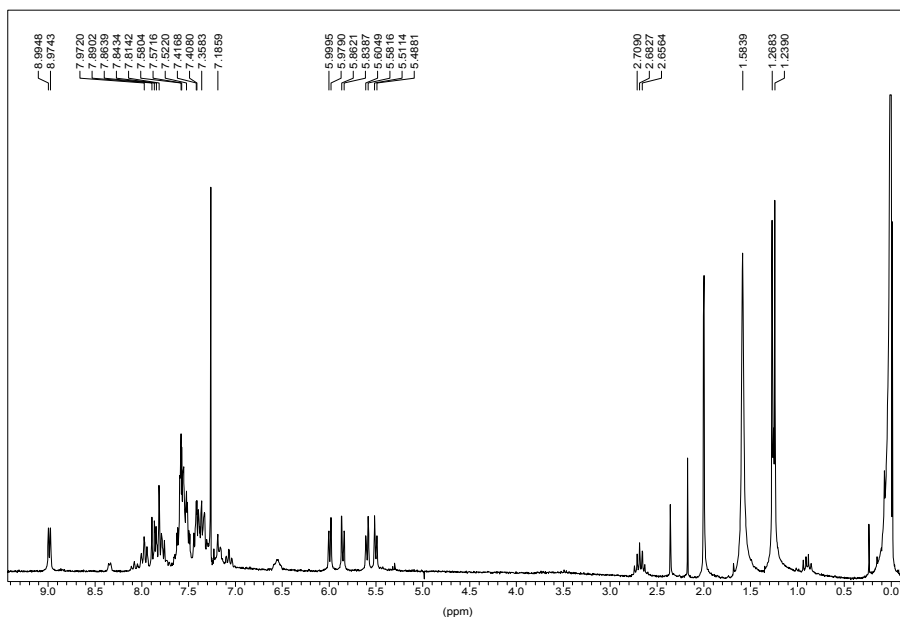


Figura I.3.19 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (5)

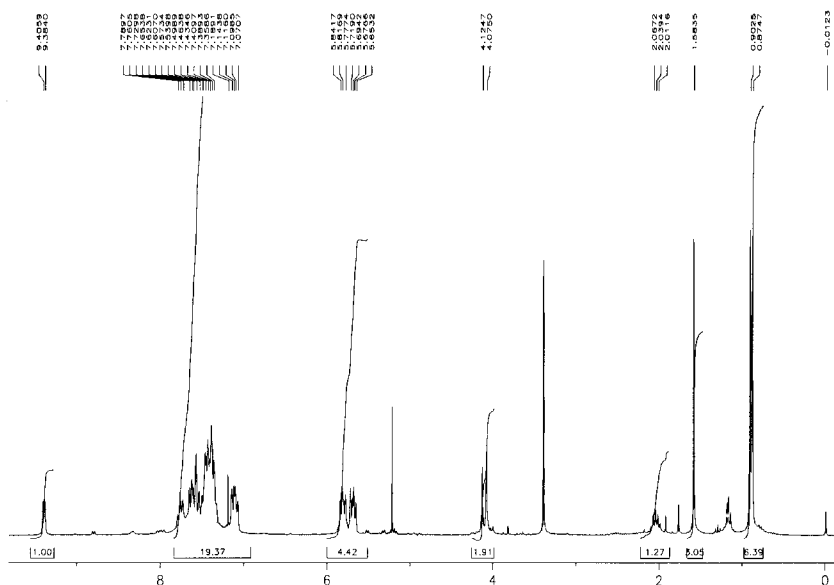


Figura I.3.20 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (6)

Per a l'assignació d'aquests protons ha estat clau l'obtenció de l'espectre bidimensional amb NOE (NOESY) del complex **(5)** (Figura I.3.21).

En aquest podem observar com el protó que ressona a 5.48 ppm en l'espectre de ^1H -RMN té NOE amb el metil E del *p*-cimè, per tant ha de ser un dels protons que estan marcats com a D.

El protó que hem anomenat D', que ressona a 5.81 ppm també té NOE amb aquest grup metílic i per tant s'hi ha de trobar proper.

Per contra, tant el senyal que s'observa a 5.56 ppm com el de 5.97 ppm tenen NOE amb els protons dels grups A i B. Són els que hem anomenat C i C'.

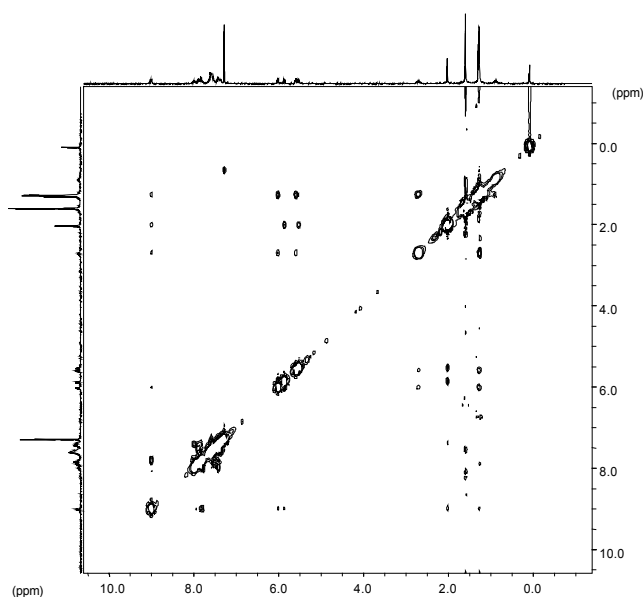


Figura I.3.21 Espectre NOESY del complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (**5**)

Si observem la diagonal de l'espectre, el senyal a 5.48 ppm té NOE amb el senyal a 5.56 ppm i ens indica que pertanyen a protons que es troben propers. És per això que s'assignen els protons C i D tal i com es veu a la Figura I.3.22, on apareix el desplaçament químic i, entre parèntesis, la constant d'acoblament. (El mateix raonament es pot seguir per als protons C' i D')

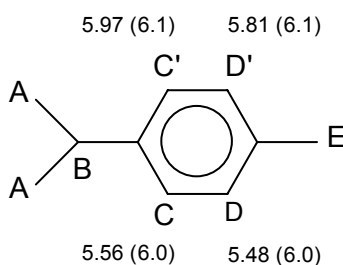
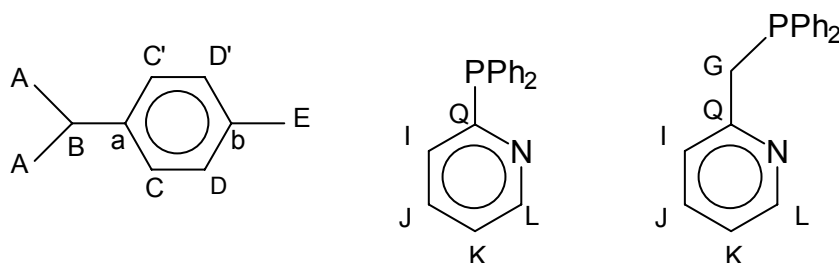


Figura I.3.22

• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En ambdós complexos s'observen els senyals del lligand *p*-cimè i del corresponent lligand fosfina:



A continuació, a la Taula I.3.4, es mostren els desplaçaments químics dels diferents senyals dels espectres de ^{13}C -RMN dels complexos (5) i (6).

Desplaçament químic (δ) en ppm	Complex	
	[RuCl(<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ py)]BF ₄ (5)	[RuCl(<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ CH ₂ py)]BF ₄ (6)
E	18.27 s	17.97 s
A	22.43 d (7.3) i 22.71 d (7.3)	22.17 s i 22.44 s
B	30.89 s	30.93 s
G (J_{GP} en Hz)		41.87 d (21.1)
C (J_{CP} en Hz)	85.76 d (1.8)	88.38 d (1.4)
C' ($J_{\text{C'P}}$ en Hz)	88.20 d (4.6)	92.34 d (3.4)
D (J_{DP} en Hz)	84.79 d (1.8)	87.62 d 1.0)
D' ($J_{\text{D'P}}$ en Hz)	88.01 d (4.6)	91.18 d (3.0)
a	101.89 s	104.10 s
b	110.97 s	114.13 s
Ph i py	128.67-138.96	124.46-140.39
L (J_{LP} en Hz)	154.47 s	159.04 s
Q (J_{QP} en Hz)	154.89 d (16.4)	161.93 d (6.9)

Taula I.3.4 Desplaçaments químics dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

d = doblet, s = singlet

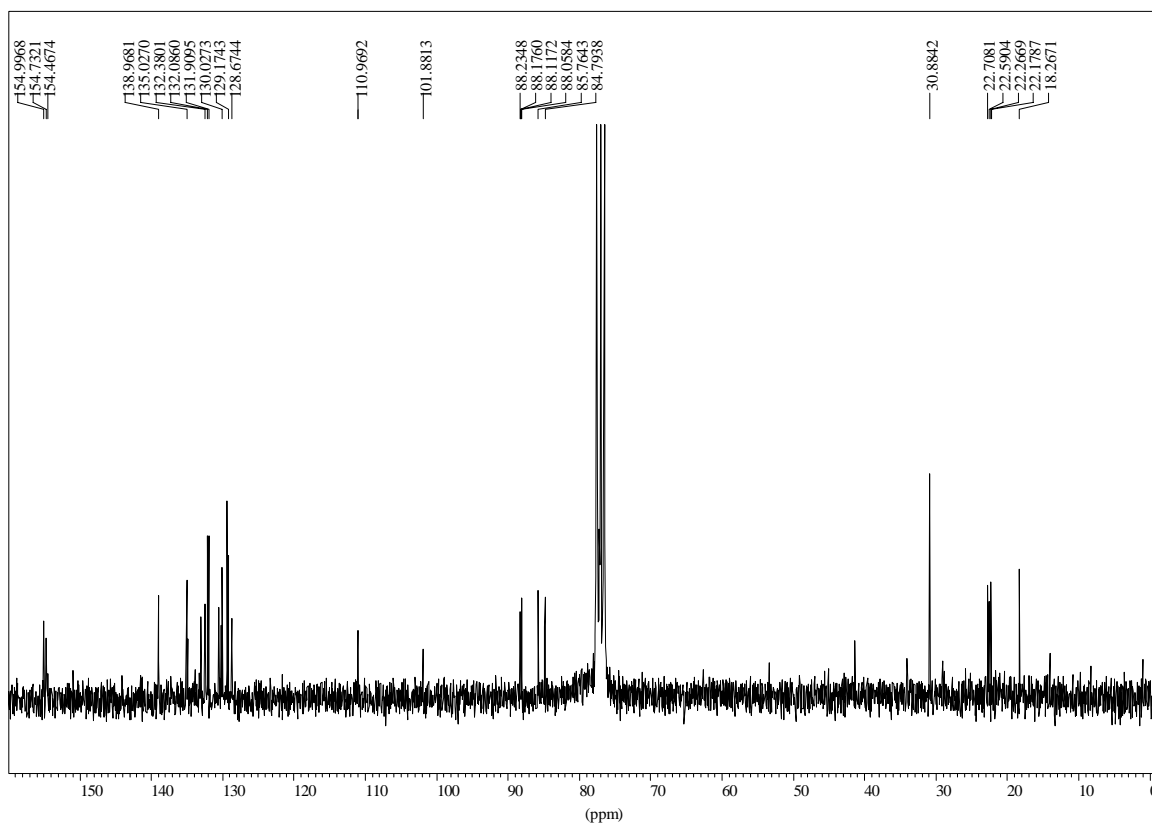


Figura I.3.23 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (5)

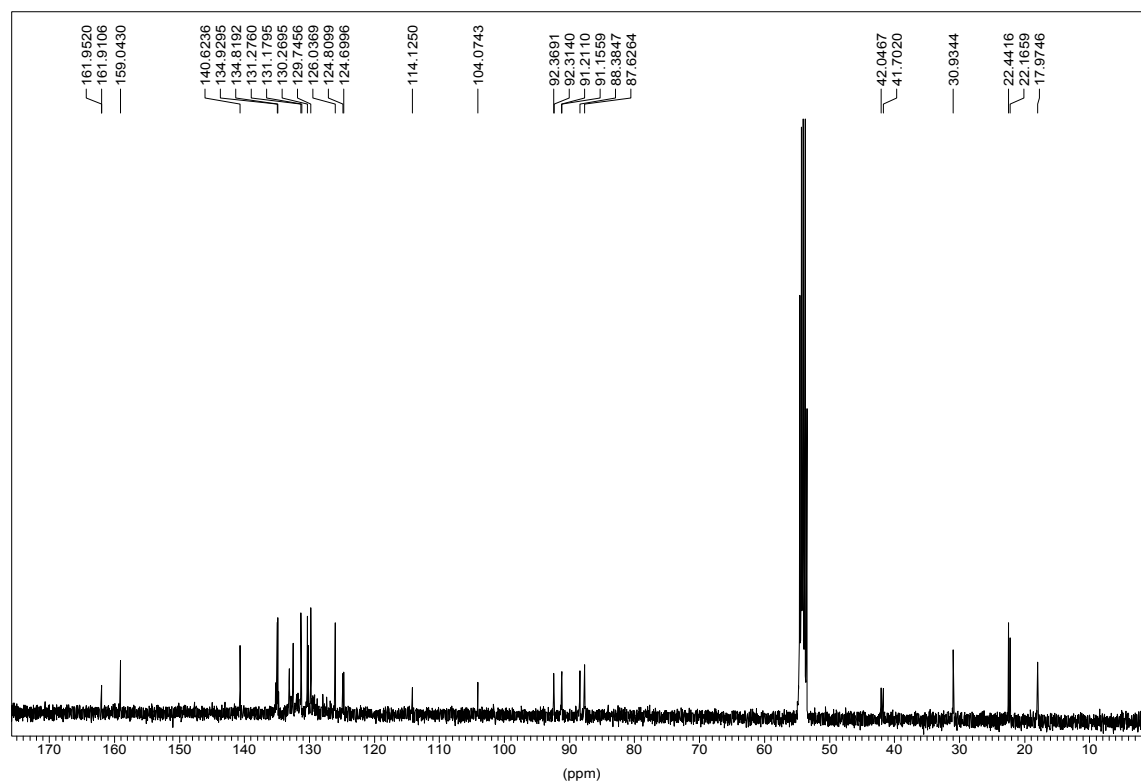


Figura I.3.24 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (6)

L'assignació dels senyals de l'espectre de ^{13}C -RMN s'ha realitzat amb l'ajuda de l'espectre de correlació heteronuclear (HMQC) del complex **(5)** el qual ens dona informació sobre quins senyals de protó i carboni corresponen a àtoms que estan directament enllaçats.

En aquest espectre (Figura I.3.25) s'observa com el senyal que ressona a 1.23 ppm en l'espectre de ^1H -RMN, corresponent al metil A de l'isopropil, està relacionat amb els dos senyals a 22.43 i 22.71 ppm de l'espectre de ^{13}C -RMN.

Els protons del metil E que ressonen a 2.00 ppm en l'espectre de ^1H -RMN estan enllaçats al carboni que ho fa a 18.27 ppm.

Pel que fa als carbonis C, C', D i D' observem que aquells protons que ressonen a valors de δ més petits (5.48 i 5.56 ppm) i que hem assignat als protons D i C en base a l'espectre NOESY, estan enllaçats als carbonis que ressonen també a valors de δ més petits (84.79 i 95.76 ppm). Així assignem aquests valors als carbonis D i C respectivament.

L'altre grup de senyals que es troba a valors de δ més alts en l'espectre de ^1H -RMN (5.81 i 5.97 ppm) assignats als protons D' i C', es relacionen amb els valors a 88.01 i 88.20 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN.

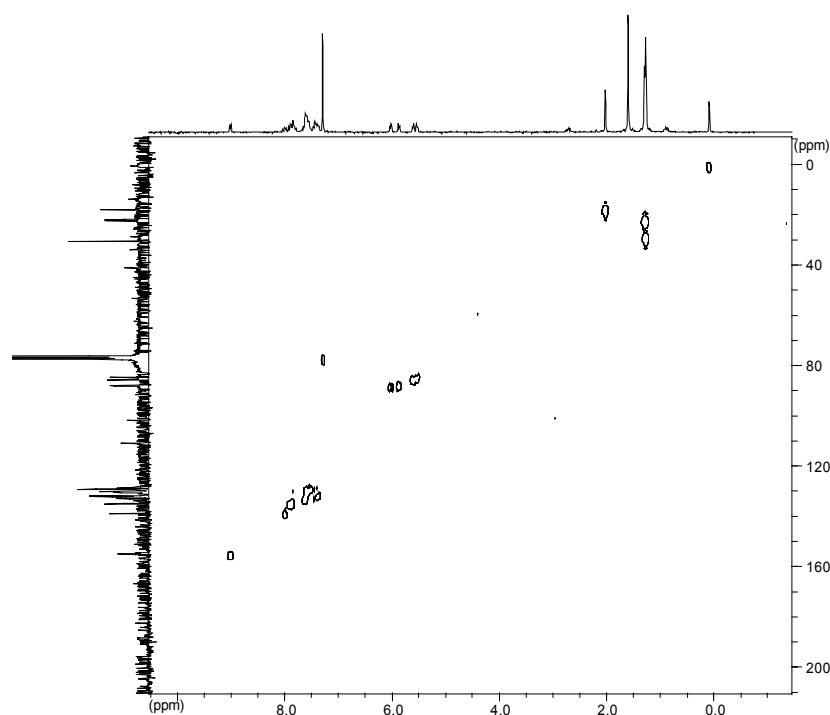


Figura I.3.25 Espectre HMQC del complex $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (**5**)

D'aquesta manera, l'assignació queda, paral·lelament al que s'havia fet per als protons, tal i com es mostra a la Figura I.3.26 (on es veuen els noms, els desplaçaments químics i les constants d'acoblament C-P).

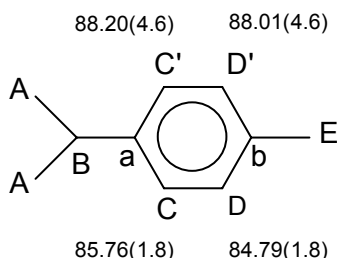


Figura I.3.26

• $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres d'ambdós complexos presenten un únic senyal en forma de singlet. Cal destacar, però, la gran diferència que hi ha entre llurs desplaçaments químics. Mentre que per al complex **(5)** el senyal es troba a $\delta = -17.42$ ppm (Figura I.3.27), per al complex **(6)** el senyal s'observa a $\delta = 54.04$ ppm (Figura I.3.28).

Aquest desplaçament cap a camps més forts, en el primer cas, i cap a camps més febles en el segon, s'ha d'atribuir a la coordinació del nitrogen de la piridina al centre metàl·lic. La quelació en el complex **(5)** dona lloc a anells de quatre membres, molt tensionats, en els quals el ^{31}P ressona a camps més alts.^{29,71}

En canvi, l'anell de cinc membres del complex **(6)** fa que el fòsfor ressoni a camps més baixos. Aquest fet concorda amb complexos amb lligands semblants trobats a la bibliografia.^{70,72,73}

⁷¹ A. Maisonnat, J.P. Farr, M.M. Olmstead, C.T. Hunt, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3961.

⁷² H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, *Anales de Química Int. Ed.*, **93** (1997) 28.

⁷³ J.T. Mague, J.L. Krinsky, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 1962.

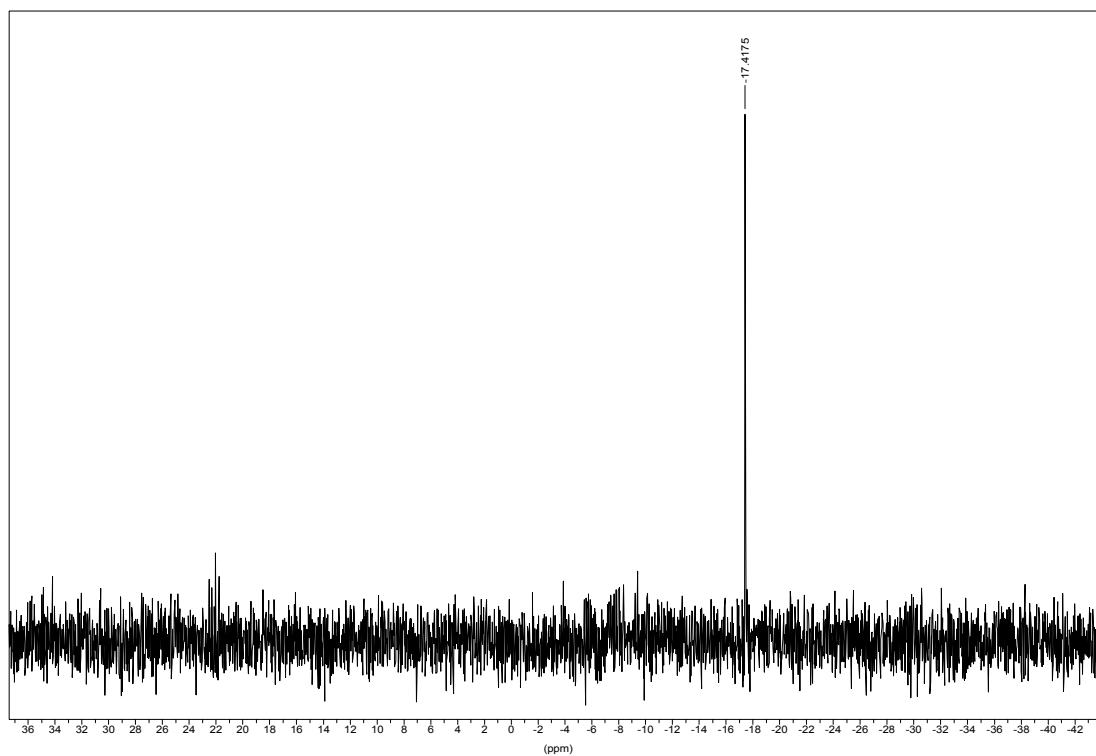


Figura I.3.27 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (5)

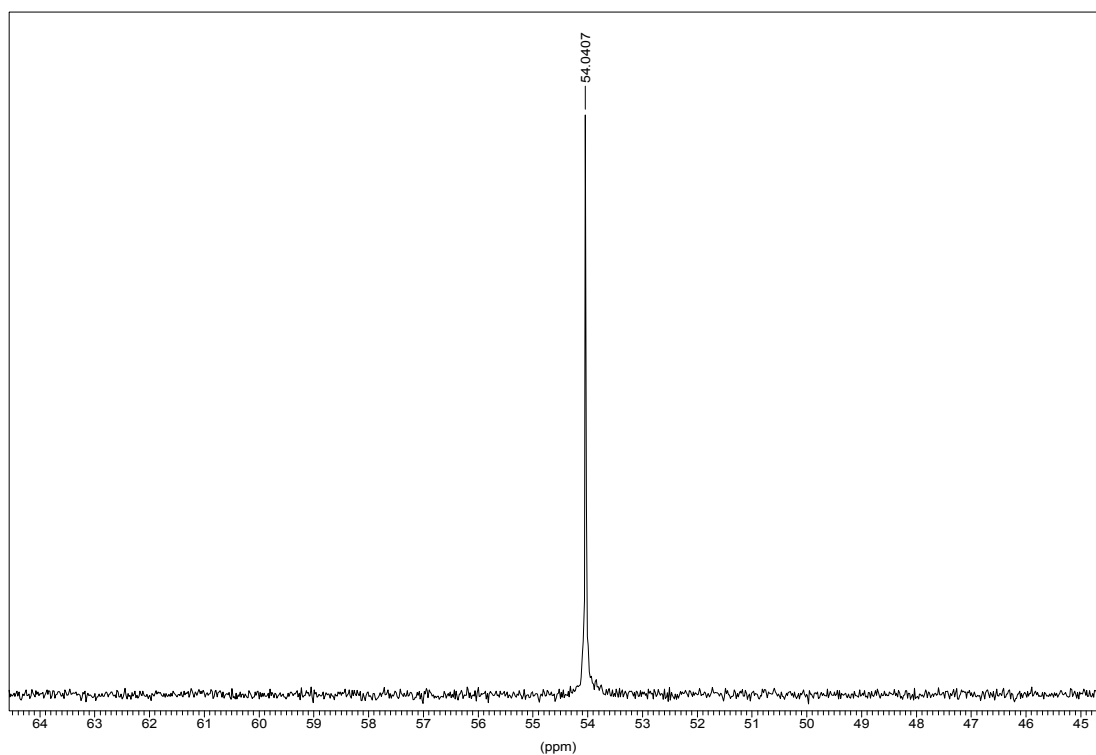


Figura I.3.28 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (6)

Anàlisis elementals de C, H i N

Els resultats de les anàlisis elementals per als complexos **(5)** i **(6)** es mostren en forma de taula. A cada columna hi trobem el resultat experimental i, entre parèntesis, el teòric:

Complex	%C	%H	%N
[RuCl(<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ py)]BF ₄ (5)	52.3(52.3)	4.8(4.5)	2.4(2.3)
[RuCl(<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ CH ₂ py)]BF ₄ ·1/2CH ₂ Cl ₂ (6)	50.9(50.5)	4.7(4.6)	2.0(2.1)

3.4. Complexos arens de Ru(II) amb els lligands

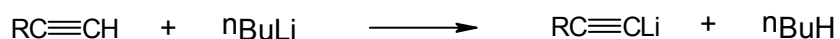
$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ on R = Ph, ^tBu, *p*-Tol i PPh_2 .

3.4.1. R = Ph (7), ^tBu (8) i *p*-Tol (9)

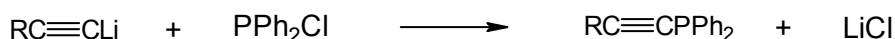
Mètode sintètic i propietats físiques

- i. Síntesi de les fosfines acetilèniques $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (on R = Ph (III), ^tBu (IV) i *p*-Tol (V)):

Aquestes es van sintetitzar seguint el mètode prèviament descrit a la literatura⁷⁴. De forma general es fa reaccionar l'acetilè terminal dissolt en èter amb la quantitat equivalent de ⁿBuLi formant-se l'acetilur de liti.



Tot seguit s'addiciona a baixa temperatura PPh_2Cl dissolt en èter. Després de filtrar el LiCl format, s'evapora la solució a sequedat i l'oli resultant es cristal·litza en un mínim de metanol.



- ii. Síntesi dels complexos $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})]$ (on R = Ph (7), ^tBu (8) i *p*-Tol (9)):

Malgrat que el compost (8) ha estat sintetitzat prèviament per tal de ser usat com a precursor de compostos heteropolinuclears⁷⁵, descriurem la seva síntesi i caracterització.

Els compostos (7), (8) i (9) es van obtenir per reacció del compost dimèric (1) $[\{\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\}_2]$ dissolt en clorur de metilè amb dos equivalents del lligand fosfina $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (on R = Ph (III), ^tBu (IV) i *p*-Tol (V)).

⁷⁴ A.J. Carty, N.K. Hota, T.W. Ng, H.A. Patel, T.J. O'Connor, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 2706.

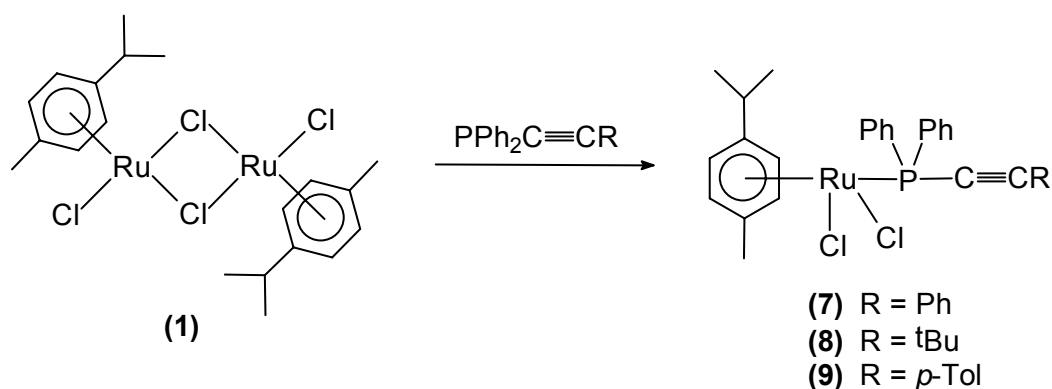
⁷⁵ D.F. Jones, P.H. Dixneuf, A. Benoit, J. Le Marouille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1217.

Després d'agitar la solució durant vint hores a temperatura ambient, s'evapora a sequedat. El sòlid resultant es renta amb hexà, es dissol en un mínim de clorur de metilè i es precipita afegint hexà.

S'obtenen així cristalls de color granat amb un rendiment al voltant del 60-70 % depenent del compost.

Els compostos obtinguts són solubles en dissolvents com alcohols o clorur de metilè. En canvi són insolubles en solvents com l'hexà.

Són compostos estables a l'aire, però és aconsellable manipular-los sota atmosfera de nitrogen.



Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'Infraroig

A l'espectre IR entre 4000 i 400 cm^{-1} les bandes més destacables són aquelles que pertanyen a les vibracions de tensió del triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$. Aquestes s'observen entre 2166 i 2169 cm^{-1} , energies una mica menors a les observades en acetilens disubstituïts (2190 cm^{-1} – 2260 cm^{-1}). Aquest fet ja va ser observat en espectres IR de complexos de ferro del tipus $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}]^+$.⁷⁶

R	Ph (7)	^t Bu (8)	<i>p</i> -Tol (9)
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	2169	2166	2166

⁷⁶ E. Louattani, A. Lledós, J. Suades, A. Álvarez-Larena, J.F. Piniella, *Organometallics*, **14** (1995) 1053.

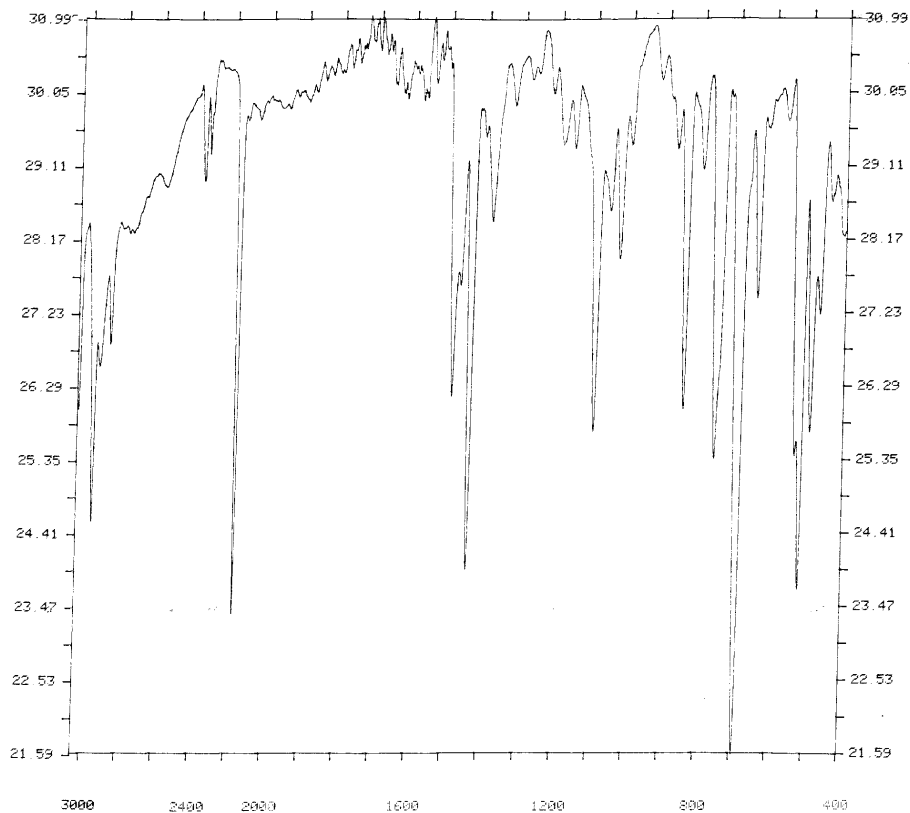


Figura I.3.29 IR del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cim\`e})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (7)

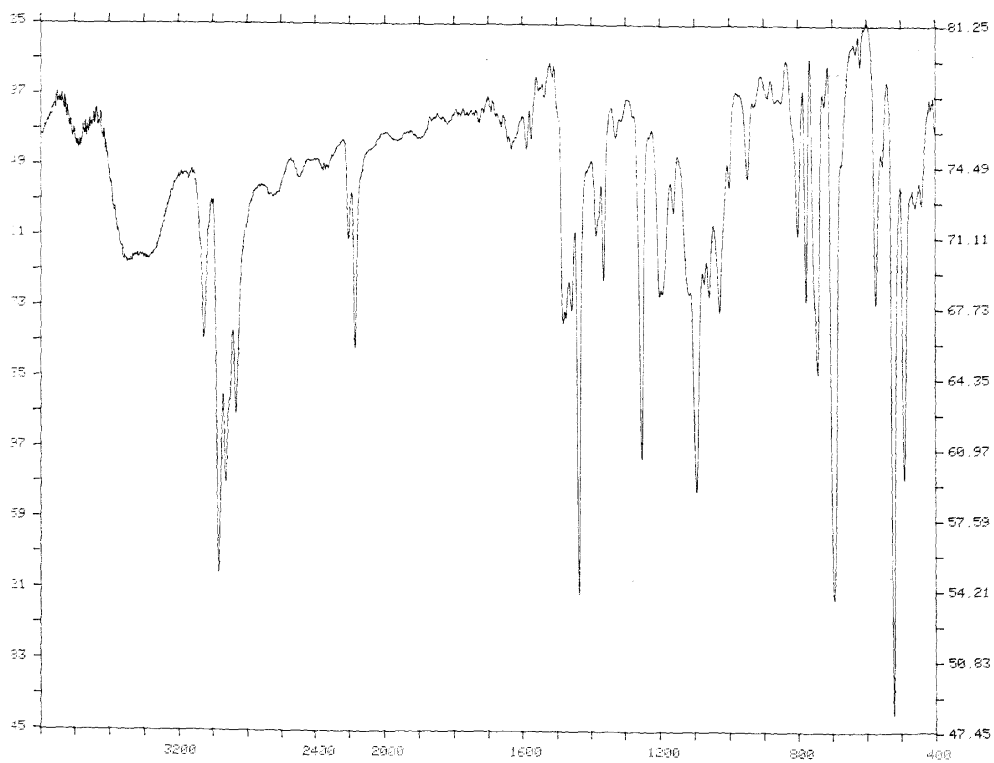


Figura I.3.30 IR del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cim\`e})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ (8)

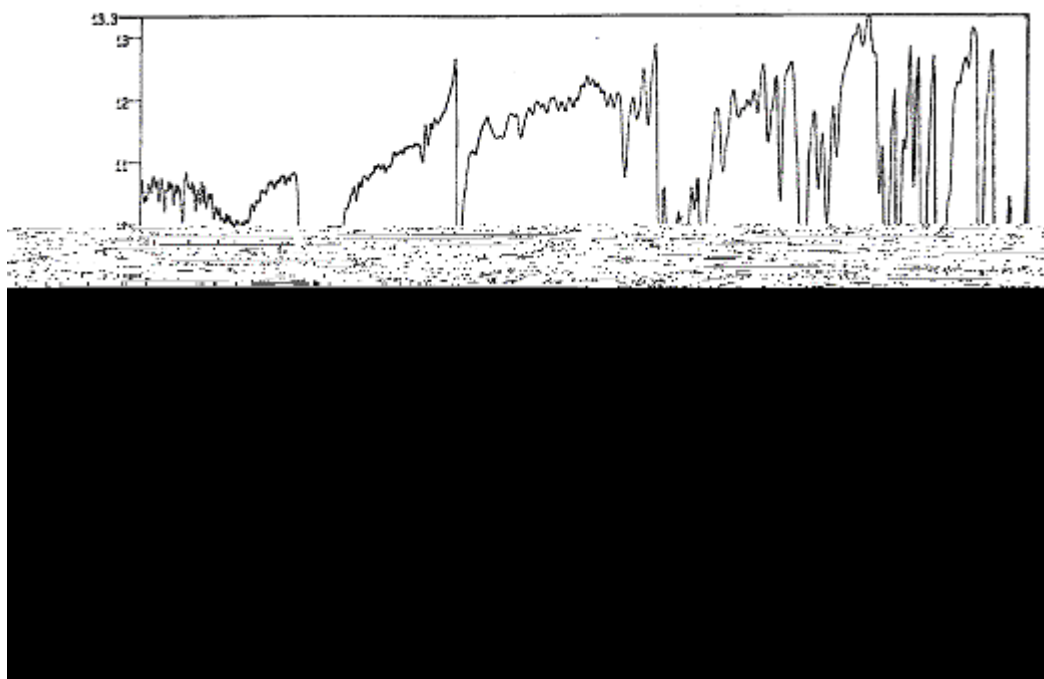


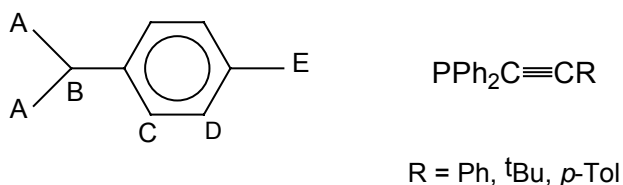
Figura I.3.31 IR del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}\textit{p}\text{-Tol})]$ (**9**)

Ressonància magnètica nuclear

Tots els espectres s'han realitzat en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

• ^1H -RMN

En els espectres ^1H -RMN dels complexos (**7**), (**8**) i (**9**) s'observen els senyals deguts al lligand *p*-cimè, així com els deguts al lligand fosfina.



La Taula I.3.5 (pàg. 87) mostra els desplaçaments químics dels espectres ^1H -RMN dels complexos amb fosfines acetilèniques.

Els senyals corresponents al lligand *p*-cimè són:

- Doblet entre 1.07 i 1.14 ppm amb $J_{\text{AB}} = 6.9$ Hz corresponent als metils del grup isopropil.

- Septuplet entre 2.78 i 2.90 ppm ($J_{AB} = 6.9$ Hz) assignable a l'hidrogen B de l'isopropil.
- Singlet entre 1.80 i 1.95 ppm corresponent al metil E.
- Un doblet entre 5.11 i 5.23 ppm amb $J = 5.8$ Hz que s'assigna als hidrògens C de l'anell i un altre doblet entre 5.20 i 5.30 ppm amb el mateix valor de la constant d'acoblament que s'assigna als hidrògen D de l'anell per analogia als compostos anteriors.

Un fet observable en els espectres de ^1H -RMN d'aquests complexos és que els senyals dels hidrògens A, B i E s'observen a camps menors que en els complexos neutres descrits prèviament en aquest treball (**2**), (**3**) i (**4**). A més a més, la majoria dels hidrògens de l'arè en els complexos (**7**), (**8**) i (**9**) segueixen l'ordre (de camp més gran a menys gran):

R: Ph > *p*-Tol > tBu

Els senyals dels lligands $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ no mostren cap característica particular, situant-se en les posicions esperades de l'espectre.

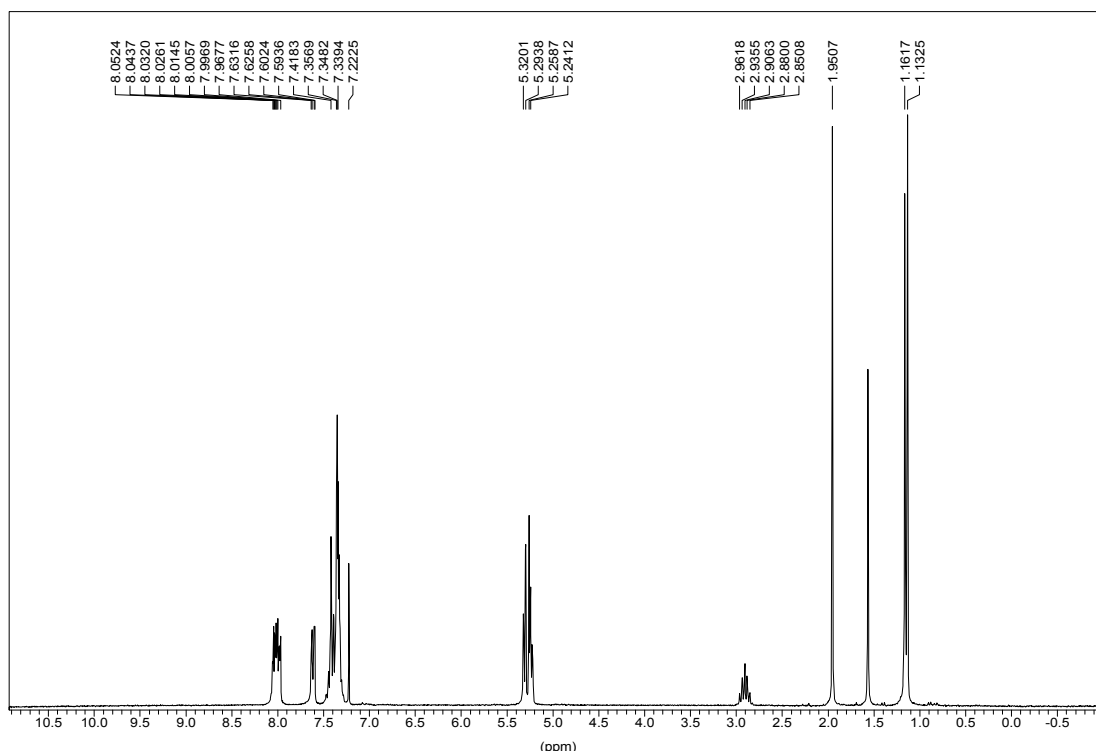


Figura I.3.32 Espectre de ^1H -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (**7**)

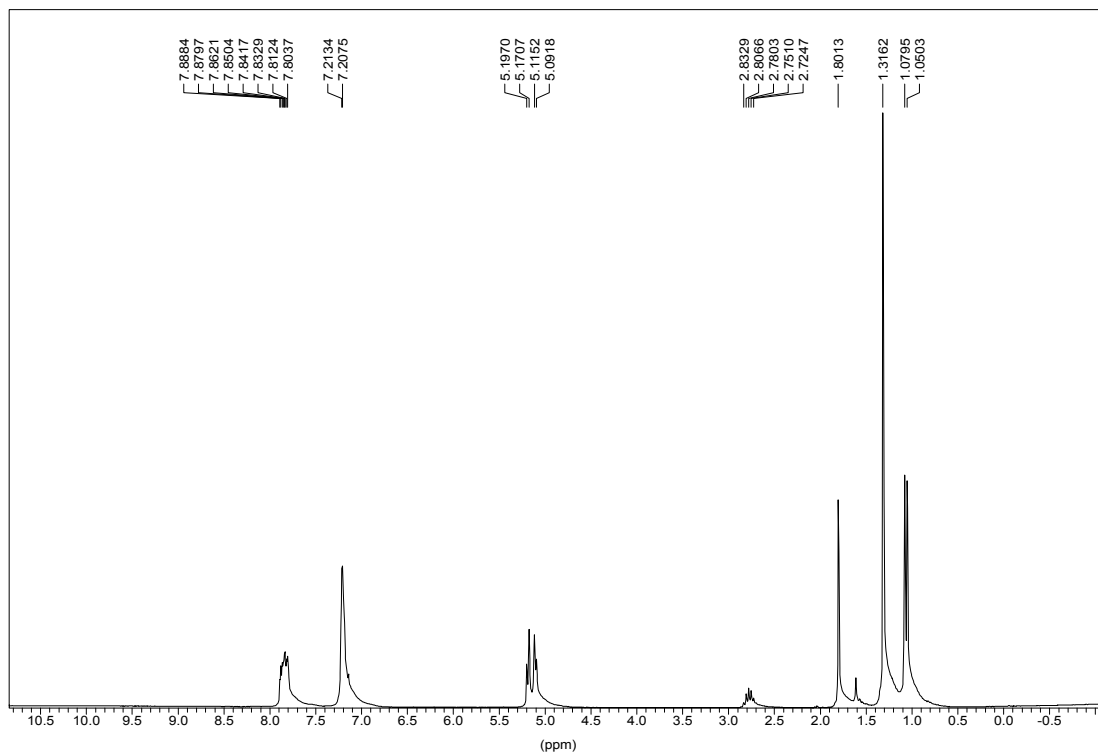


Figura I.3.33 Espectre de ^1H -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ (8)

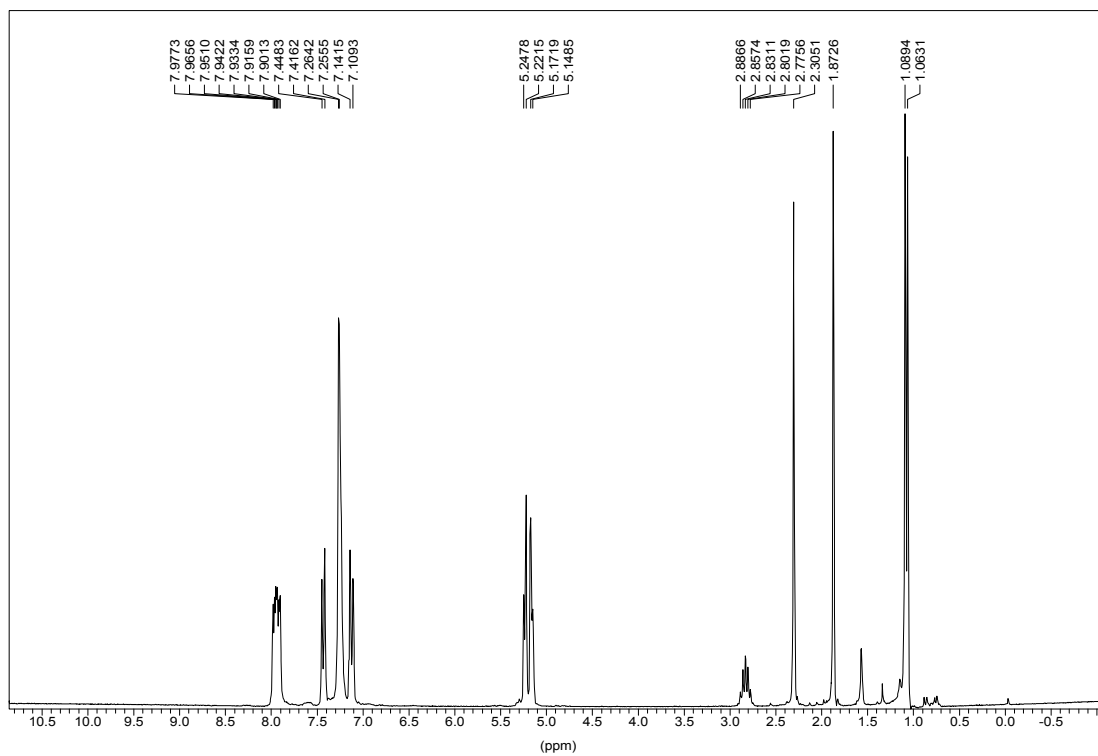
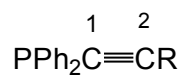
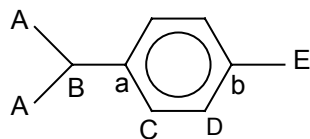


Figura I.3.34 Espectre de ^1H -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^p\text{-Tol})]$ (9)

• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN


R = Ph, *t*Bu, *p*-Tol.

La Taula I.3.6 (pàg.87) mostra els desplaçaments químics de ^{13}C observats per als tres compostos. La seva assignació s'ha fet segons les dades prèviament descrites a la literatura.^{63,76}

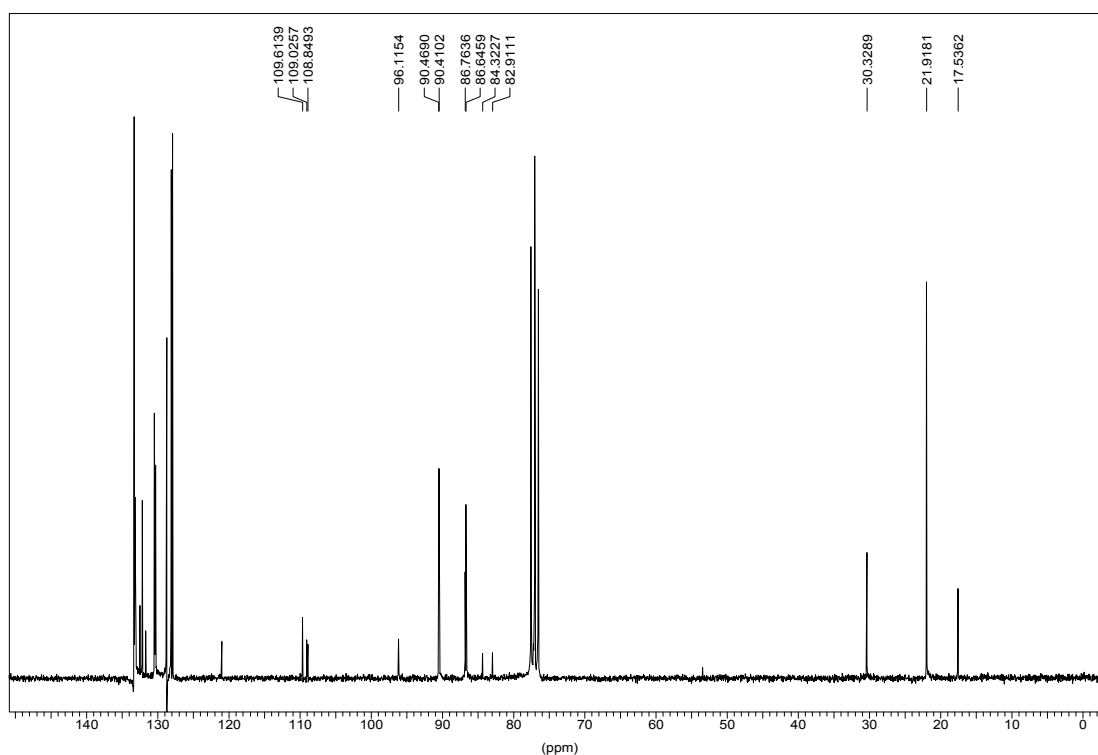


Figura I.3.35 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (7)

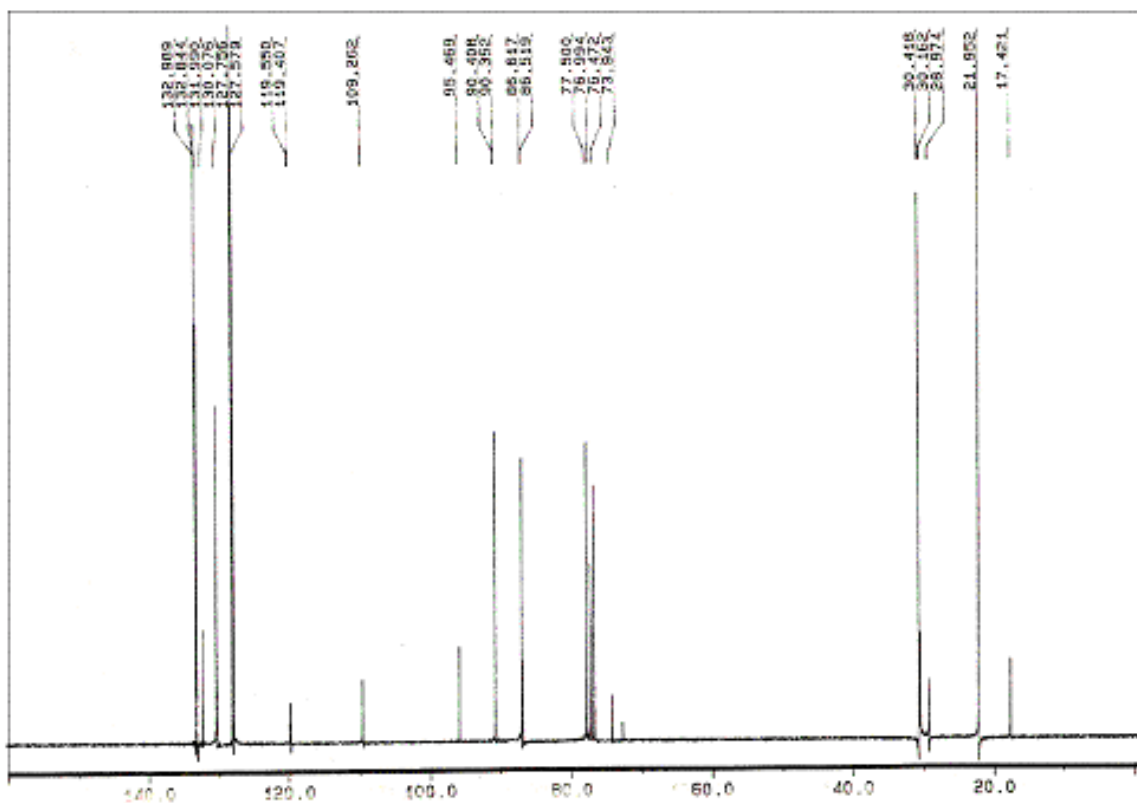


Figura I.3.36 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ (8)

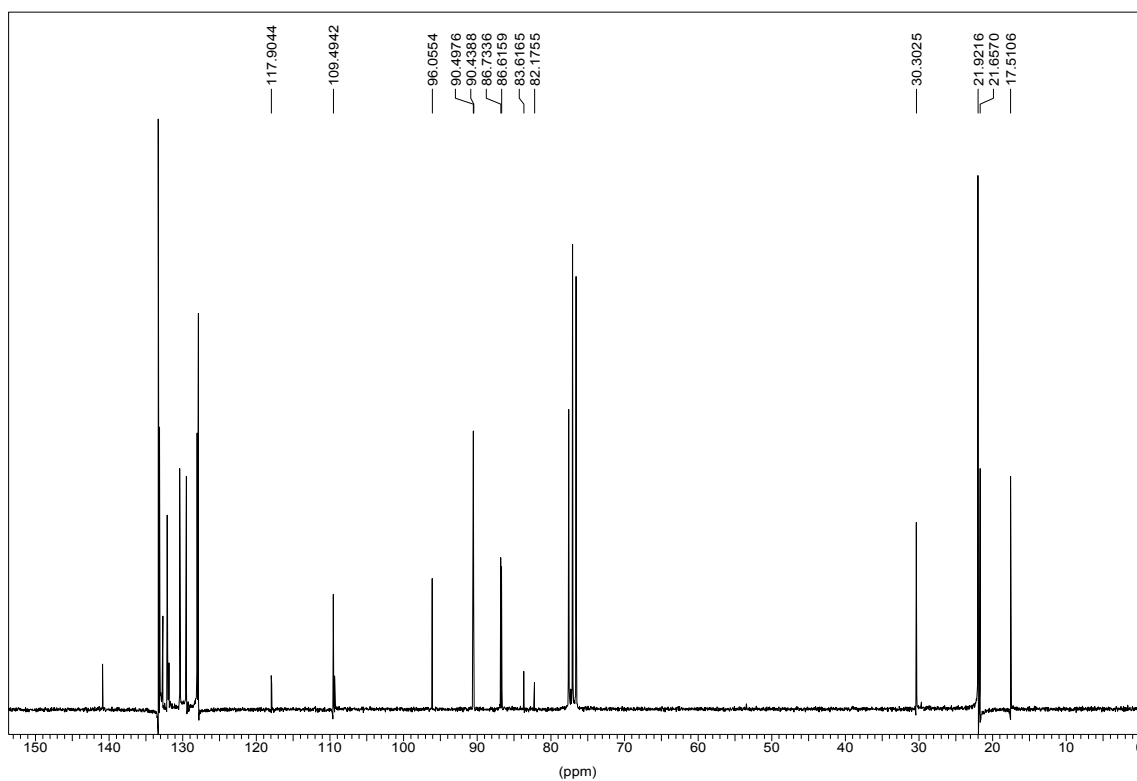
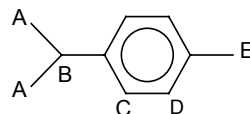


Figura I.3.37 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^p\text{-Tol})]$ (9)

**Taula I.3.5 ^1H -RMN. Desplaçaments químics (δ , ppm) dels àtoms d'hidrogen per als tres compostos.
(Entre parèntesis la multiplicitat i la constant d'acoblament en Hz)**

Compost	A	B	C	D	E	Altres
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$	1.14 (d, 6.9)	2.90 (sp, 6.9)	5.23 (d, 5.8)	5.30 (d, 5.8)	1.95 (s)	7.64 (m, Ph)
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$	1.07 (d, 6.9)	2.78 (sp, 6.9)	5.11 (d, 5.8)	5.20 (d, 5.8)	1.80 (s)	1.32 (s, ^tBu) 7.85 (m, Ph)
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}\textit{p}\text{-Tol})]$	1.07 (d, 6.9)	2.83 (sp, 6.9)	5.16 (d, 5.8)	5.24 (d, 5.8)	1.87 (s)	2.31 (s, Tol) 7.54 (m, Ph)

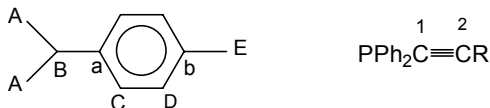
s = singlet, d = doblet, sp = septuplet, m = multiplet



**Taula I.3.6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Desplaçaments químics (δ , ppm) dels àtoms de ^{13}C per als tres compostos.
(Entre parèntesis la multiplicitat i la constant d'acoblament en Hz.)**

Compost	A	B	C	D	E	a	b	Altres
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$	21.83 (s)	30.25 (s)	86.68 (d, 5.5)	90.26 (d, 4.6)	17.46 (s)	96.04 (s)	109.54 (s)	83.50 (d, 88.8, C^1) 108.85 (d, 11.1, C^2)
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$	21.95 (s)	30.16 (s)	86.57 (d, 6.2)	90.38 (d, 3.6)	17.42 (s)	95.47 (s)	109.26 (s)	74.74 (d, 101.6, C^1) 119.48 (d, 9.0, C^2) 30.42 (s, ^tBu)
$[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}\textit{p}\text{-Tol})]$	21.60 (s)	30.00 (s)	86.34 (d, 5.5)	90.12 (s)	17.17 (s)	95.72 (s)	109.16 (s)	88.55 (d, 91.6, C^1) 117.48 (d, 3.7, C^2) 21.31 (s, Tol)

s = singlet, d = doblet, sp = septuplet, m = multiplet



Un estudi recent del nostre grup d'investigació⁷⁶ ha mostrat que la diferència en els desplaçaments químics dels C acetilènics per a diferents compostos en l'espectre de ^{13}C -RMN ($\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1$) està relacionada amb la polarització del triple enllaç i que les variacions de la seva suma ($\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1$) és indicativa de la càrrega del sistema $\text{C}\equiv\text{C}$.

Aquest estudi experimental i teòric es va centrar en els complexos del tipus $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}]^+$ i es va concloure que la polarització del triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$ en els complexos és més gran que en el lligand lliure, però menor que en el catió fosfoni $[\text{RPPH}_2\text{C}\equiv\text{CR}]^+$. Els valors de la diferència ($\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1$) en els complexos **(7)**, **(8)** i **(9)** són:

Complex	(7)	(8)	(9)
$(\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1)$	25.35 ppm	44.74 ppm	29.00 ppm

Aquests valors són lleugerament superiors als trobats per als lligands lliures:

Lligands	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol}$
$(\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1)$	22.9 ppm	44.3 ppm	23.6 ppm

Els valors trobats per als nostres complexos **(7)**, **(8)** i **(9)** són força menors als mesurats per als complexos de ferro catiónics:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}]^+$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol}$
$(\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1)$	35.45 ppm	57.0 ppm	36.5 ppm

Tanmateix, els valors de la suma ($\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1$) en els complexos **(7)**, **(8)** i **(9)** són:

Complex	(7)	(8)	(9)
$(\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1)$	192.35 ppm	193.88 ppm	206.03 ppm

També són molt semblants als trobats per als lligands no coordinats:

Lligands	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol}$
$(\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1)$	195.9 ppm	194.7 ppm	194.2 ppm

Els valors també són molt semblants als trobats pels complexos catiónics de ferro:

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}]^+$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$	L = $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol}$
$(\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1)$	196.0 ppm	198.8 ppm	196.5 ppm

Els valors petits de $(\delta\text{C}^2 - \delta\text{C}^1)$ a **(7)**, **(8)** i **(9)** en comparació amb els mateixos dels complexos de ferro, es poden explicar pel caràcter neutre dels primers que induïrien una diferència de càrrega en els C acetilènics menor que en els complexos catiónics de ferro. En aquests últims, la càrrega positiva juntament amb el fort caràcter acceptor dels CO afavoririen una forta polarització de l'enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$. Malgrat aquesta polarització, la càrrega total del sistema acetilènic es manté, tal com es dedueix dels valors de $(\delta\text{C}^2 + \delta\text{C}^1)$.

• $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres mostren un senyal en forma de singlet entre -2.32 i -7.53 ppm, que corresponen a una fosfina acetilènica que actua com a lligand terminal a dos electrons.⁷⁶

Compost	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (δ)
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$	-5.78
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$	-7.53
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol})]$	-2.32

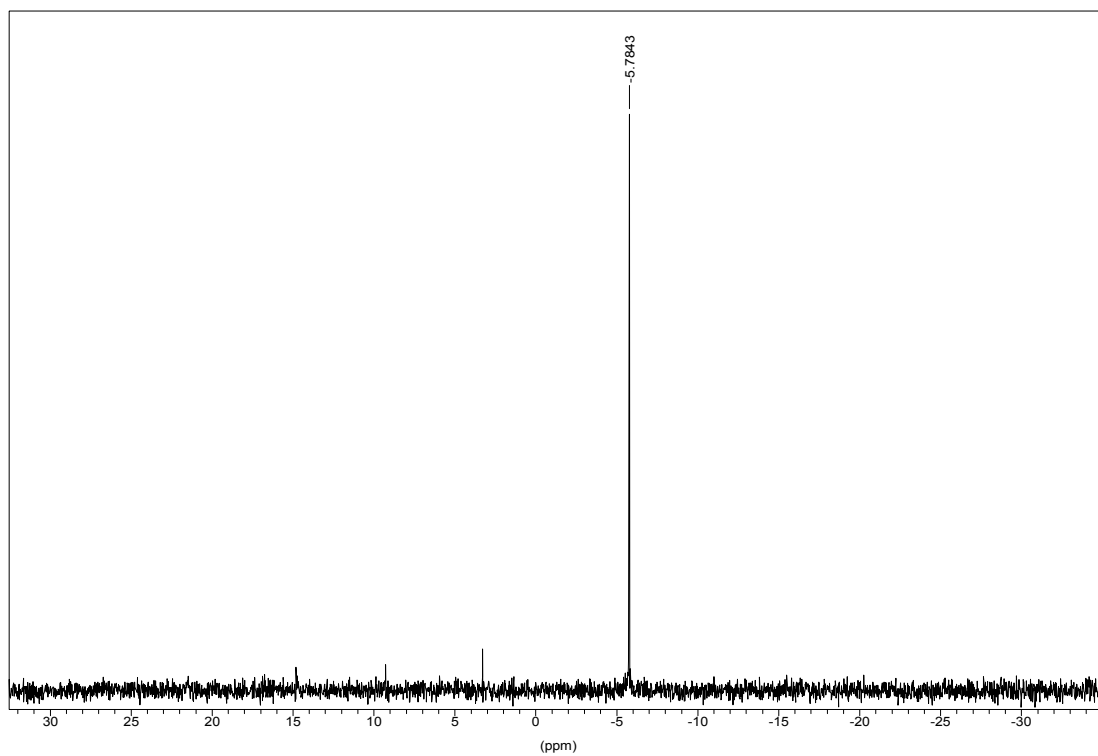


Figura I.3.38 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (7)

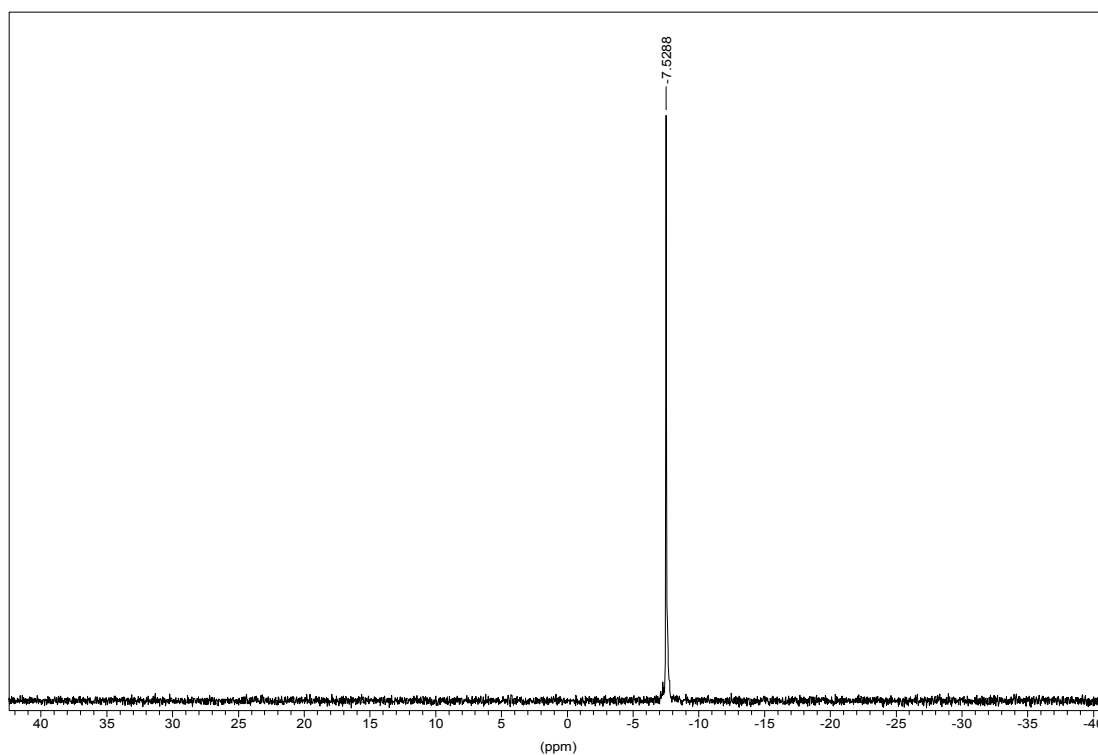


Figura I.3.39 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ (8)

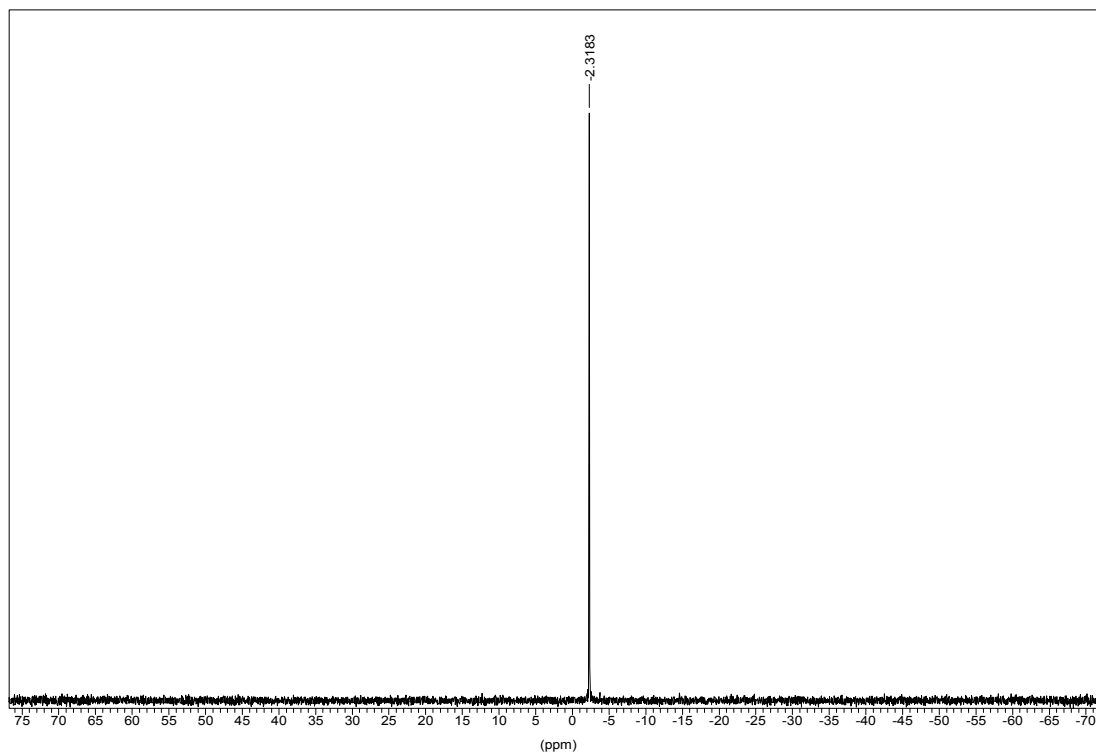


Figura I.3.40 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{Cp-Tol})]$ (9)

Anàlisis elementals de C i H

Les dades analítiques estan força d'acord amb les estructures proposades:

Complex	(7)		(8)		(9)	
	exp.	teòric*	exp.	teòric	exp.	teòric
% C	57.3	57.7	58.4	58.5	60.2	61.4
% H	4.5	4.7	5.5	6.3	5.1	5.1

* Calculat per a la fórmula $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

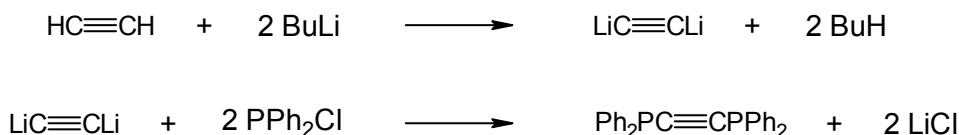
3.4.2. R = PPh₂ (10)

Mètode sintètic i propietats físiques

i. Síntesi del lligand PPh₂C≡CPh₂:

Aquest es va preparar seguint el mètode descrit a la literatura.⁷⁷

L'acetilè HC≡CH és litiat amb BuLi en èter i després es fa reaccionar amb dos equivalents de PPh₂Cl en el mateix dissolvent. Després d'eliminar el LiCl format per filtració, s'evapora el solvent i es cristal·litza la fosfina amb metanol.



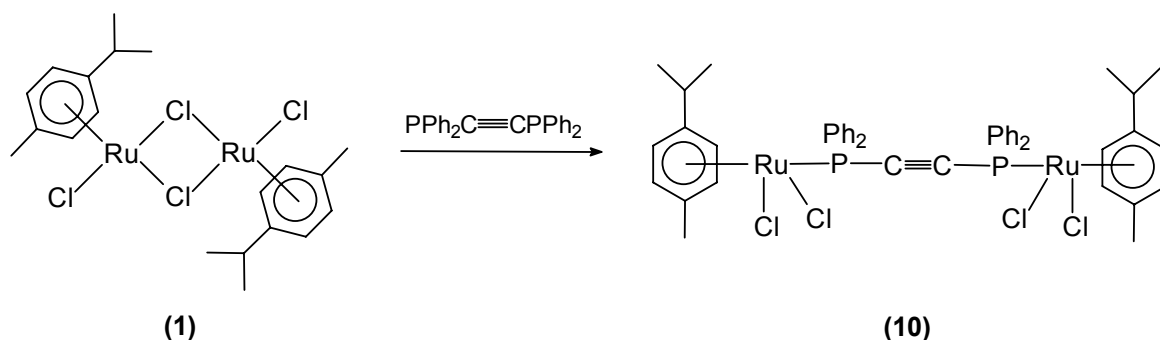
ii. Síntesi del complex [{RuCl₂(*p*-cimè)}₂(PPh₂C≡CPh₂)] (10):

El complex (10) s'obté per reacció del compost dimèric (1) [{RuCl₂(*p*-cimè)}₂] amb un equivalent de PPh₂C≡CPh₂ en clorur de metilè tota la nit a temperatura ambient. La solució s'evapora a sequedat i finalment es renta amb hexà.

El sòlid resultant és el compost (10), que cristal·litza amb una mescla de clorur de metilè i hexà obtenint-se uns cristalls de color granat.

El compost (10) és soluble en solvents com alcohols, clorur de metilè i tetrahidrofuran. És insoluble en solvents com l'hexà.

Malgrat ser estable a l'aire, és aconsellable manipular-lo sota atmosferes inerts.

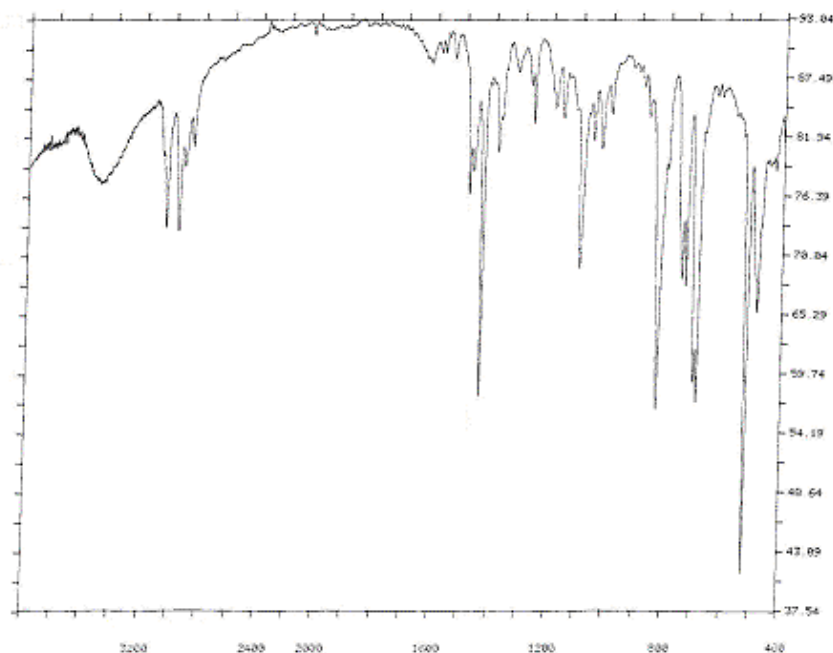


⁷⁷ a) R.B. King, A. Efraty, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2374. b) E. Louattani, *Étude de la capacité bifonctionnelle des Phosphines Acétyleniques. Synthèse des complexes hétérométalliques*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1991).

Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'infraroig

L'espectre IR en la regió $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ mostra les mateixes absorcions que el complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (**7**) excepte en la regió de les vibracions de tensió dels triples enllaços, entre 2260 i 2150 cm^{-1} , on no s'observa cap absorció. Això està d'acord amb una coordinació simètrica del lligand a dos fragments $\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})$.

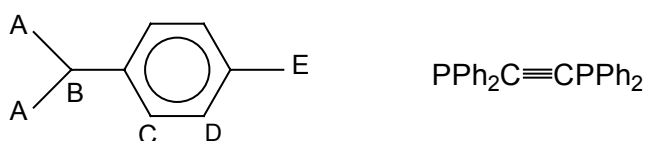


Ressonància magnètica nuclear

Tots els espectres s'han realitzat en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

- ^1H -RMN

En l'espectre ^1H -RMN del compost (**10**) s'observen els senyals deguts al lligand *p*-cimè, així com els deguts al lligand fosfina.



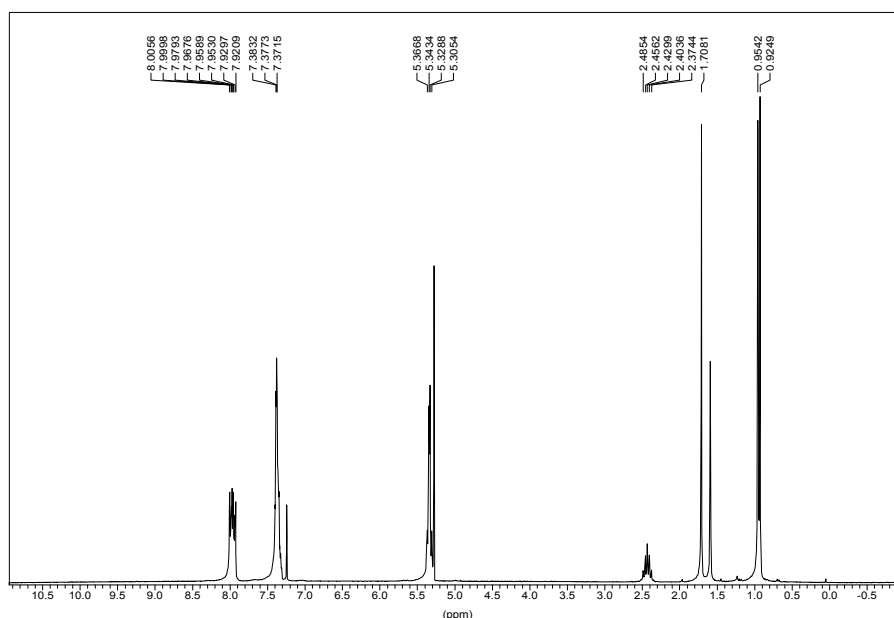
Els dos grups metil de l'isopropil (A) s'observen a $\delta = 0.94$ ppm, acoblats amb l'hidrogen veí (B) amb una constant d'acoblament de 6.9 Hz.

De la mateixa manera aquest hidrogen (B) s'acobla amb els dos grups metil formant un septuplet amb la mateixa constant d'acoblament a $\delta = 2.43$ ppm.

A $\delta = 1.70$ ppm s'observa un senyal en forma de singlet degut a l'altre grup metil del *p*-cimè (E).

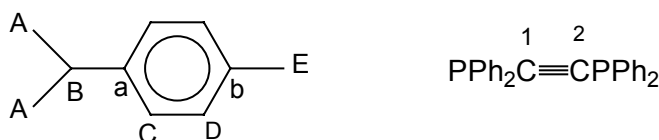
Els hidrògens de l'anell (C i D) s'observen a $\delta = 5.32$ i 5.35 ppm respectivament en forma de doblets amb una constant d'acoblament de 6.2 Hz per a ambdós senyals i s'assignen segons les dades extretes dels compostos anteriorment descrits.

Els fenils de les fosfines s'observen en forma de multiplet a $\delta = 7.61$ ppm.



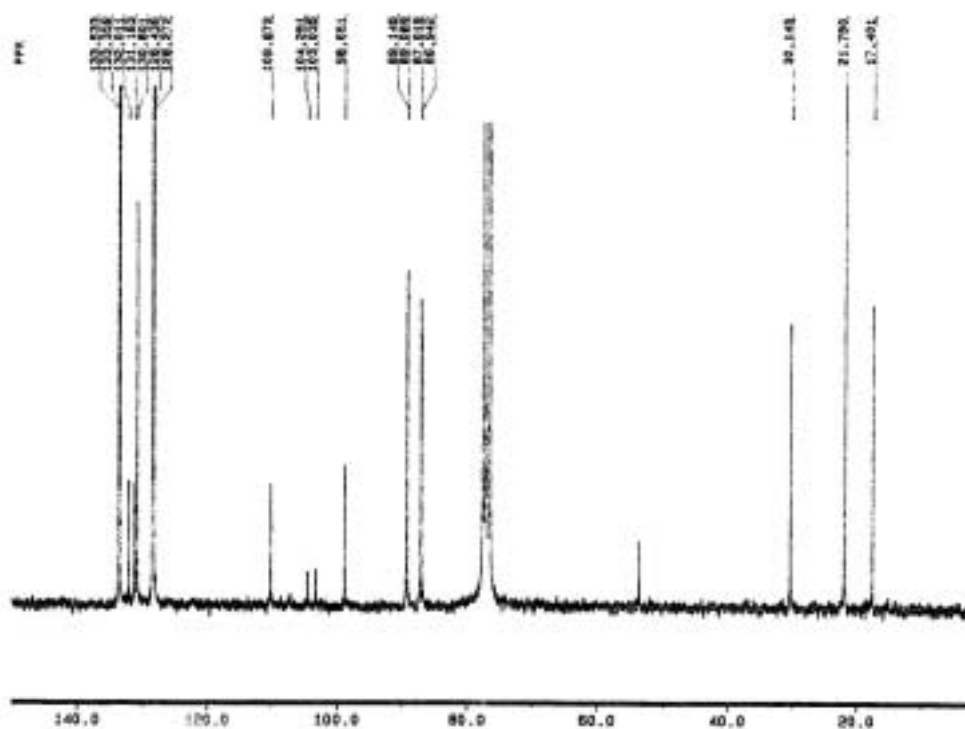
• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En aquest espectre del compost (**10**) s'observen els senyals deguts al *p*-cimè i al lligand $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$.



Els desplaçaments s'assignen de la següent manera:

δ : 17.40 (s, E), 21.75 (s, A), 30.15 (s, B), 87.00 (d, $J = 3.5$, C), 89.13 (d, $J = 4.8$, D), 98.65 (s, a), 109.87 (s, b), 103.10 (d, $J = 76.5$, C^1 i C^2).

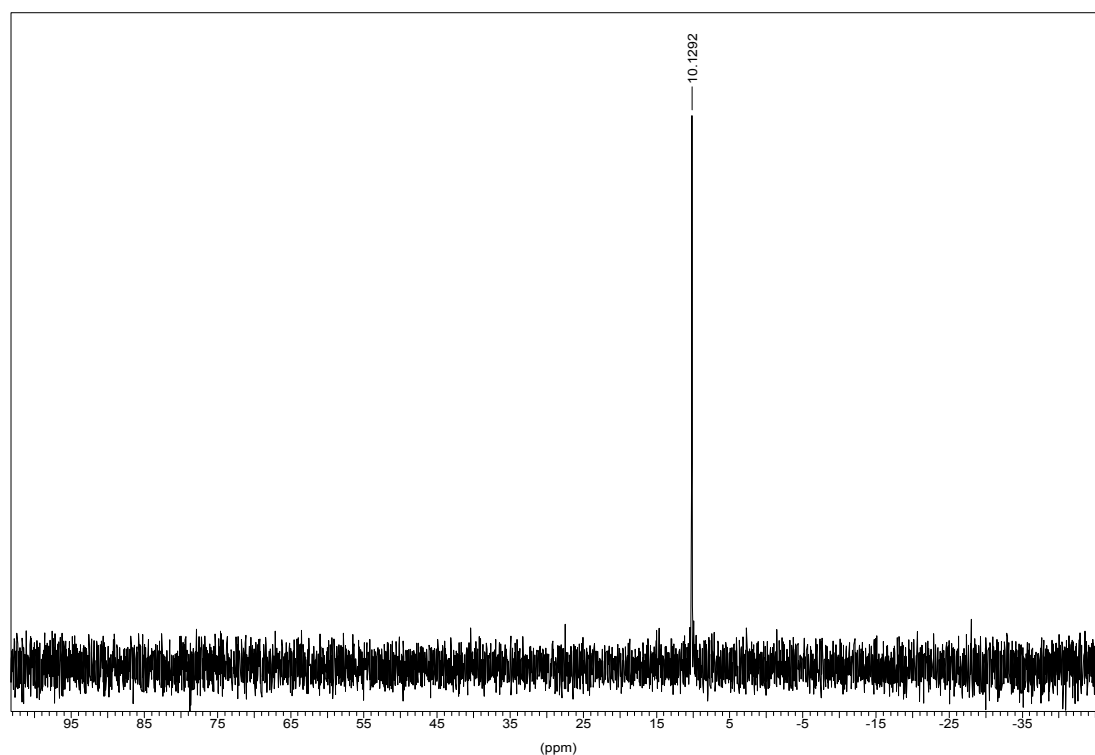


• $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

L'espectre mostra un únic senyal en forma de singlet a $\delta = 10.13$ ppm, el qual assignem a una coordinació bidentada simètrica a dos centres metàl·lics.^{67,78}

⁷⁸ a) E. Louattani, J. Suades, K. Urtiaga, M.I. Arriortua, X. Solans, *Organometallics*, **15** (1996) 468.

b) A.J. Amoroso, B.F.G. Johnson, J. Lewis, A.D. Massey, P.R. Raithby, W.T. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 219.



Anàlisis elementals de C i H

S'ha determinat una composició d'un 48.9% de carboni i un 4.4% d'hidrogen.

La composició teòrica calculada per al compost de fórmula $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ és d'un 49.0% de carboni i d'un 4.4% d'hidrogen.

3.5. Determinació de les estructures cristal·lines dels compostos (2), (3) i (5)

La Taula I.3.7 resumeix els resultats de l'estudi cristal·logràfic dels compostos (2), (3) i (5). A la Taula I.3.8 es mostren les distàncies i angles d'enllaç més rellevants de les tres estructures.

Complex	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ H) (2)	RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ py) (3)	[RuCl(<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ py)][BF ₄] (5)
Fòrmula empírica	C ₂₂ H ₂₅ Cl ₂ PRu	C ₂₇ H ₂₈ Cl ₂ NPRu	C ₂₇ H ₂₈ BClF ₄ NPRu
M. molecular	492.39	569.47	620.82
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Triclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁
Paràmetres de cel·la:			
a, Å	10.394(1)	10.514(1)	9.227(3)
b, Å	11.741(3)	10.940(2)	14.082(1)
c, Å	17.472(2)	13.301(2)	10.788(1)
α, °		66.80(1)	
β, °	97.02(1)	88.87(1)	106.59(1)
γ, °		66.82(1)	
V, Å ³	2116.2(6)	1276.0(4)	1343.4
Z	4	2	2
Densitat calc. (g/cm ³)	1.545	1.482	1.535
μ, cm ⁻¹	10.7	9.0	7.9
Núm. reflexions mesurades	3713	4303	2454
Núm. reflexions usades	3311(>2σ(I))	3719(>2σ(I))	2390(>2σ(I))
R, Rw	0.021, 0.061	0.043, 0.120	0.029, 0.081

Taula I.3.7 Dades cristal·logràfiques de les estructures dels compostos (2), (3) i (5).

[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ H] (2)		[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)PPh ₂ py] (3)		[RuCl(<i>p</i> -cimè)PPh ₂ py][BF ₄] (5)	
Ru-Cl2	2.416(1)	Ru-Cl2	2.392(2)	Ru-Cl	2.384(2)
Ru-Cl1	2.407(1)	Ru-Cl1	2.520(2)	Ru-P1	2.332(1)
Ru-P	2.316(1)	Ru-P	2.364(2)	Ru-N36	2.106(4)
P-H	1.247(2)				
Cl1-Ru-Cl2	87.53(0)	Cl1-Ru-Cl2	92.54(0)	Cl-Ru-P1	87.54(6)
Cl1-Ru-P	82.73(0)	P-Ru-Cl2	89.09(0)	Cl-Ru-N36	83.98(12)
Cl2-Ru-P	81.42(0)	P-Ru-Cl1	86.91(0)	N36-Ru-P1	67.21(13)
Ru-C1	2.227(2)	Ru-C1	2.165(4)	Ru-C1	2.200(6)
Ru-C2	2.240(2)	Ru-C2	2.236(4)	Ru-C2	2.220(6)
Ru-C3	2.225(2)	Ru-C3	2.269(4)	Ru-C3	2.242(5)
Ru-C4	2.217(2)	Ru-C4	2.232(3)	Ru-C4	2.225(5)
Ru-C5	2.175(2)	Ru-C5	2.160(3)	Ru-C5	2.190(5)
Ru-C6	2.199(2)	Ru-C6	2.126(4)	Ru-C6	2.172(5)
Ru-C(arè) mitjana	2.214(2)	Ru-C(arè) mitjana	2.198(4)	Ru-C(arè) mitjana	2.208(5)

Taula I.3.8 Distàncies (en Å) i angles (en °) d'enllaç més rellevants de les estructures dels complexos (2), (3) i (5)

3.5.1. Descripció de l'estructura cristal·lina del compost [RuCl₂(*p*-cimè)PPh₂H] (2)

L'estructura del complex (2) consisteix en unitats moleculars [RuCl₂(*p*-cimè)PPh₂H] discretes unides mitjançant forces de van der Waals. La Figura I.3.41 mostra una perspectiva de la molècula amb els àtoms numerats. La coordinació al voltant de l'àtom de ruteni és la típica de "tamboret de piano amb tres potes" observada en altres complexos arens de ruteni^{19,79,80}. El ruteni es troba unit a quatre lligands: el *p*-cimè, dos Cl i la PPh₂H. Les dues distàncies Ru-Cl (2.416(1) i 2.407(1) Å) són lleugerament diferents, tal com s'ha trobat en estructures amb un lligand fosfina voluminos com la neomentildifenilfosfina⁷⁹ i a diferència d'altres estructures com la del compost [RuCl₂(*p*-cimè)PPh₂Me]¹⁷ on els dos enllaços Ru-Cl són iguals. Aquests enllaços són més curts que en el cas d'una fosfina gran⁷⁹ però més llargs que en el cas del complex amb la PPh₂Me¹⁷. L'arè es troba η⁶ coordinat al metall, encara que hi ha lleugeres diferències en les distàncies Ru-C(arè), probablement a causa dels efectes estèrics dels substituents de l'arè i de la fosfina que fa que s'allunyin entre sí. Aquest efecte s'observa també en altres complexos com el que conté una trifenilfosfina amb grups metoxi en posicions 2 i 6⁸¹. Això fa que si mirem la projecció de la molècula al llarg de l'eix que uneix el centre de l'arè amb el metall (Figura I.3.42) es pot veure clarament que els lligands Cl i PPh₂H se situen en una conformació alternada respecte l'anell. La distància Ru-C(arè) mitjana és de 2.214(2) Å. No cal descartar possibles efectes electrònics ja que les distàncies més llargues Ru-arè es donen en els enllaços situats trans a la fosfina. L'angle Cl1-Ru-Cl2 de 87.53(0)° és pràcticament igual al del compost amb la PPh₂Me, mentre que els angles que impliquen el lligand PPh₂H: Cl1-Ru-P i Cl2-Ru-P són de 82.73(0) i 81.42(0)°, respectivament, són menors que en altres complexos on la fosfina és més voluminosa^{17,79}. Aquest fet s'hauria d'atribuir al menor volum del lligand PPh₂H el qual es pot aproximar més als dos Cl.

⁷⁹ P.Pertici, E.Pitzalis, F.Marchetti, C.Rosini, P.Salvadori, M.A.Bennett, *J.Organomet.Chem.*, **466** (1994) 221.

⁸⁰ P.Salvadori, P.Pertici, F.Marchetti, R.Lazzaroni, G.Vituli, M.A.Bennett, *J.Organomet.Chem.*, **370** (1989) 155.

⁸¹ Y.Yamamoto, R.Sato, F.Matsuo, C.Sudoh, T.Igoshi, *Inorg.Chem.*, **35** (1996) 2329.

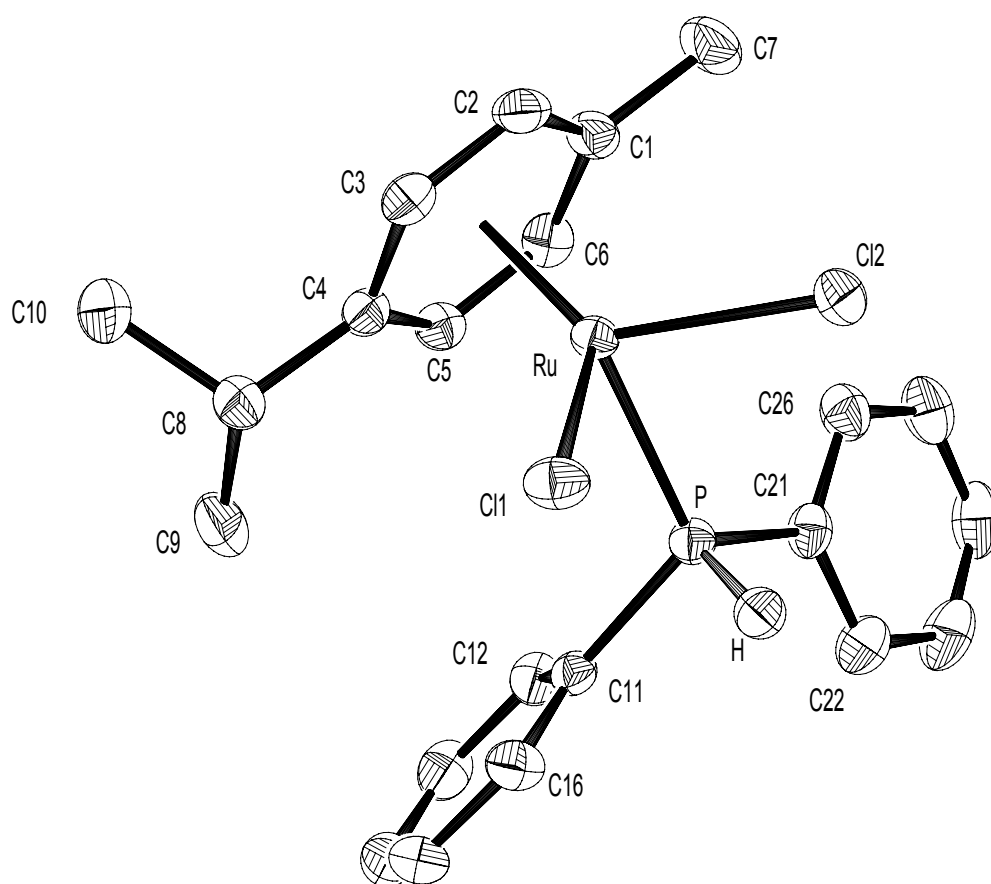


Figura I.3.41 Estructura cristal·lina del compost (2) $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{H}]$

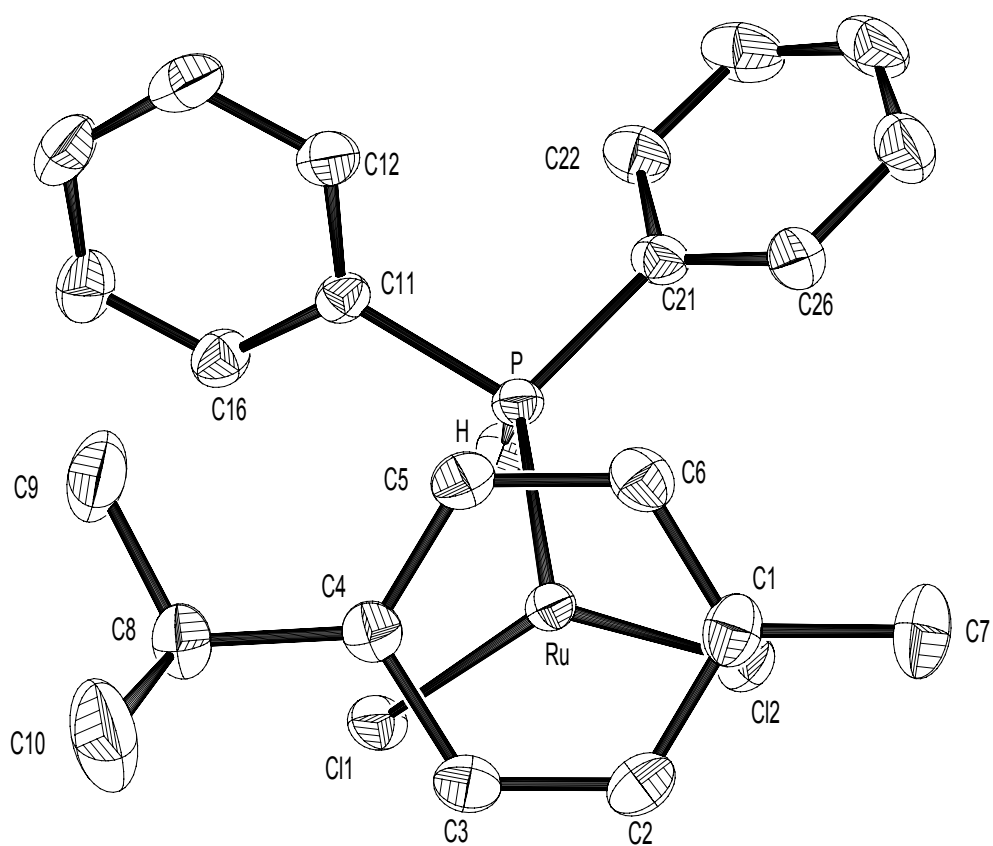


Figura I.3.42 Estructura cristal·lina del compost (2) vista perpendicularment al pla de l'anell

3.5.2. Descripció de l'estructura cristal·lina del compost [RuCl₂(*p*-cimè)PPh₂py] (3)

L'estructura del complex (3) consisteix en unitats discretes [RuCl₂(*p*-cimè)PPh₂py]] unides mitjançant forces de van der Waals. La Figura I.3.43 mostra una visió de la molècula amb els àtoms numerats. La coordinació al voltant de l'àtom de ruteni és la mateixa del complex (2) i consisteix en un "tamboret de piano amb tres potes" observada, també, en altres complexos arens de ruteni^{19,79,80}. En aquest cas el metall es troba unit a quatre lligands: el *p*-cimè, dos Cl i la PPh₂py. Les dues distàncies Ru-Cl1 i Ru-Cl2 són significativament diferents (2.520(2) i 2.392(2) Å respectivament). Aquest fet contrasta amb el que habitualment succeeix en les estructures [RuCl₂(arè)PR₃] on els dos enllaços Ru-Cl són iguals o lleugerament diferents^{17,79} i es podria atribuir a una possible repulsió amb el parell electrònic del grup piridil, el qual no coordina al metall però sí que es troba dirigit cap al metall. La distància Ru-N val 3.645 Å, massa llunyana com per a considerar alguna interacció. Una estimació de la suma de radis de van der Waals dels àtoms de N i Ru⁸² dona un valor de 3.15 Å, allunyada de la distància Ru-N en aquesta molècula. En canvi, sí que es podria suposar alguna interacció entre el N i l'àtom H6 ja que estàn situats a 2.74 Å i la suma de radis de van der Waals dels àtoms de H i N és de 2.75 Å. Malgrat això no hem trobat cap dada espectroscòpica que ho suggereixi. La distància Ru-P de 2.364(2) Å es troba dins els valors normals, encara que es pot dir que és més llarga que la que es troba en complexos amb fosfines menys voluminoses (complex (2) o complex amb PPh₂Me¹⁷), i més curta que en complexos on la fosfina és més gran⁷⁹. Les distàncies Ru-C(arè) mostren petites diferències que, com en l'estructura del compost (2), es poden explicar en termes de repulsions entre grups sense excloure possibles efectes electrònics. La distància Ru-C(arè) mitjana és de 2.198(4) Å. La disposició de l'anell benzènic i els altres tres lligands és alternada igual que el complex (2) (Figura I.3.44). L'angle Cl1-Ru-Cl2 és de 92.54(0)°, valor més gran que el trobat en l'estructura del complex (2) i, fins i tot més gran que el trobat en el complex amb la neomentildifenilfosfina⁷⁹. Els angles P-Ru-Cl1 i P-Ru-Cl2 són de 89.09(0)° i 86.91(0)°, també més grans que en altres complexos⁷⁹. Aquests valors, juntament amb l'asimetria del fragment RuCl₂ cal explicar-los per l'orientació del grup piridil cap al metall.

⁸² J.E.Huheey, E.A.Keiter, R.Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Harper Collins, p.292.

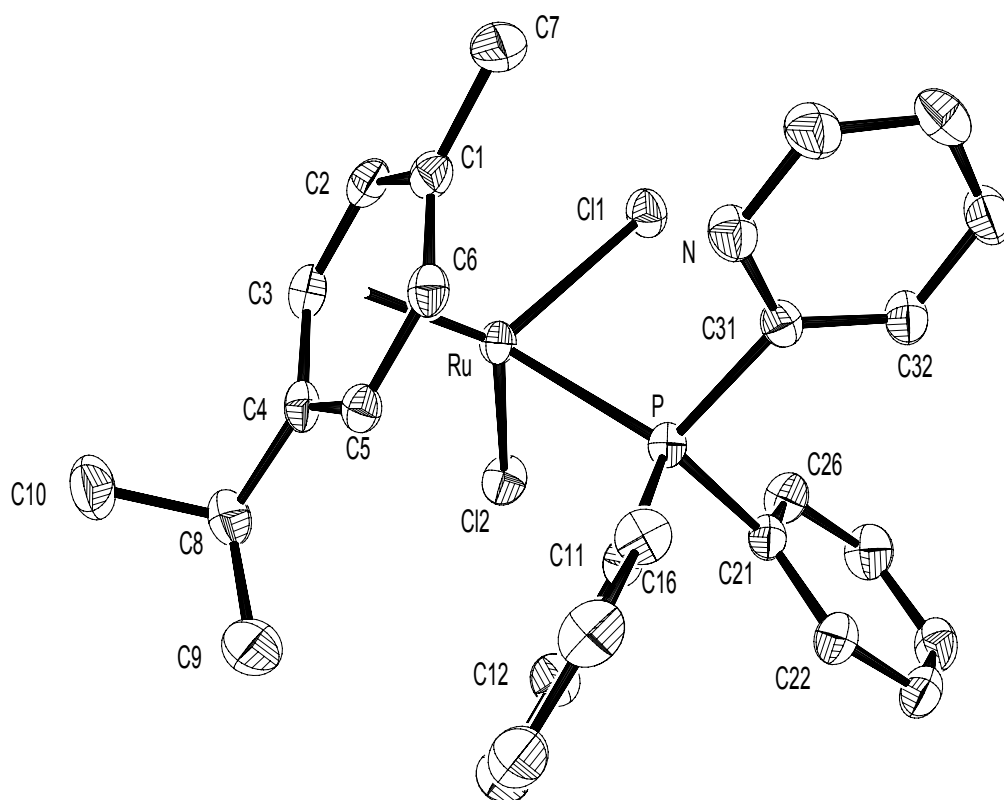


Figura I.3.43 Estructura cristal·lina del compost (3) [RuCl₂(p-cimè)PPh₂py]

3.5.3. Descripció de l'estructura cristal·lina del compost [RuCl(*p*-cimè)PPh₂py)][BF₄] (5)

L'estructura del complex (5) consisteix en cations complexos [RuCl(*p*-cimè)PPh₂py)]⁺ i anions [BF₄]⁻ units mitjançant forces de Coulomb. La Figura I.3.45 mostra una perspectiva de l'estructura dels cations complexos on la coordinació a l'entorn de l'àtom de ruteni està formada pel lligand *p*-cimè, un lligand Cl i el lligand PPh₂py, el qual actua com a bidentat. L'enllaç Ru-Cl és de 2.384(2) Å, essent del mateix ordre que la mateixa distància en altres complexos catiónics de ruteni⁸³, però més curta que en els complexos neutres (2) i (3) i que en altres descrits prèviament on els lligands són voluminosos⁷⁹. La distància d'enllaç Ru-P1 és de 2.332(1) Å, lleugerament més curta que en els complexos (2) i (3) i molt semblant a la del complex neutre amb el lligand PPh₂Me¹⁷. El lligand PPh₂py coordina, també, mitjançant l'àtom de nitrogen del fragment piridil amb una distància d'enllaç Ru-N36 de 2.106(4) Å. Aquest valor és més petit que el trobat en el complex de ruteni(II) [RuCl₂(CO)₂(PPh₂py)] (Ru-N = 2.119(6) Å)⁸⁴ malgrat que en aquest cas trobem un lligand tant acceptor com el CO en posició trans al N. Els angles Cl-RuP1 i Cl-Ru-N36 valen 87.54(6) i 83.98(12)° respectivament. Aquesta diferència es pot explicar per la disposició dels fragments coordinants py i PPh₂ en la molècula on els grups fenil s'allunyen dels substituents de l'arè. L'angle més destacable és el N36-Ru-P1 que és només de 67.21(13)°. Aquest petit valor és del mateix ordre que el trobat en altres complexos de ruteni(II) on la PPh₂py actua com a bidentat⁸⁴ i és causat per la rigidesa del lligand quelat. La distància Ru-C(arè) mitjana és de 2.208(5) Å i l'arè mostra també les mateixes diferències Ru-C que els altres complexos. La disposició dels tres punts de coordinació Cl, N i P respecte l'anell arè no és totalment alternada a causa del petit valor de l'angle N-Ru-P (Figura I.3.46).

⁸³ J.R.Polam, L.C.Porter, *Inorg.Chim.Acta*, **205** (1993) 119.

⁸⁴ M.M.Olmstead, A.Maisonnat, J.P.Farr, A.L.Balch, *Inorg.Chem.*, **20** (1981) 4060.

3.6. Determinació de l'estructura cristal·lina del compost (7)

Es van aconseguir cristalls del complex (7) que van créixer en una mescla de CH_2Cl_2 /hexà. La particularitat d'aquest creixement és que s'observaren dos tipus de cristalls diferents amb dues coloracions també diferents (vermella i taronja). És per això que en fem la descripció en un apartat diferent a la resta d'estructures cristal·lines.

Un cop resolts els cristalls s'observà que la diferència més important en les seves estructures era la orientació dels anells fenil units directament al fòsfor en relació a l'anell del *p*-cimè.

Així, anomenarem al primer **7a** (cristalls de color vermell) i al segon **7b** (cristalls de color taronja).

La Taula I.3.9 resumeix els resultats de l'estudi cristal·logràfic del compost (7), cristalls **7a** i **7b**. A la Taula I.3.10 es mostren les distàncies i angles d'enllaç més rellevants de les dues estructures.

Estructura	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ C≡CPh)] 7a	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ C≡CPh)] 7b
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₉ Cl ₂ PRu	C ₃₀ H ₂₉ Cl ₂ PRu
M. molecular	592.47	592.47
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1
Paràmetres de cel·la		
a, Å	9.849(1)	8.913(1)
b, Å	12.324(1)	11.544(2)
c, Å	12.533(1)	13.542(2)
α, °	76.841(1)	92.613(3)
β, °	68.687(1)	97.701(0)
γ, °	72.137(1)	101.843(3)
V, Å ³	1337.4(2)	1347.6(4)
Z	2	2
Densitat calculada, g/cm ³	1.471	1.460
μ, cm ⁻¹	8.63	8.56
Núm. Reflexions mesurades	6951	5763
Núm. Reflexions usades	4617 (I>2σ(I))	3720 (I>2σ(I))
R, Rw	0.0411, 0.0769	0.0940, 0.2197

Taula I.3.9 Dades cristal·logràfiques de les estructures dels cristalls 7a i 7b

Estructura	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ C≡CPh)]	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimè)(PPh ₂ C≡CPh)]
	7a	7b
Ru-Cl1	2.402(1)	2.405(2)
Ru-Cl2	2.423(1)	2.423(2)
Ru-P	2.348(1)	2.351(2)
Cl1-Ru-Cl2	88.10(3)	89.05(8)
Cl1-Ru-P	87.69(3)	87.76(9)
Cl2-Ru-P	90.24(3)	89.46(8)
Ru-C1	2.241(3)	2.259(8)
Ru-C2	2.243(3)	2.218(9)
Ru-C3	2.208(3)	2.206(9)
Ru-C4	2.169(3)	2.168(8)
Ru-C5	2.196(3)	2.190(8)
Ru-C6	2.221(3)	2.229(8)
Ru-C(arè) mitjana	2.213(3)	2.212(8)
C11-C12	1.199(4)	1.194(12)
P-C11-C12	175.5(3)	173.7(9)
C11-C12-C13	177.7(3)	179.5(12)

 Taula I.3.10 Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç més rellevants de les estructures dels cristalls **7a** i **7b**

Ambdós presenten una geometria tetraèdrica distorsionada de “tamboret de piano amb tres potes”. Aquesta geometria és típica del complexos amb aquesta estequiometria, tal com hem comentat anteriorment.

A la Figura I.3.47 i Figura I.3.48 es mostra una perspectiva de l'estructura **7a** i **7b** respectivament amb els àtoms numerats.

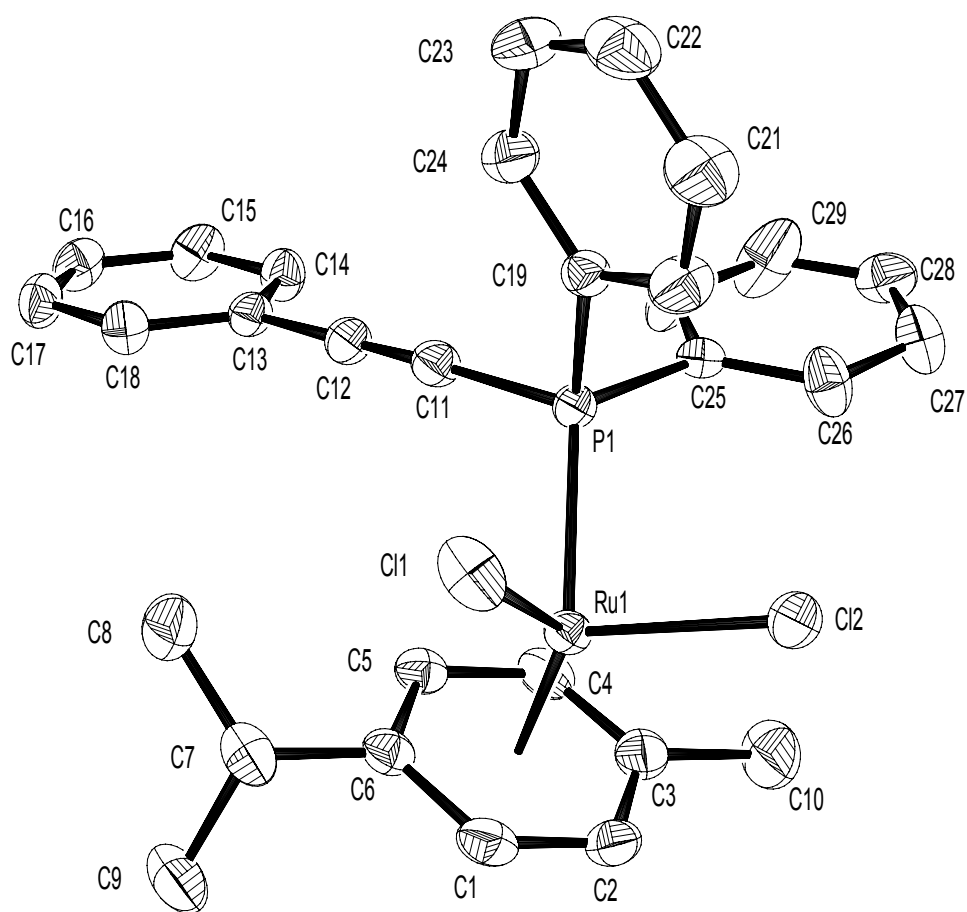


Figura I.3.47 Estructura cristal·lina del compost 7a [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂C≡CPh)]

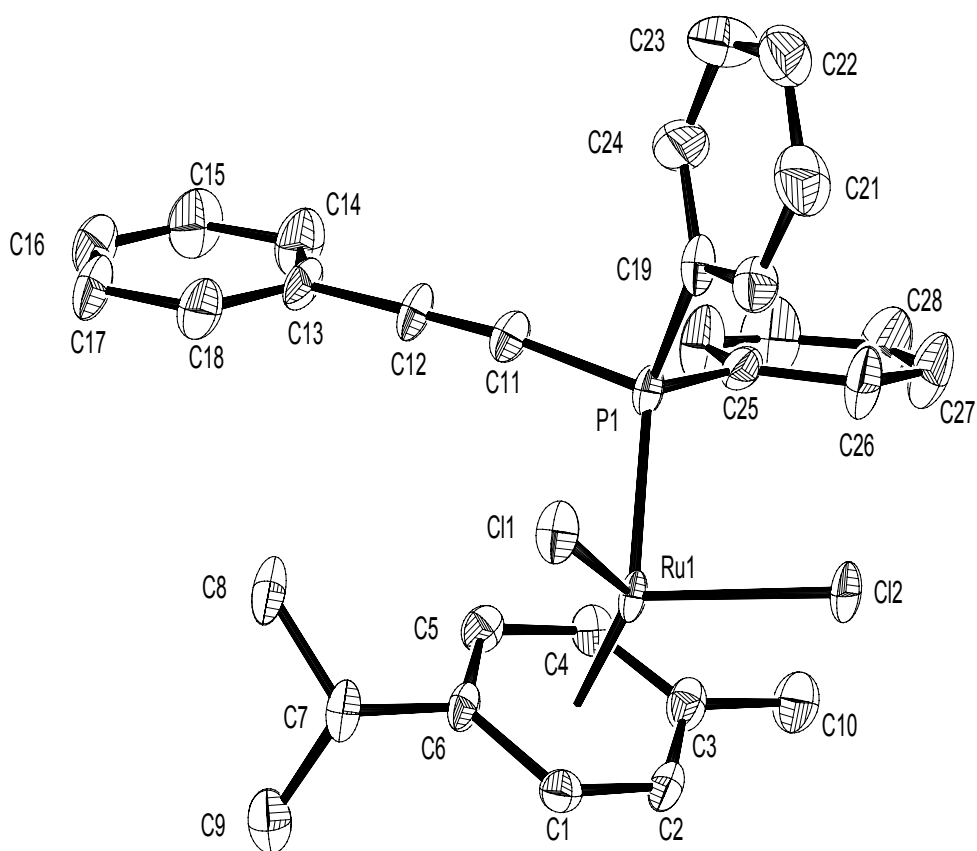


Figura I.3.48 Estructura cristal·lina del compost 7b [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂C≡CPh)]

El ruteni es troba unit a dos àtoms de clor, un àtom de fòsfor i el lligand *p*-cimè. L'enllaç Ru-P és de 2.348(1) Å per a **7a** i de 2.351(2) Å per a **7b**. Aquestes distàncies són semblants a les trobades en altres complexos amb fosfines i també en els complexos descrits en aquest mateix capítol. Per al complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PMePh}_2)]^{17}$ és de 2.341(3) Å i per al complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3)]$ és de 2.359(1) Å⁸⁵.

Les distàncies Ru-Cl1 i Ru-Cl2 són de 2.402(1) Å i 2.423(1) Å per a **7a** i 2.405(2) Å i 2.423(2) Å per a **7b** respectivament. Aquestes distàncies són lleugerament diferents entre elles, però comparables a les trobades en altres complexos d'estructures similars. Per exemple en el complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PMePh}_2)]^{17}$ són de 2.412(3) i 2.415(3) Å respectivament i en el complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3)]^{85}$ són de 2.412(1) i 2.416(1) Å respectivament. Són igualment del mateix ordre que les dels complexos descrits a l'apartat anterior.

Les distàncies de l'àtom de ruteni als carbonis del *p*-cimè presenten petites diferències. Com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol i en les descripcions de les estructures anteriors, aquestes diferències són causades, probablement, pels efectes estèric i electrònic.

Aquests efectes fan que la disposició de l'anell respecte dels altres substituents del ruteni sigui adoptant una conformació alternada i que les distàncies més llargues Ru-C(arè) siguin aquelles dels carbonis situats en *trans* a la fosfina.

A la Figura I.3.49 i Figura I.3.50 es mostra una projecció de la molècula al llarg de l'eix que uneix el centre de l'arè amb el metall per al cristall **7a** i **7b** respectivament.

Per altra banda, els angles Cl1-Ru-Cl2 són de 88.10(3)° i 89.05(8)° per a **7a** i **7b** respectivament. Aquests són comparables als trobats en altres estructures com pot ser el compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}(\text{py})_2)]^{85}$ en el qual és de 88.72(3)° o el compost $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHMeEt})(\text{NMDPP})]^{79}$ on l'angle és de 87.5(2)° o bé els de les estructures comentades anteriorment (87.53(0)° per a $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{H})]$ i 92.54(0)° per a $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$).

Si ens fixem ara en els angles que involucren els àtoms de fòsfor, l'angle P-Ru-Cl1 és de 87.69(3)° i 87.76(9)° per a **7a** i **7b** respectivament, mentre que l'angle P-Ru-Cl(2) és de 90.24(3)° i 89.46(8)°. Aquests valors són propers als d'altres complexos. Així, per al complex $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})(\text{P}(\text{py})_3)]^{85}$ són de 89.27(5)° per a P-Ru-Cl1 i 91.48(5)° per a P-Ru-Cl2, per al complex

⁸⁵ S. Serron, S.P. Nolan, Y.A. Abramov, L. Brammer, J.L. Petersen, *Organometallics*, **17** (1998) 104.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHMeEt})(\text{NMDPP})]^{79}$ són de $87.7(2)^\circ$ per a P-Ru-Cl1 i $89.5(2)^\circ$ per a P-Ru-Cl2. En aquest mateix treball trobem un angle de $86.98(0)^\circ$ per a P-Ru-Cl1 i de $89.09(0)^\circ$ per a P-Ru-Cl2 en el complex $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$.

En altres complexos on la fosfina és menys voluminosa trobem uns angles significativament inferiors, com passa en el compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PMePh}_2)]^{17}$ en el qual l'angle P-Ru-Cl1 és de $85.6(1)^\circ$ i l'angle P-Ru-Cl2 és de $83.6(1)^\circ$, o bé amb el presentat en aquest treball, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{H})]$, on l'angle és de $82.73(0)^\circ$ per a P-Ru-Cl1 i $81.42(0)^\circ$ per a P-Ru-Cl2.

L'explicació proposada ja en l'apartat anterior per a aquest fet és que el gran volum de les fosfines en el primer cas fa que els àtoms de clor s'allunyin de l'àtom de fòsfor.

Pel que fa al lligand fosfinoacetilènic ($\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$), la distància dels carbonis units mitjançant el triple enllaç (C11-C12) és de $1.199(4)$ Å per al cristall **7a** i $1.194(12)$ Å per al cristall **7b**. Aquesta distància es correspon a la longitud d'enllaç entres dos àtoms units per un enllaç triple que és de 1.20 Å⁸⁶ aproximadament.

També cal destacar la no linealitat d'aquest lligand. L'angle P-C11-C12 és de $175.5(3)^\circ$ per a **7a** i $173.7(9)^\circ$ per a **7b** i l'angle C11-C12-C13 és de $177.7(3)^\circ$ i $179.5(12)^\circ$. Això representa una desviació mitjana de la linealitat de 5.4° per al primer angle i 1.4° per al segon.

En altres complexos de ferro descrits dins del nostre grup de recerca^{78a} s'han trobat també distorsions semblants.

La diferència més important entre les dues estructures es troba, com ja hem dit, en l'angle que formen els anells fenil units directament al fòsfor amb el lligand *p*-cimè.

La Taula I.3.11 i la Taula I.3.12 mostren els valors dels angles dièdrics entre els plans mitjans dels anells aromàtics de les estructures.

⁸⁶ F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., Plenum Press, New York and London, 1993.

Taula I.3.11 Angles dièdrics formats pels plans mitjans dels anells de l'estructura 7a

ϕ_1 : grup fenil unit directament a fòsfor (C19 a C24), ϕ_2 : grup fenil unit directament a fòsfor (C25 a C30),
Ph: grup fenil del lligand fosfinoacetilènic (C13 a C18)

	ϕ_1	ϕ_2	Ph
<i>p</i> -cimè	78.5(1)	17.8(2)	25.2(2)
ϕ_1		85.7(1)	79.1(1)
ϕ_2			11.3(2)

Taula I.3.12 Angles dièdrics formats pels plans mitjans dels anells de l'estructura 7b

ϕ_1 : grup fenil unit directament a fòsfor (C19 a C24), ϕ_2 : grup fenil unit directament a fòsfor (C25 a C30),
Ph: grup fenil del lligand fosfinoacetilènic (C13 a C18)

	ϕ_1	ϕ_2	Ph
<i>p</i> -cimè	86.2(3)	30.3(4)	24.1(5)
ϕ_1		87.7(4)	80.0(4)
ϕ_2			12.5(6)

La diferència més significativa entre les estructures **7a** i **7b** es troba en els angles entre el *p*-cimè i ϕ_2 (17.8(2)° per a **7a** i 30.3(4)° per a **7b**) i entre el *p*-cimè i ϕ_1 (78.5(1)° per a **7a** i 86.2(3)° per a **7b**).

Aquesta variació en els angles reflecteix les diferents orientacions relatives dels grups fenil units al fòsfor en ambdues estructures.

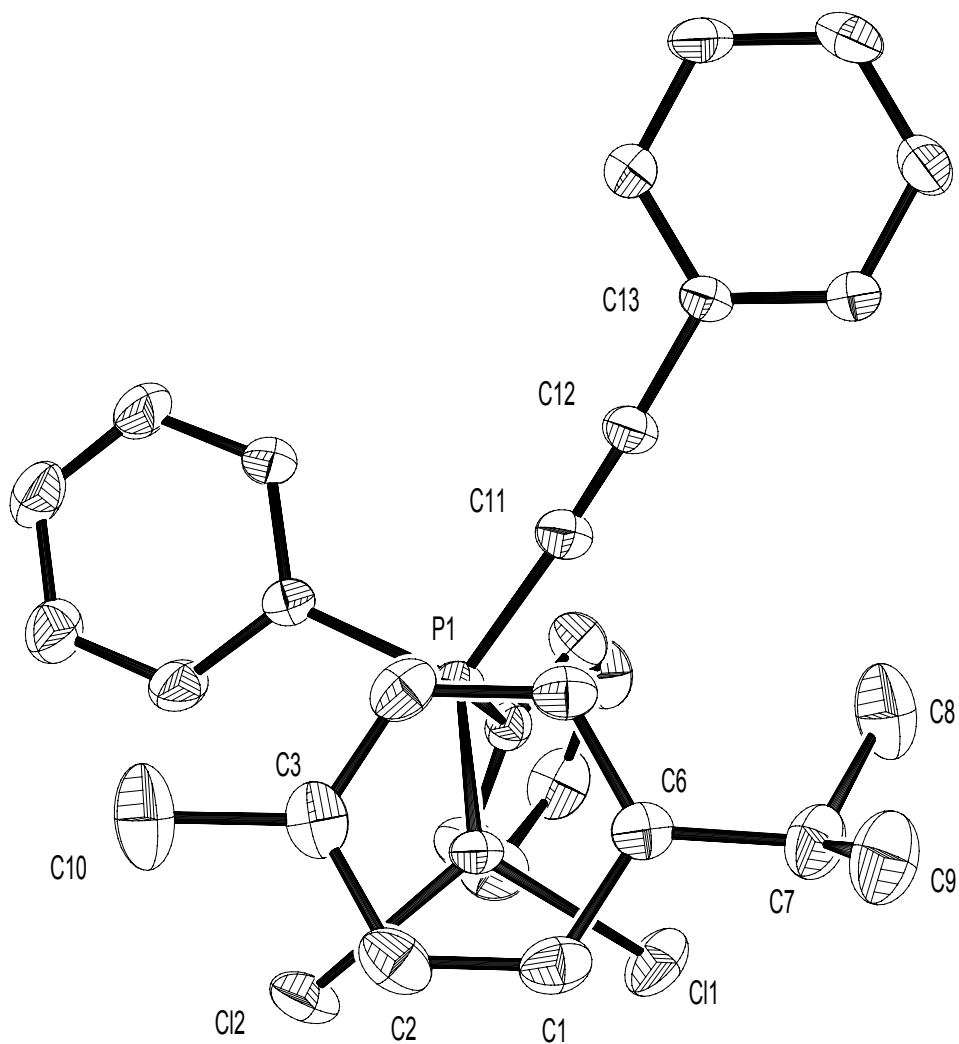


Figura I.3.49 Estructura cristal·lina del compost 7a vista perpendicularment al pla de l'anell

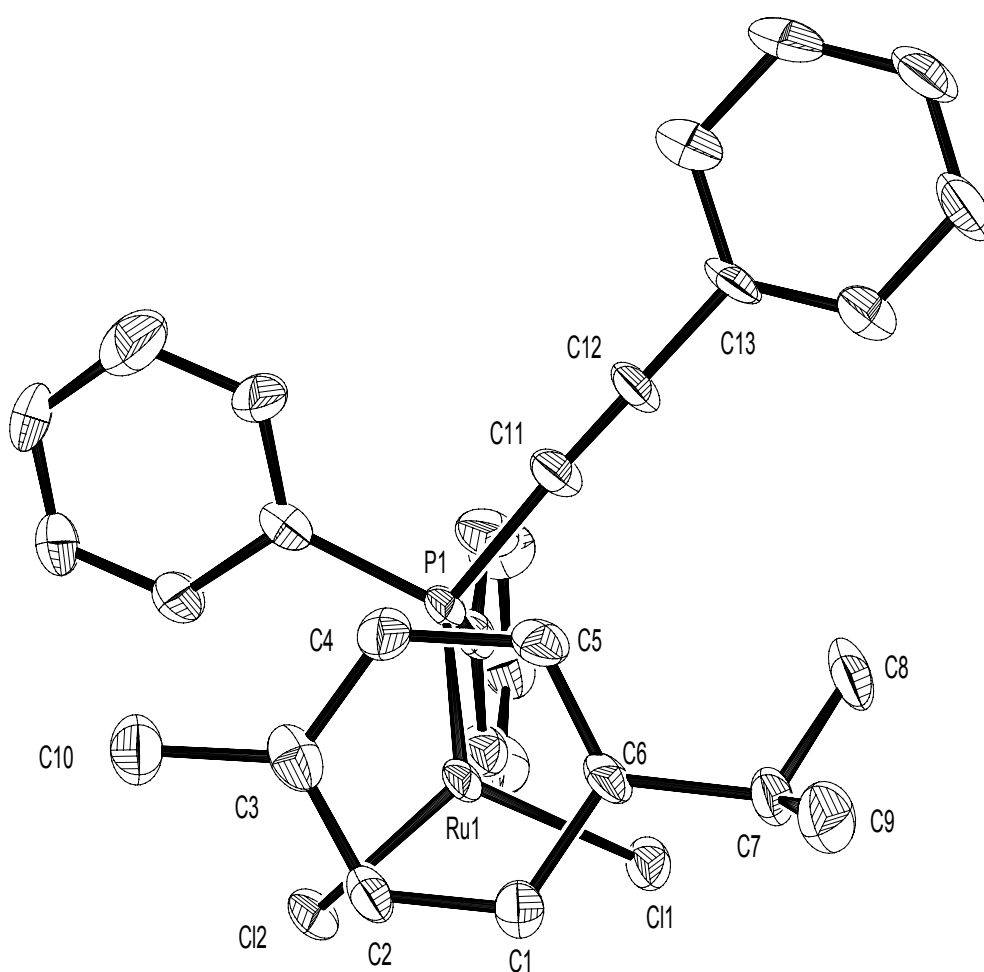


Figura I.3.50 Estructura cristal·lina del compost 7b vista perpendicularment al pla de l'anell

3.7. Catàlisi

3.7.1. Aspectes generals de l'estudi

Els compostos arens de ruteni(II) amb diferents lligands són catalitzadors eficients per a la hidrogenació catalítica d'olefines i altres substrats.¹⁰

Així un dels objectius que ens vam plantejar a l'inici del treball va ser el de posar de manifest les propietats catalítiques dels compostos sintetitzats.

Es van realitzar una bateria d'assaigs amb substrats diferents, per tal de determinar amb quins d'aquests s'obtenien resultats satisfactoris i podia resultar interessant un estudi amb més profunditat.

Els compostos usats com a catalitzadors han estat principalment el complex **(3)** $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ i el seu derivat catiònic el complex **(5)** $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$, encara que també s'ha realitzat alguna prova amb el complex **(4)** $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$.

Els complexos de ruteni han mostrat ser excel·lents catalitzadors o precursors de catalitzadors en reaccions d'hidrogenació. A continuació resumim algunes de les seves propietats catalítiques en la hidrogenació de diferents substrats.

Hidrogenació de cetones

La hidrogenació catalítica de cetones ha estat provada anteriorment amb el compost $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3]$ en condicions suaus (28°C i 4 atm) en presència de bases orgàniques i inorgàniques ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ i KOH) trobant-se unes conversions al voltant del 100%.⁴⁹

Els complexos $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{P-P})$ (on P-P: fosfina bidentada) també són catalitzadors molt efectius de cetones α i β funcionalitzades en condicions suaus (25°C i 4 atm). Quan s'utilitza el complex amb el lligand BINAP s'aconsegueix la hidrogenació asimètrica de cetones funcionalitzades amb excessos enantiomèrics de 99%.⁸⁷

A una pressió d'hidrogen de 30 atm, a temperatura ambient i sense addició de bases el complex **(3)** $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$ no hidrogena cetones.

⁸⁷ K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3064.

Per provar de millorar aquests resultats, i seguint el mètode usat per Noyori⁴⁸ en complexos Ru(II)-BINAP i posteriorment per Mathieu⁷² en complexos [RuCl(*p*-cimè)(PPhRCH₂py)]BF₄ (R = Me, *o*-anisil), s'ha utilitzat l'isopropanol com a font d'hidrogen en reaccions d'hidrogenació per transferència però amb una aportació extra d'hidrogen molecular.

Així, la hidrogenació d'acetofenona en medi isopropanol, a 30°C i 4 atm de pressió d'hidrogen dóna un 15% de conversió a 1-feniletanol en 94 hores, mentre que amb els complexos de Mathieu s'obté un 83% en 7 hores.

Escalfant fins a 80°C s'aconsegueix augmentar la conversió fins al 73% en 47 hores, lluny encara dels resultats de Mathieu.

Hidrogenació d'olefines

• Olefines funcionalitzades

La hidrogenació selectiva del grup ceto en aldehids α,β -insaturats és interessant tant des del punt de vista sintètic com des del punt de vista de la hidrogenació selectiva d'hidrocarburs per evitar la formació de productes no desitjats en la indústria del petroli.⁸⁸

Per aquest motiu es troben a la bibliografia gran quantitat d'estudis d'hidrogenació de l'aldehid cinàmic (*trans*-3-fenil-2-propenal) on el producte principalment desitjat és l'alcohol insaturat (alcohol cinamílic).

Com hem esmentat en la hidrogenació de cetones, quan s'utilitza el compost [RuCl₂(PPh₃)₃] en presència de NH₂(CH₂)₂NH₂ i KOH es pot hidrogenar selectivament el grup ceto de l'aldehid cinàmic (3-fenil-2-propenal) en mitja hora obtenint-se un 99.8 % de l'alcohol insaturat (alcohol cinamílic o 3-fenil-2-propen-1-ol) i un 0.2% de l'aldehid saturat (3-fenilpropanal).

En el present treball (apartat 3.7.2.1) hem estudiat la hidrogenació de l'aldehid cinàmic en condicions de temperatura i pressió més elevades (80°C i 30 atm). En aquestes condicions el complex **(3)** [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂py)] hidrogena tant el doble enllaç C=C com el grup ceto, essent el 3-fenil-1-propanol l'espècie majoritària passades 264 hores.

⁸⁸ F. López-Linares, M.G. Gonzalez, D.E. Páez, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **145** (1999) 61.

- *Estirè (PhCH=CH₂)*

El complex dímer és un bon hidrogenador d'olefines alifàtiques com el pentè. Sota condicions de 20 atm de pressió d'hidrogen i a una temperatura de 30°C s'obté fins un 100% de pentà sempre que s'afegeixi una base com la NEt₃.^{11,50}

La hidrogenació de l'estirè s'ha dut a terme amb catalitzadors de rodi com [RhCl₂(Cp)]₂ obtenint-se un 97 % d'etilbenzè. En condicions de 50°C i 50 atm de pressió d'hidrogen en 36 h es requereix, però, l'addició de Et₃N i el 2-propanol com a dissolvent.⁸⁹

En aquest treball hem estudiat la hidrogenació de l'estirè (PhCH=CH₂) amb ambdós catalitzadors **(3)** i **(5)** obtenint resultats molt satisfactoris. A l'apartat 3.7.2.1 es detallen aquests estudis.

Hidrogenació d'alquins

- *Alquins disubstituïts*

La hidrogenació catalítica d'alquins disubstituïts com el difenilacetilè ha estat provada amb èxit anteriorment amb clústers de ruteni i ruteni/ferro en condicions suaus de temperatura i pressió (reflux en heptà i pressió d'una atmosfera d'hidrogen).⁹⁰ La relació substrat/catalitzador varia entre 7 i 200 i la conversió a estilbè pot arribar a ser del 100%, malgrat que la regioselectivitat no és gaire bona (relació màxima *cis/trans* = 2.5).

En aquest treball hem assajat la hidrogenació del 1-fenil-1-propí a la temperatura de 80°C en dissolució de CH₂Cl₂ i a una pressió de 30 atm. La relació [substrat]/[catalitzador] fou de 200 i el catalitzador usat va ser el complex catiònic **(5)**. Els resultats de la hidrogenació no han estat satisfactoris donat que no es dóna ni quimioselectivitat ni regioselectivitat i s'obté una mescla que conté l'alquè (ambdós isòmers) i l'alcà.

⁸⁹ J.M. Russel, C. White, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 427

⁹⁰ R. Giordano, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 157.

• *Alquins funcionalitzats*

Aquests són hidrogenats usant catalitzadors de Rh.⁹¹ En un assaig típic, el compost $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ és hidrogenat a 1 atm de pressió d'hidrogen en presència d'àcid perclòric al corresponent *cis*-alquè ($\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$) amb només traces de l'alcà.

Nosaltres hem estudiat la hidrogenació del propinoat de metil ($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CH}$) i del dimetilacetilencarboxilat ($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$) en les condicions de 80°C i 30 atm de pressió d'hidrogen obtenint una mescla dels alcans i alquens corresponents.

• *Fenilacetilè ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$)*

Alguns complexos de rodi com el dímer $[\{\text{RhCl}_2(\text{Cp})\}_2]$ catalitzen la seva hidrogenació amb un 7% de conversió a estirè en presència de Et_3N i $^i\text{PrOH}$ a 50°C i 50 atm durant 36 h.⁸⁹ Potser el catalitzador més actiu és el catió $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PR}_3)_2]^+$ el qual forma etilbenzè a 30°C i 1 atm de pressió d'hidrogen.⁹²

Amb compostos de ruteni només s'ha descrit fins el moment el catalitzador $[\text{RuHCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)]$ que millora les anteriors condicions usades amb el rodi.⁹³ A 50°C i 50 atm de pressió d'hidrogen però sense addició de base ni $^i\text{PrOH}$ el fenilacetilè s'hidrogena a estirè en un 28% en 2 hores.

En aquest treball nosaltres hem ampliat l'estudi de la hidrogenació del fenilacetilè utilitzant els nostres catalitzadors. També s'ha fet una prova amb *tert*-butilacetilè amb la finalitat de comparar tendències. Els resultats es descriuen a l'apartat 3.7.2.1.

Hidrogenació mitjançant l'àcid fòrmic com a font d'hidrogen.

En les últimes dècades s'han desenvolupat mètodes d'hidrogenació catalítica en els quals s'usen determinades molècules com a font d'hidrogen (alcohols, alcans, àcid fòrmic, formiats i hidrazina), evitant així haver de treballar amb pressions d'hidrogen molt elevades.

⁹¹ R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2143.

⁹² R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4450.

⁹³ M.A. Bennett, T. Huang, A.K. Smith, T.W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 582.

Usant els compostos de ruteni com a catalitzadors s'ha estudiat la hidrogenació de grups carbonil⁵¹ i d'olefines⁵², utilitzant com a font d'hidrogen un azeòtrop de NEt₃ i HCOOH.⁹⁴

En la hidrogenació d'olefines funcionalitzades a 70°C i 68 h com a màxim, s'obtenen rendiments de fins al 100%. En cas d'utilitzar olefines proquirals s'arriben a aconseguir bons excessos enantiomèrics.

En el present treball hem assajat la hidrogenació de l'àcid fumàric (àcid *trans*-2-butendioic) en les mateixes condicions, usant el compost **(5)** com a catalitzador, sense bons resultats.

També s'ha assajat la hidrogenació del fumarat de dimetil en idèntiques condicions, però només es va obtenir un 24% de conversió a succinat de dimetil en 165 hores.

Les sals de l'àcid fòrmic són eficients com a font d'hidrogen per hidrogenar olefines quan s'utilitzen catalitzadors de Rh amb fosfines quirals⁹⁵. En alguns dels exemples publicats, s'obtenen conversions del 100% en només 5 hores a 120°C, amb un excés enantiomèric del 60%.

Prenent aquest estudi com a model, es va assajar la hidrogenació de l'àcid fumàric en presència de formiat sòdic dissolt en àcid fòrmic. A l'apartat 3.7.2.2 podem veure'n els resultats.

3.7.2. Hidrogenació catalítica

3.7.2.1 Hidrogenació catalítica amb pressió d'hidrogen

a) Hidrogenació de l'estirè

La hidrogenació de l'estirè s'ha dut a terme utilitzant els compostos **(3)** i **(5)** com a catalitzadors en les diferents condicions de temperatura i pressió en les que altres complexos arens com el RuClH(C₆Me₆)(PPh₃) són actius.⁹⁶ L'activitat dels complexos de ruteni com a catalitzadors d'hidrogenació augmenta molt quan

⁹⁴ Veure introducció (apartat 1.6.5).

⁹⁵ A.M.d'A. Rocha Gonsalves, J.C. Bayón, M.M. Pereira, M.E.S. Serra, J.P.R. Pereira, *J. Organomet. Chem.*, **553** (1998) 199.

⁹⁶ M.A. Bennett, T.N. Huang, J. Turney, *J. Chem. Soc Chem. Commun.*, (1979) 312.

s'addicionen bases. En els nostres experiments no n'hem afegit ja que en tots dos catalitzadors, **(3)** i **(5)**, hi ha el lligand PPh₂py amb el grup piridil que pot actuar com a base. Els resultats es reflecteixen a la Taula I.3.13.

Entrada	Catalitzador	T(°C)	P _{H₂} (atm)	t (h)	Conversió (%)
1	(3)	25	30	20	0
2	(3)	80	30	88	98.9
3	(3)	80	20	68	97.4
4	(5)	25	30	48	40
5	(5)	80	30	24	94

Taula I.3.13

Resultats de la hidrogenació de l'estirè. **t** significa el temps en hores, **Conversió** és el percentatge d'etilbenzè format. Les condicions de la reacció són: 0.1 mmol de catalitzador, 2.3 mL (20 mmol) d'estirè, S/C (relació molar substrat/catalitzador) = 200, 20 mL de CH₂Cl₂, [catalitzador] = 0.005 M.

A la Figura I.3.51 es mostra l'evolució de la conversió d'estirè en etilbenzè al llarg del temps corresponent a l'entrada 2.

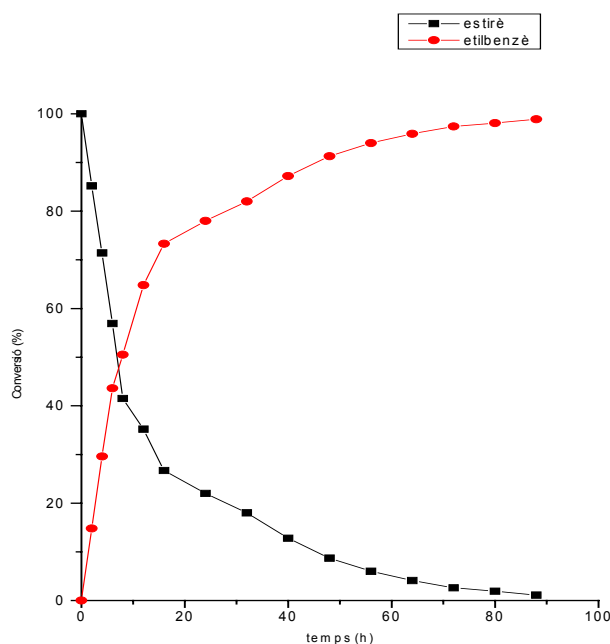


Figura I.3.51 Hidrogenació de l'estirè a 80°C i 30 atm de pressió d'hidrogen

S'observa que en aquest experiment la conversió de l'estirè en etilbenzè a les primeres 16 hores dóna un TOF de 0.15 min⁻¹ (TOF definit com a *mol de substrat convertit/(mol de catalitzador·minut)*). La velocitat de conversió va disminuint fins

arribar asimptòticament a una conversió del 98.9%. Dels resultats es pot extreure que el catalitzador **(5)** és més actiu que el neutre **(3)** ja que el primer dona una conversió del 94% en 24 hores mentre que el catalitzador **(3)** permet una conversió del 80% en el mateix temps.

b) Hidrogenació del fenilacetilè

El fenilacetilè s'ha hidrogenat catalíticament amb els compostos neutre **(3)** i catiònic **(5)**, en diferents condicions de pressió i temperatura.

A la Taula I.3.14 es presenten els resultats obtinguts.

Entrada	Catalitzador	T (°C)	P _{H₂} (atm)	t (h)	Conversió (%)
6	(3)	25	30	24	0
7	(3)	80	30	14	89.3 (estirè)
8	(3)	80	30	200	99.8 (etilbenzè)
9	(3)	80	20	24	90.3 (estirè)
10	(3)	80	20	283	99.1 (etilbenzè)
11	(5)	25	30	24	0
12	(5)	80	30	112	87.9 (estirè)
13	(5)	80	30	500	99(etilbenzè)

Taula I.3.14

Resultats de la hidrogenació del fenilacetilè. **t** significa el temps en hores, **Conversió** és el percentatge d'estirè o d'etilbenzè format. Les condicions de la reacció són: 0.1 mmol de catalitzador, 2.2 mL (20 mmol) de fenilacetilè, S/C (relació molar substrat/catalitzador) = 200, 20 mL de CH₂Cl₂, [catalitzador] = 0.005 M. Les entrades 8, 10 i 13 corresponen respectivament a la continuació de les entrades 7, 9 i 12 fins a la total hidrogenació de l'estirè obtingut.

Els primers assajos d'hidrogenació del fenilacetilè no van ser gaire esperançadors ja que depenent del temps de reacció s'obtenia estirè, etilbenzè o mesclades dels dos. La bibliografia mostra que el complex RuCl₂(L)₂ (L = PPh₂py) hidrogena el fenilacetilè a etilbenzè (46.0%) i estirè (38.5%) amb un 88.5% de conversió a 50°C i 40 atm de pressió d'hidrogen.⁹⁷

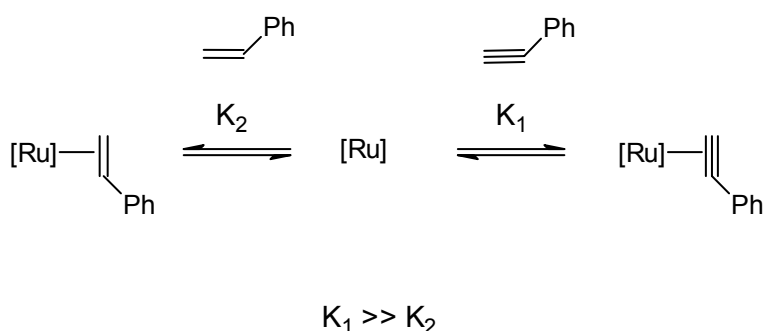
⁹⁷ M. Alvarez-Gressier, *Synthèse et évaluation des propriétés complexantes des polydentés associant les phosphore à un hétéroélément. Application à la catalyse homogène*. Tesi Doctoral, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1993).

El seguiment de la reacció amb el temps va mostrar aspectes molt interessants que es poden resumir:

- El fenilacetilè és hidrogenat ràpidament a estirè, essent el catalitzador neutre **(3)** més actiu que el catiònic **(5)**. El compost **(3)** permet la hidrogenació del fenilacetilè a estirè (89.3% estirè i 3% d'etilbenzè) amb un TOF de 0.22 min^{-1} .
- Després de 25 hores de reacció el fenilacetilè s'ha consumit totalment i augmenta progressivament la quantitat d'etilbenzè en la mescla de reacció fins arribar a un 99.8% d'etilbenzè en 200 hores.

Podem parlar doncs d'una selectivitat del catalitzador a l'hora d'obtenir l'estirè o l'etilbenzè com a espècies hidrogenades. La corba suggereix que el fenilacetilè reacciona primer, mostrant una bona selectivitat cap a la hidrogenació d'aquest en les primeres hores de reacció. Un cop el fenilacetilè ha reaccionat totalment, l'estirè és hidrogenat a etilbenzè amb una cinètica molt més lenta.

Si suposem que per a que el substrat no saturat s'hidrogeni s'ha de coordinar al metall, la constant de formació de l'intermedi amb l'acetilè coordinat (K_1) ha d'ésser molt més gran que la constant de formació del compost amb l'alquè coordinat (K_2).



Una altra manera d'explicar els resultats de la hidrogenació del fenilacetilè és mitjançant cicles catalítics. Els nostres resultats suggereixen que hi ha dos cicles catalítics A i B (Figura I.3.52). El primer implica la hidrogenació del fenilacetilè a estirè mentre que el segon correspon a la hidrogenació d'aquest a etilbenzè.

Malgrat que tots dos cicles actuïn simultàniament, la major afinitat del catalitzador pel fenilacetilè fa que el cicle A sigui majoritari en el medi de la reacció. Consumida la major part de fenilacetilè el cicle B esdevé predominant formant-se l'etilbenzè.

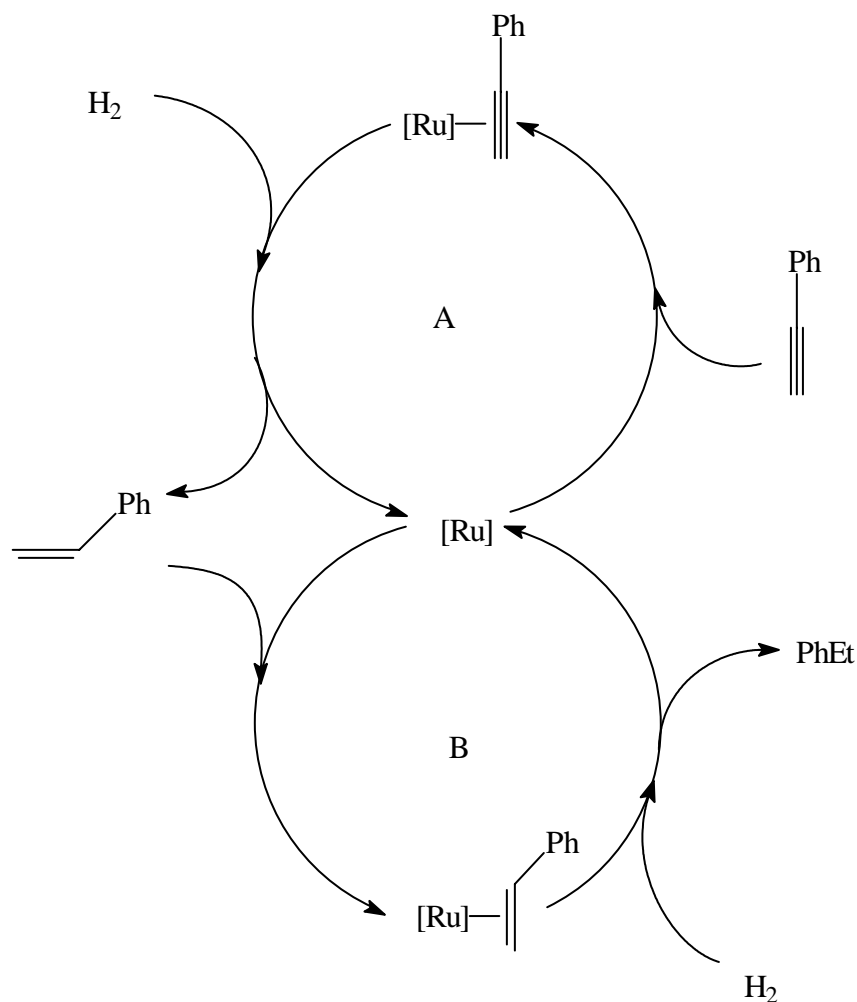


Figura I.3.52 Cicles catalítics proposats.

A la Figura I.3.53 es pot observar el perfil de la reacció d'hidrogenació del fenilacetilè a estirè i posteriorment a etilbenzè corresponent a les entrades 7 i 8.

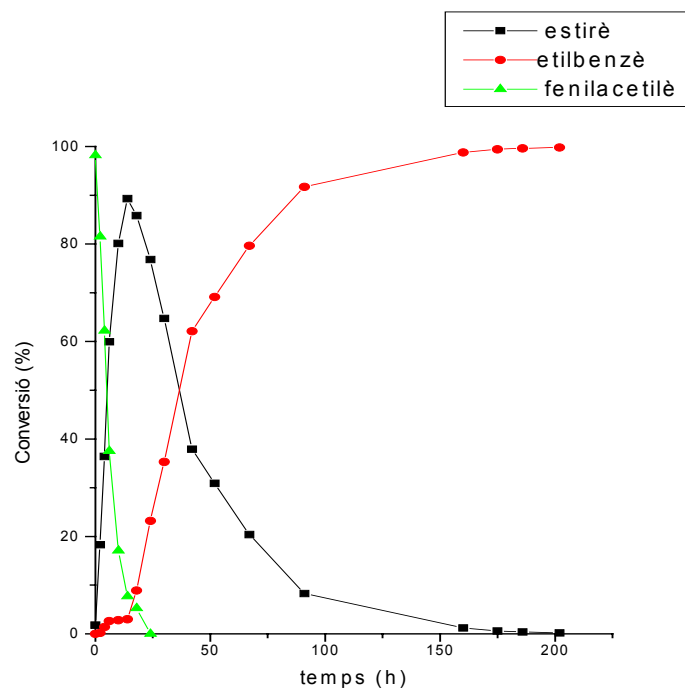


Figura I.3.53 Hidrogenació del fenilacetilè a 80°C i 30 atm de pressió d'hidrogen. Entrades 7 i 8.

A la Figura I.3.54 es mostra l'evolució de la hidrogenació del fenilacetilè corresponent a les entrades 12 i 13.

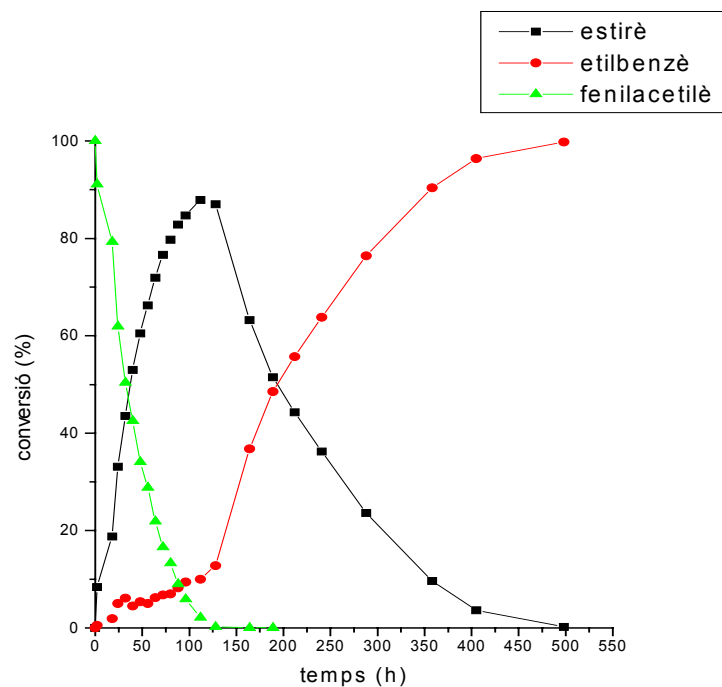


Figura I.3.54 Hidrogenació del fenilacetilè a 80°C i 30 atm de pressió d'hidrogen. Entrades 12 i 13.

En ambdós casos es pot observar que s'obté estirè amb una selectivitat comparable a la dels altres catalitzadors (89.3 i 87.9 %) encara que amb temps de reacció més llargs.

A la Figura I.3.55 es mostra l'evolució de la hidrogenació del fenilacetilè. La gràfica correspon a les entrades 9 i 10, on s'ha disminuït la pressió d'hidrogen a 20 atm.

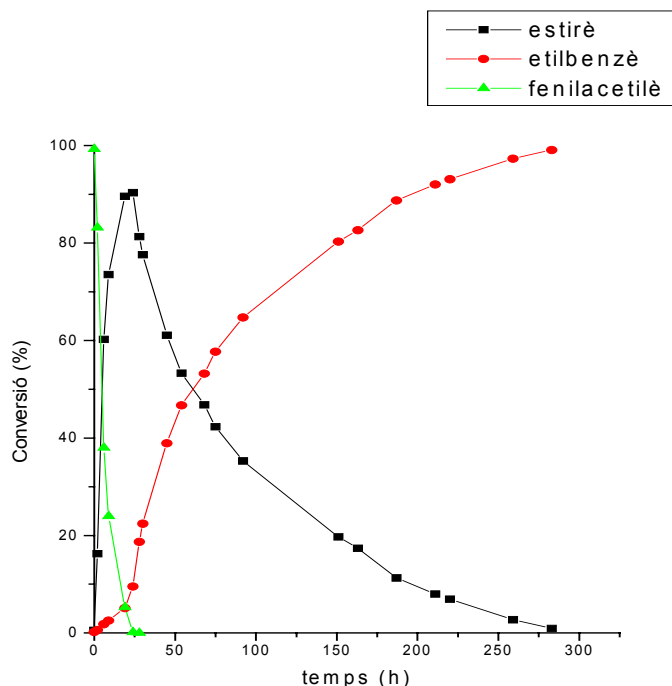


Figura I.3.55 Hidrogenació del fenilacetilè a 80°C i 20 atm de pressió d'hidrogen. Entrades 9 i 10.

Es pot observar que l'efecte de la disminució de la pressió d'hidrogen alenteix la hidrogenació de l'estirè. Aquest fet fa que hi hagi una major selectivitat front a la presència d'estirè en un temps comparable.

Finalment, es va fer una prova usant com a substrat *tert*-butilacetilè a fi i efecte de comprovar si es repetia el comportament amb un alquí monosubstituït diferent. Aquesta prova es va realitzar en aquelles condicions a les quals s'havien obtingut els millors resultats de conversió per al fenilacetilè:

T = 80°C

P_{H_2} = 30 atm

Relació S/C = 200

Dissolvent = CH₂Cl₂

Catalitzador = [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂py)] (**3**)

A la Figura I.3.56 podem observar com passades 350 hores només s'aconsegueix hidrogenar el triple enllaç, obtenint-se un 70% de l'alquè. Resultats, doncs, molt pobres si els comparem amb les obtinguts amb fenilacetilè.

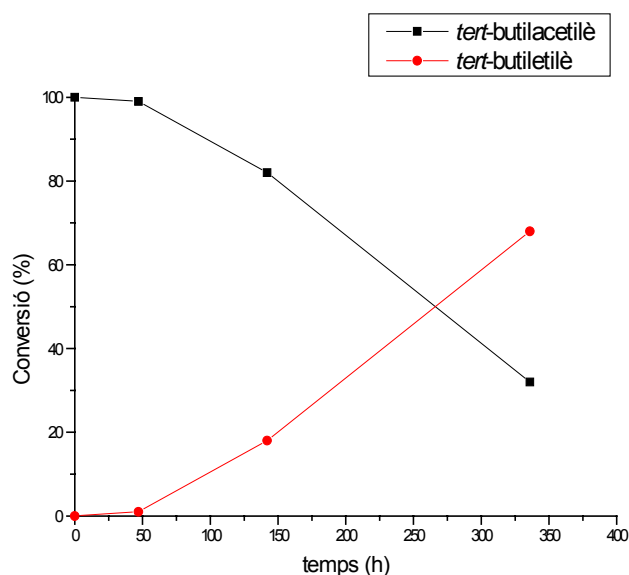


Figura I.3.56 Hidrogenació del *tert*-butilacetilè a 80°C i 30 atm de pressió d'hidrogen.

c) Hidrogenació de l'aldehid cinàmic

L'aldehid cinàmic (*trans*-3-fenil-2-propenal) va ser hidrogenat en les condicions següents:

T = 80°C

P_{H_2} = 30 atm

Relació S/C = 200

Dissolvent = CH₂Cl₂

Catalitzador = [RuCl₂(*p*-cimè)(PPh₂py)] (**3**)

L'evolució de la reacció es presenta a la Figura I.3.57. Com es pot observar, inicialment s'obté majoritàriament l'alcohol insaturat (alcohol cinamílic o 3-fenil-2-propen-1-ol) amb una petita quantitat de les altres espècies hidrogenades. Per tant podria semblar que hi hagués certa selectivitat per hidrogenar el grup ceto. Però la màxima concentració d'alcohol insaturat que s'obté no arriba al 60%.

Amb el temps s'observa una tendència a augmentar la concentració de l'alcohol saturat (3-fenilpropanol) i a disminuir la concentració de la resta d'espècies.

Així, al cap de 264 hores s'obté un 37% de l'alcohol insaturat, un 12% de l'aldehid saturat i un 42% de l'alcohol saturat.

Aquest sistema no mostra, doncs, una bona selectivitat per cap dels dos grups (ceto i doble enllaç C=C).

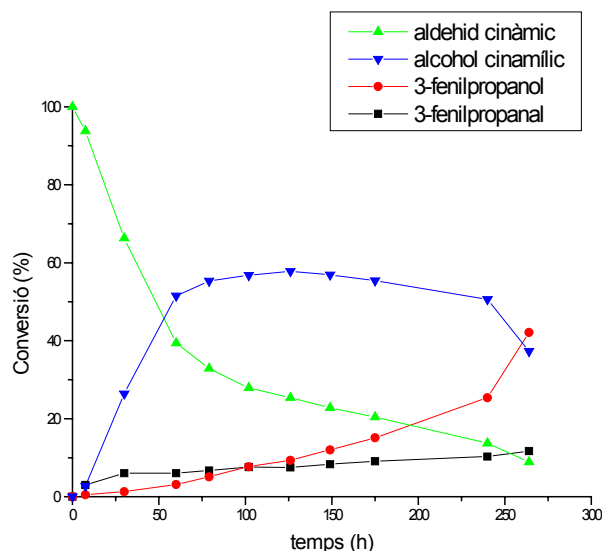


Figura I.3.57 Hidrogenació de l'aldehid cinàmic a 80°C i 30 atm.

3.7.2.2 Hidrogenació catalítica usant àcid fòrmic com a font d'hidrogen

Hidrogenació de l'àcid fumàric

L'ús de fonts alternatives d'hidrogen en hidrogenacions és un dels nostres objectius a llarg termini. Per això, tal com ja hem explicat, vam realitzar proves d'hidrogenació d'olefines funcionalitzades usant com a font d'hidrogen l'azeòtrop $\text{NEt}_3/\text{HCOOH}$ i la parella $\text{HCOONa}/\text{HCOOH}$. Les condicions d'aquesta última reacció han estat:

T = 120°C

Font d'hidrogen = $\text{HCOONa}/\text{HCOOH}$

Relació S/C = 200

Conversió: 98% en 240 hores

Catalitzador = $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]\text{BF}_4$ (**5**)

Com es pot veure a la gràfica (Figura I.3.58), malgrat que la cinètica és lenta, el compost (5) és un bon catalitzador de la hidrogenació de l'àcid fumàric a l'àcid butandioic.

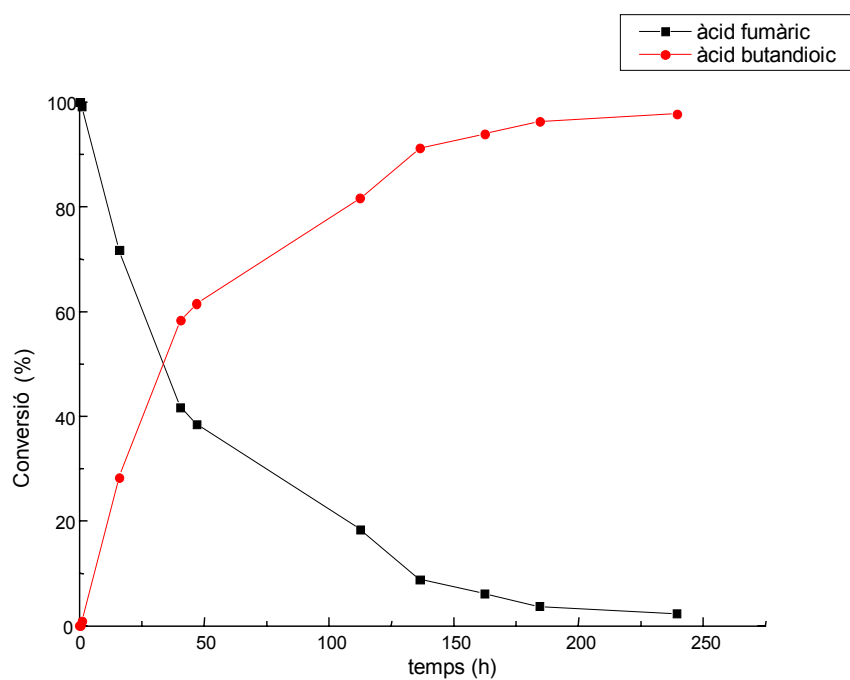


Figura I.3.58 Conversió de l'àcid fumàric a àcid butandioic usant HCOONa/HCOOH com a font d'hidrogen

II. COMPLEXOS DÍMERS DE Ru(I) AMB PONTS CARBOXILAT I TIOLAT

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Complexos dímers de Ru(I) amb lligands carboxilat pont

Característiques generals

L'estudi dels compostos binuclears de ruteni(I) va esdevenir important a partir del descobriment del complex $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Aquest fou el primer compost organometàl·lic de ruteni que es va sintetitzar quan s'intentava ampliar els experiments fets amb un altre metall del mateix grup: el ferro.

Així, en l'estudi de la reactivitat del trímer de ruteni és on trobem la formació majoritària de dímers i en menor quantitat de monòmers.⁹⁸

⁹⁸ M.I. Bruce in G. Wilkinson, I.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, London, 1982.

La reacció del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ amb diferents substrats orgànics que contenen un hidrogen àcid com alcohols⁹⁹, tiols¹⁰⁰, amines¹⁰¹... genera complexos del tipus $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{ER}_x]$ (on $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ i $x = 1$ o $\text{E} = \text{N}$ i $x = 2$).

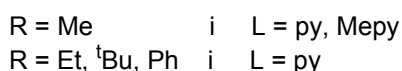
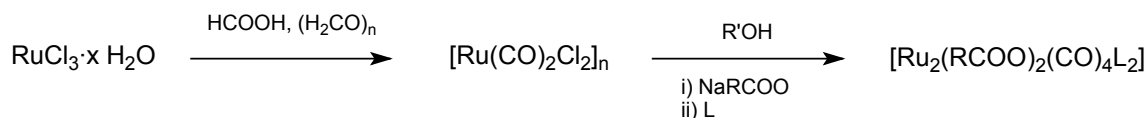
En canvi, la reacció amb àcids carboxílics dóna lloc a uns polímers amb ponts carboxilat de fórmula $[\text{Ru}(\text{RCOO})(\text{CO})_2]_n$.¹⁰²

Aquests polímers quan es posen en contacte amb solvents donadors com acetonitril¹⁰², THF¹⁰³ o alcohol¹⁰⁴ formen el corresponent compost solvatat $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4(\text{solv})_2]$.

Ambdós tipus de compostos són uns excel·lents precursors en la síntesi de derivats de compostos dímers de ruteni(I) amb pont carboxilat.

Així, la reacció d'aquests amb un lligand monodentat com py, CO i PR_3 dóna lloc a productes del tipus $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$.¹⁰⁵

Aquestes vies de síntesi comprenen la formació prèvia de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ o bé la seva adquisició. Recentment s'ha ideat un camí nou partint de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La reacció consisteix en formar el polímer $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ fent refluïr el $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en àcid fòrmic i paraformaldehid. Posteriorment s'afegeix un excés de la sal sòdica del carboxilat triat i passat un temps el lligand L.¹⁰⁶



⁹⁹ B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.A. Kiltry, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2859.

¹⁰⁰ a) G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 797. b) B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 861.

¹⁰¹ B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2865.

¹⁰² G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.

¹⁰³ D.S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 1097.

¹⁰⁴ S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton, M.M. de V. Steyn, *Organometallics*, **7** (1988) 1663.

¹⁰⁵ a) M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, F. Piacenti, M. Nardeli, G. Pelizzi, *Chem. Ind. (Milan)*, **63** (1981) 475. b) M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Pettrucci, *J. Organomet. Chem.*, **259** (1983) 207.

¹⁰⁶ C.M. Kepert, G.L. Deacon, L. Spiccia, G.D. Fallon, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 2867.

Els avantatges que presenta aquesta via són el baix cost del producte de partida (el $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ és cinc vegades més barat que el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) i les condicions de reacció més suaus i senzilles (únicament es fa un reflux en àcid fòrmic, mentre que per formar el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a partir del tricolorur cal treballar en autoclau a pressió de CO). Aquesta ruta, però, només ha estat assajada fins ara amb lligands derivats de la piridina (py i Mepy).

S'ha observat que els compostos dímers amb ponts carboxilat i lligands fosfina poden actuar com a catalitzadors o precursors catalítics en la hidrogenació i hidroformilació de substrats orgànics com alquens, cetones i carboxilats i en l'addició d'àcids carboxílics a alquins.¹⁰⁷

El fet de ser dímers els confereix certs avantatges en catàlisi en front dels complexos monòmers com poden ser:

- el baix estat d'oxidació del ruteni (+1) que li permet assolir estats d'oxidació més elevats en reaccions d'addició oxidant
- pot presentar molts més impediments de tipus estèric que li permet ser selectiu davant de diferents substrats
- es poden produir efectes cooperatius entre els metalls enllaçats o propers
- serveixen com a precursors d'espècies monomèriques, les quals són molt actives en catàlisi degut a la facilitat amb què es produeixen vacants de coordinació

Els efectes cooperatius poden augmentar amb la presència de lligands pont en aquests compostos que fan que els dos centres metàl·lics romanguin propers durant la reacció (en el cas hipotètic que el pont no es trenqui en el procés catalític).¹⁰⁸

Aquests complexos de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ s'han sintetitzat amb nombrosos lligands diferents: a la bibliografia podem trobar carboxilats amb R = alquil, fluoroalquil, aromàtics i lligands L = fosfines, acetonitril¹⁰², pirazole¹⁰⁹, CO¹¹⁰, àcid carboxílic^{111,112}, piridina¹¹³ i derivats d'aquesta¹¹⁴.

¹⁰⁷ a) U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, **299** (1986) 233. b) J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1428. c) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 2230.

¹⁰⁸ R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, **62** (1982) 75.

¹⁰⁹ F. Neumann, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **367** (1989) 175.

¹¹⁰ M Spohn, T. Vogt, J.Z. Strähle, *Naturforsch. B*, **41B** (1986) 1373.

¹¹¹ M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Shmueli, *Organometallics*, **3** (1984) 1758.

¹¹² M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, **314** (1986) 185.

La seva estructura consisteix en dos àtoms de ruteni units entre sí i amb una entorn octaèdric.

Cada ruteni està unit a dos carbonils, un lligand neutre a dos electrons, L, i a dos carboxilats. Els carboxilats fan de pont entre els dos metalls.

A la Figura II.1.1 presentem l'estructura del complex $[\text{Ru}_2(\text{MeCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ juntament amb alguns dels angles més representatius.¹¹⁵

Ru'-Ru-P	163.593(23)	P-Ru-C(3)	96.53(9)	C(3)-Ru-C(4)	88.34(14)	Ru-O(1)'-C(1)'	125.80(19)
Ru'-Ru-O(1)	83.05(5)	P-Ru-C(4)	99.48(9)	Ru-P-C(11)	114.50(10)	Ru-O(2)-C(1)	123.12(18)
Ru'-Ru-O(2)	83.25(6)	O(1)''-Ru-O(2)	85.94(9)	Ru-P-C(21)	117.52(10)	O(1)-C(1)-O(2)	124.4(3)
Ru'-Ru-C(3)	92.63(9)	O(1)''-Ru-C(3)	92.09(12)	Ru-P-C(31)	113.32(9)	O(1)-C(1)-C(2)	118.3(3)
Ru'-Ru-C(4)	94.41(9)	O(1)''-Ru-C(4)	177.44(10)	C(11)-P-C(21)	103.68(13)	O(2)-C(1)-C(2)	117.3(3)
P-Ru-O(1)	82.98(6)	O(2)-Ru-C(3)	175.61(10)	C(11)-P-C(31)	102.97(13)	Ru-C(3)-O(3)	179.4(3)
P-Ru-O(2)	87.13(6)	O(2)-Ru-C(4)	93.46(12)	C(21)-P-C(31)	103.13(13)	C(21)-P-C(31)	178.3(3)

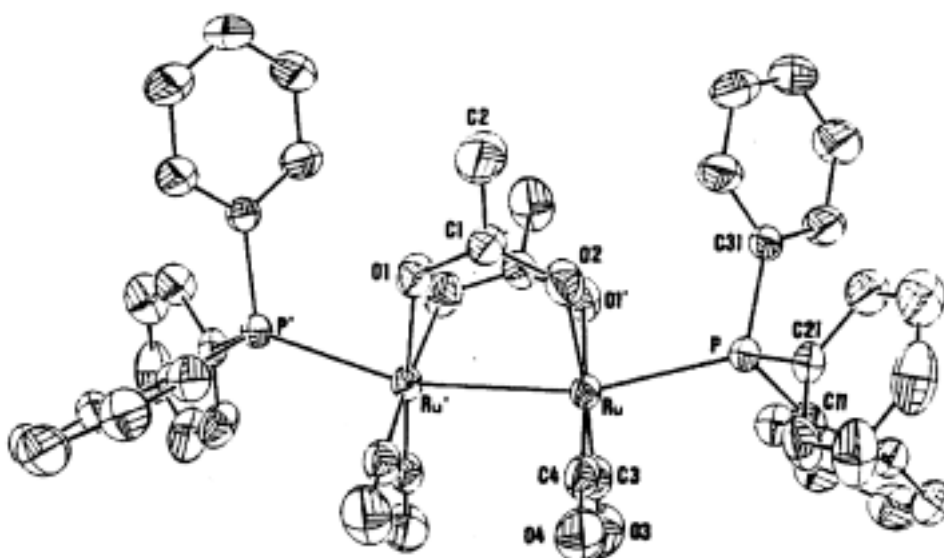


Figura II.1.1 Imatge ORTEP del complex $[\text{Ru}_2(\text{MeCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Els dos grups carbonil en cada metall es troben mútuament en *cis* i oposats als grups pont, amb els lligands restants (L) en les posicions axials oposats a l'enllaç ruteni-ruteni.

¹¹³ J.G. Bullitt, F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 406.

¹¹⁴ P. Frediani, M. Bianchi, A. Salvini, R. Guarducci, L.C. Carluccio, F. Piacenti, S. Ianelli, M. Nardelli, *J. Organomet. Chem.*, **463** (1993) 187.

¹¹⁵ K-B. Shiu, S-M. Peng, M-C. Cheng, *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 143.

Com es pot veure a la figura, i tal com passa en tots els compostos descrits a la bibliografia, la coordinació octaèdrica al voltant de cada ruteni és sempre lleugerament distorsionada.

L'angle Ru-Ru-P és $\sim 164^\circ$ enlloc dels 180° que correspondrien a un octàedre perfecte. També observem que l'angle O-Ru-O és al voltant de 86° , l'angle O-Ru-C és de 93° i l'angle Ru-Ru-O és de $\sim 83^\circ$ mentre haurien de ser tots de 90° .

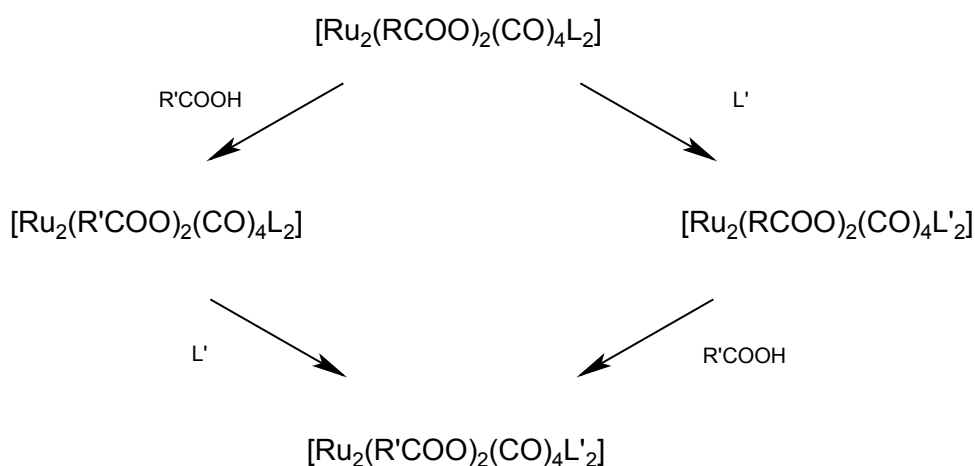
Aquesta distorsió, com ja hem dit, és comú a totes les estructures trobades a la bibliografia encara que no s'ha pogut demostrar el fet causant.

El grup puntual de simetria al qual pertanyen aquests complexos és el C_{2v} . Això fa que en l'espectroscòpia d'infraroig trobem una tècnica que ens dóna una informació ràpida d'aquests compostos.

A la zona de carbonils (entre 1900 i 2100 cm^{-1}) apareixen tres bandes d'intensitats forta, mitjana i forta, característiques d'aquestes molècules.

En el grup de recerca en el qual es troba emmarcat aquest treball s'ha fet un estudi al voltant de les vies de síntesi, reactivitat i aplicacions en catàlisi d'aquesta família de compostos.¹¹⁶

Es planteja una estratègia de síntesi dels compostos $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$, essent $\text{L} = \text{PR}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{py}$ o CO , basada en la substitució dels dos lligands més làbils: el carboxilat i L .¹¹⁷



¹¹⁶ J. Soler, *Complexos Dímers de Ruteni(II) amb Ponts Carboxilat i Tiolat. Síntesi Catalítica d'Esters d'Enol.*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1997).

¹¹⁷ J. Soler, J. Ros, *Croat. Chem. Acta*, **68** (1995) 901.

Aquest mètode és útil sobretot si es parteix del dímer amb pont formiat $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ ja que la seva síntesi s'aconsegueix amb un rendiment molt elevat i per tant pot constituir un bon producte de partida.

D'entre la reactivitat assajada en aquest tipus de compostos, cal destacar la reacció d'aquest mateix compost amb pont formiat amb alcohols primaris, $\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$ per donar el complex amb pont carboxilat $[\text{Ru}_2(\text{R}'\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ com a resultat de l'oxidació dels alcohols pel grup formiat.

En canvi, quan aquests compostos contenen un pont carboxilat alquílic i es fan reaccionar amb alcohols $\text{R}''\text{OH}$ ($\text{R}'' = {}^n\text{Bu}$ i ${}^i\text{Pr}$) es formen uns compostos molt inestables amb pont alcoholat $[\text{Ru}_2(\text{R}''\text{O})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$.¹¹⁸

Reactivitat amb lligands bidentats

En els intents d'estudiar la reactivitat d'aquests complexos o dels seus precursors, s'han assajat les reaccions amb lligands que poden actuar com a bidentats.

Els lligands fosfina són dels més usats amb aquest objectiu, car són força assequibles i s'enllacen fortament a la majoria dels metalls de transició en estats d'oxidació baixos. Les seves propietats electròniques i estèriques poden ser variades fàcilment canviant els substituents del fòsfor.

Per la seva banda, les difosfines poden actuar com a lligands monodentats o com a bidentats, ja sigui formant quelats o formant ponts depenent de la llargada de la cadena. Per als lligands $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ es troben complexos amb qualsevol de les tres formes, però actuen principalment com a quelats per a $n=2$ (1,2-bis(difenilfosfino)età o dppe). En aquest cas es forma un anell de cinc membres que deixa de ser òptim amb altres grandàries.

Així, per a $n=1$ (dppm o bis(difenilfosfino)metà), el lligand té la capacitat d'actuar com a pont en complexos binuclears. Tenint en compte que, tal i com ja hem esmentat anteriorment, l'enllaç fòsfor-metall és sovint molt fort, aquesta difosfina pot fixar els dos centres metàl·lics a una distància curta que permeti promoure reaccions catalítiques que involucrin els dos àtoms metàl·lics.¹¹⁹

¹¹⁸ J. Soler, I. Moldes, E. de la Encarnacion, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **580** (1999) 108.

¹¹⁹ R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, **12** (1983) 99.

Aquesta possible cooperació entre els dos metalls ha fet augmentar l'interès en els compostos de ruteni que contenen lligands carboxilat i difosfines. Alguns exemples poden ser els següents:

La reacció de $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4(\text{MeCN})_2]$ amb difosfines com dppm, dmpm (bis(dimetilfosfino)metà) o dppe dona lloc a diferents compostos depenent de la proporció del lligand.

Així, en presència d'un equivalent de lligand es formen compostos del tipus $[\text{Ru}_2(\mu\text{-RCOO})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]_n$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$; $\text{L}_2 = \text{dppm}, \text{dmpm}$) en els quals una estructura dimèrica és unida per les difosfines per formar cadenes (Figura II.1.2).

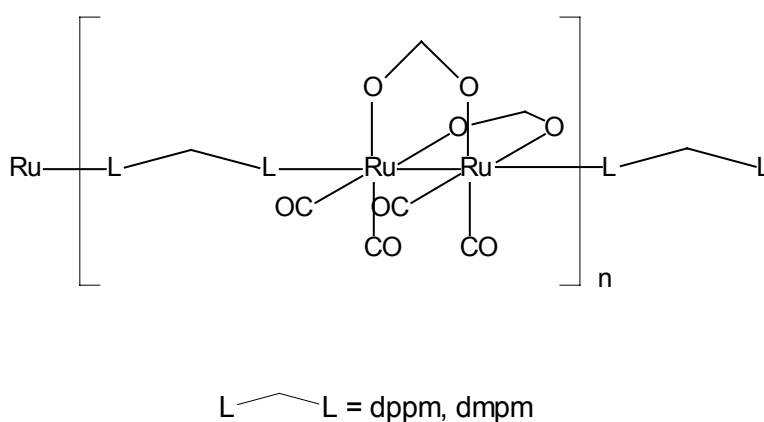


Figura II.1.2

Per contra, en presència de 2 equivalents de lligand, es formen dímers que contenen el lligand difosfina actuant o bé com a monodentat o bé com a bidentat, si es fa en THF o en alcohol respectivament. En aquest darrer cas s'observa l'habilitat de diferents fosfines a formar ponts o quelats segons la llargada de la cadena. D'aquesta manera, la dppm tendeix a formar ponts mentre que la dppe forma un anell molt estable de cinc membres en actuar com a lligand quelant¹⁰⁴ (Figura II.1.3).

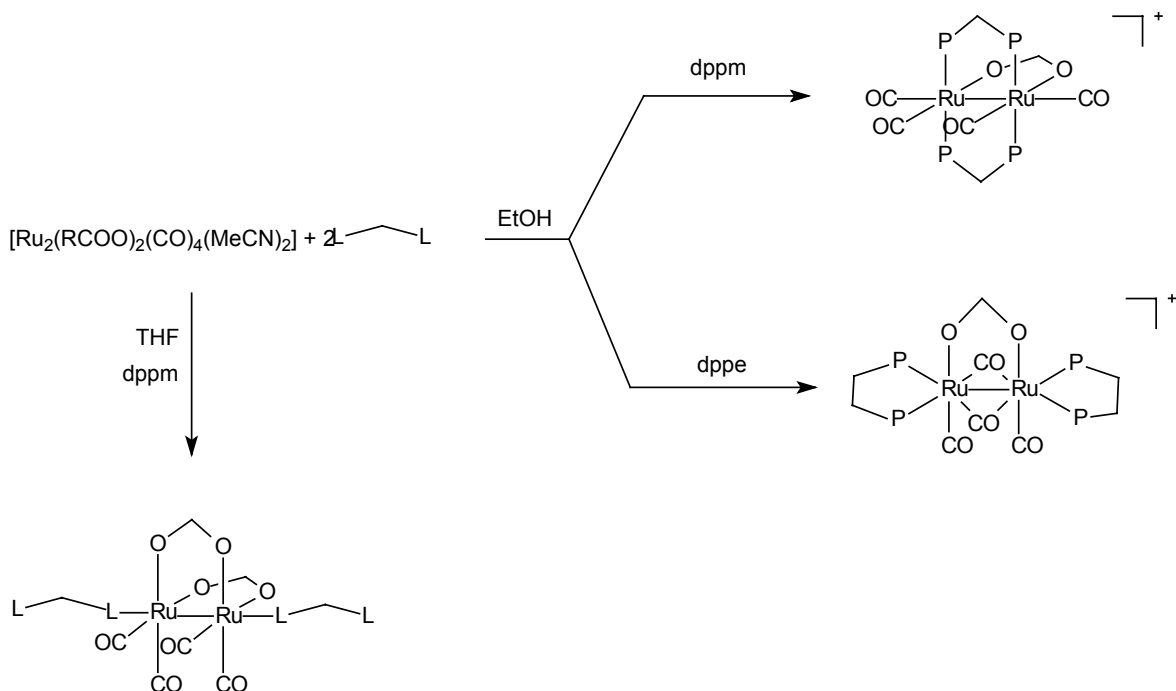


Figura II.1.3

Altres autors han preferit treballar amb lligands nitrogenats també π -àcids i que són químicament més estables, menys volàtils i menys tòxics. Parlem, doncs, de lligands tal com bipyridina, fenantrolina i els seus derivats.

La reacció del polímer $[Ru_2(MeCOO)_2(CO)_4]_n$ amb fenantrolina (phen), 4,7-dimetilfenantrolina (4,7-dmphen), bipyridina (bipy) i 4,4'-dimetilbipyridina (4,4'-dmbipy) dóna lloc al complex catiónic $[Ru(MeCOO)(CO)_4(N-N)_2]^+$ de la Figura II.1.4.¹¹⁴

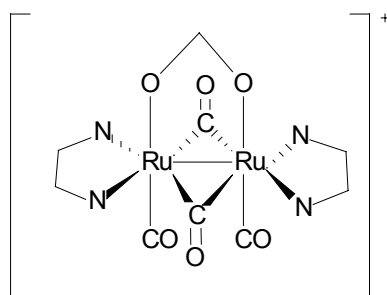


Figura II.1.4

També s'han sintetitzat altres complexos amb lligands que contenen nitrogen i poden formar ponts, a partir del polímer $[Ru_2(MeCOO)_2(CO)_4]_n$.

Entre moltes reaccions cal destacar aquelles amb pirazole (HPz) i 3,5-dimetilpirazole (HPz') per donar $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{CO})_4(\text{HPz})_2]$ i $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Pz}')_2(\mu\text{-COOMe})(\text{CO})_4(\text{HPz}')_2]$ respectivament i les reaccions d'aquests amb fosfines¹²⁰ (Figura II.1.5).

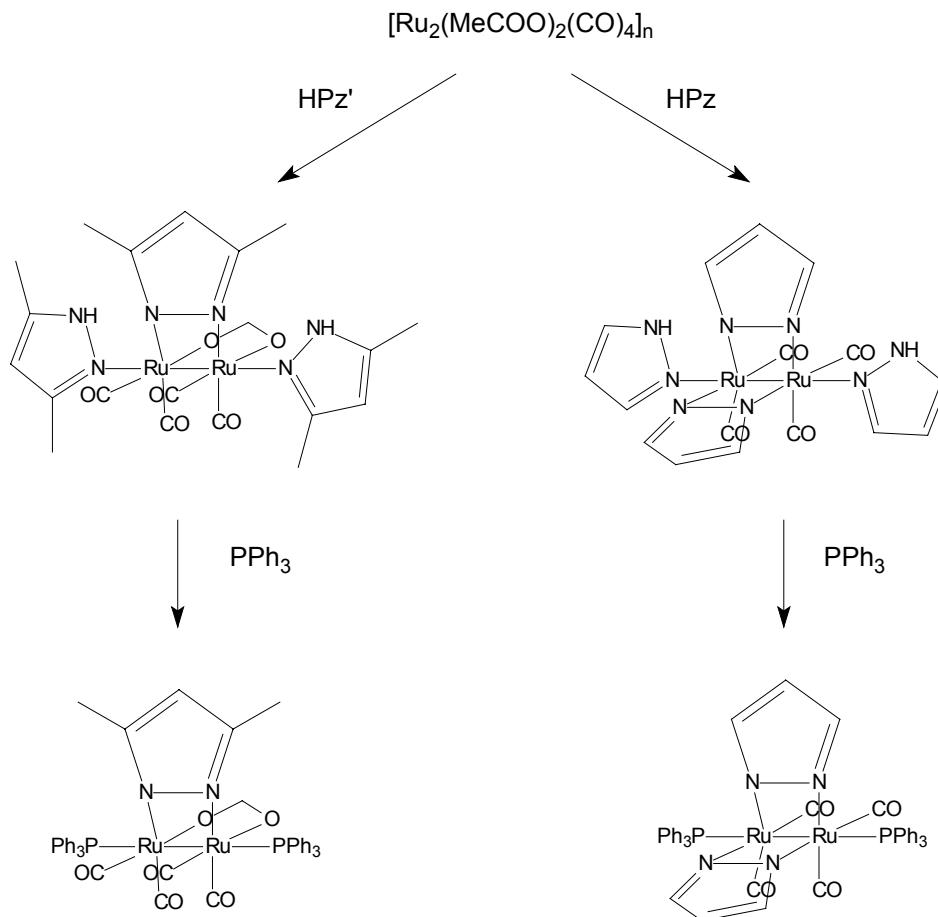


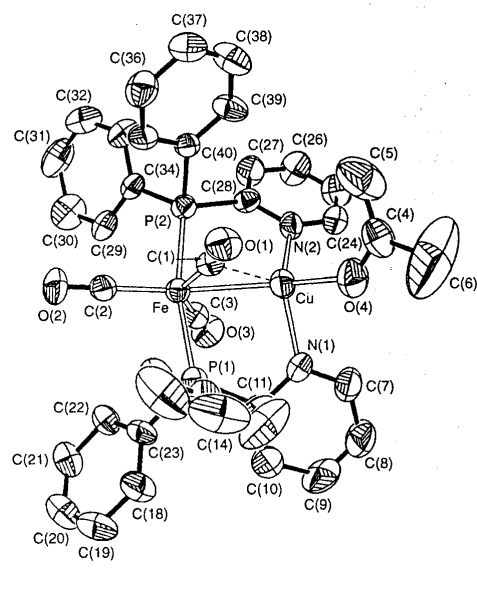
Figura II.1.5

L'any 1993 Cabeza i Fernández-Colinas publicaren un article de revisió¹²¹ on es feia un repàs a tots els complexos de ruteni(I) amb lligands pont que contenen nitrogen. En aquest article podem trobar nombroses referències de lligands bidentats no simètrics formant part de complexos del tipus $[\text{Ru}_2(\text{N-E})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ on N-E pot ser un lligand amida, imidazole, oxima, hidroxipiridina i tiazole.

Els lligands no simètrics que contenen fòsfor i nitrogen s'han usat freqüentment perquè són molt útils a l'hora d'unir dos metalls amb propietats diferents (per exemple en compostos que contenen un nucli ric en electrons i un altre deficient en electrons).

¹²⁰ K-B. Shiu, W-M. Lee, C-L. Wang, S-L. Wang, F-L. Liao, J-C. Wang, L-S. Liou, S-M. Peng, G-H. Lee, M.Y. Chiang, *Organometallics*, **15** (1996) 2979.

¹²¹ J.A. Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, *Coord. Chem. Rev.*, **126** (1993) 319.



El nombre més gran d'exemples on el lligand difenilfosfino-piridina (PPh₂py o dppy) fa de pont, es troba en compostos de ferro donat que aquest ha estat àmpliament estudiat des de fa dècades. Així, per exemple, entre el ferro i nombrosos metalls com Hg¹²², Rh, Ni, Mo¹²³, Cu (exemple de la figura), Ag¹²⁴, Cd, Zn, Ga i In¹²⁵.

També trobem exemples amb Rh i Ir formant dímers homonuclears i heteronuclears amb Rh, Ir, Pd, Pt i Hg.^{24,29,126}

Finalment, trobem exemples de compostos dímers¹²⁷ i trímers¹²⁸ de ruteni amb aquest lligand, encara que més escassos ja que els estudis dels complexos de ruteni són relativament recents si els comparem amb els dels altres metalls.

En aquesta part del treball s'ha intentat prosseguir amb la tasca que ja s'havia dut a terme en el nostre grup, substituint la PPh₃ pel lligand dppy o PPh₂py, bo i buscant allò que aquest podia aportar als nous complexos amb les seves propietats com a lligand potencialment bidentat.

És per això que es va iniciar aquesta part amb la síntesi del complex [Ru₂(RCOO)₂(CO)₄(PPh₂py)₂].

¹²² S. Kuang, Z. Zhang, F. Xue, T. Mak, *Polyhedron*, **18** (1999) 3465.

¹²³ Z-Z. Zhang, H-P. Xi, W-J. Zhao, K-Y. Jiang, R-J. Wang, H-G. Wang, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 221.

¹²⁴ S. Li, T.C.W. Mak, Z. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 3475.

¹²⁵ P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampler, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 117.

¹²⁶ a) S-M. Kuang, F. Xue, T.C.W. Mak, Z-Z. Zhang, *Inorg. Chim. Acta.*, **284** (1999) 119. b) J.P. Farr, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6654.

¹²⁷ J. Field, R. Haines, C. Parry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 2843.

¹²⁸ N. Lugan, G. Lavigne, J. Bonnet, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 585.

Field, Haines i Parry¹²⁷ van publicar l'any 1997 un article on es mostrava la capacitat d'aquest lligand per actuar com a lligand pont entre els dos metalls (Figura II.1.6), per tant vam decidir continuar per la via dels complexos amb PPh₂py i lligands ditiolat formant punts.

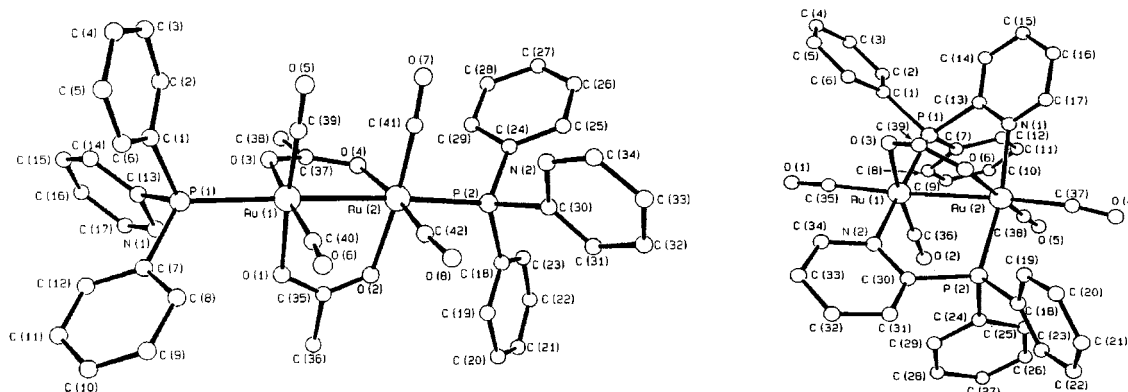


Figura II.1.6 Estructura cristal·lina de $[\text{Ru}_2(\text{MeCOO})_2(\text{CO})_4(\text{dppy})_2]$ i $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})(\text{CO})_4(\text{dppy})_2]\text{PF}_6$

1.2. Complexos dímers de Ru(I) amb lligands ditiolat pont

Característiques generals

Els lligands que contenen sofre han estat molt estudiats recentment per diverses raons:

- els grups tiolat tenen una gran afinitat per molts metalls
- tenen una coordinació amb gran flexibilitat pel que fa a formar estructures mono i polinuclears (poden actuar com a lligands terminals i com a lligands pont)¹²⁹
- mostren sovint una gran reactivitat¹³⁰
- poden estabilitzar els clústers de metalls de transició en formar quelats o punts i prevenir la fragmentació del clúster durant les reaccions catalítiques¹³¹

¹²⁹ S. Kuwata, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **213** (2001) 211.

¹³⁰ K-B. Shiu, S-L. Wang, F-L. Liao, M.Y. Chiang, S-M. Peng, G-H. Lee, J-C. Wang, L-S Liou, *Organometallics*, **17** (1998) 1790.

¹³¹ K.M. Hanif, S.E. Kabir, M.A. Mottalib, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, E. Rosenberg, *Polyhedron*, **19** (2000) 1073.

- poden servir com a anàlegs sintètics als compostos presents en els sistemes biològics (com metal·loproteïnes de ferro, oxidoreductases, hidrolases, nitrogenases, metal·lotioneïnes...) ¹³²
- certs tiolats d'or estan guanyant importància com a medicaments (artritis) ¹³²

Continuant en la línia d'investigació dels complexos dímers de ruteni amb lligands pont, en el nostre grup es va encetar una via de síntesi de compostos amb ponts tiolat. És a dir, compostos de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ en els quals el pont no és carboxilat sinó tiolat.

Fins aquell moment no s'havia trobat cap mètode sintètic eficaç, sinó que únicament es feia referència a la dificultat d'obtenir-los. ¹¹⁶

Es publicà, doncs, la síntesi fins llavors no descrita dels complexos $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_y\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ on $y = 2$ i 3 i $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ amb $\text{R} = \text{Bz}$, $p\text{-Tol}$ i $t\text{Bu}$ a partir de la substitució del pont format. ¹³³

Es resolí per difracció de raigs X l'estructura del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ i es separaven i identificaven els isòmers dels complexos $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$.

A la Figura II.1.7 podem veure la representació ORTEP d'aquest complex amb pont ditiolat.

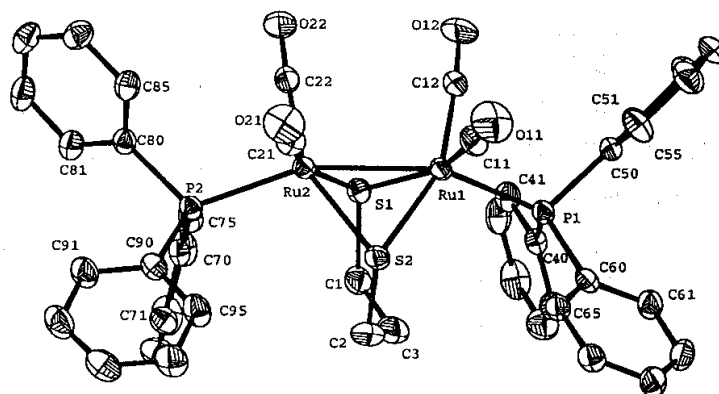


Figura II.1.7 Imatge ORTEP del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Aquesta estructura consisteix en unitats binuclears en les quals els dos àtoms de ruteni estan units pel lligand propanditiolat pont.

Els àtoms de sofre es troben enllaçats simètricament als metalls.

El petit angle Ru-S-Ru ($\sim 68^\circ$) i la tendència de la fosfina a allunyar-se dels carbonils fa que hi hagi una distorsió molt important de la geometria octaèdrica

¹³² B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 769.

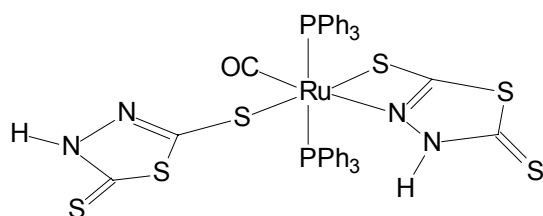
¹³³ J. Soler, J. Ros, M.R. Carrasco, A. Ruiz, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 6211.

dels àtoms metàl·lics. Els lligands CO estan pràcticament en *trans* a l'enllaç Ru-S i disposats entre ells de manera simètrica i eclipsada.

Antecedents bibliogràfics

Com ja hem comentat, prèviament s'havien publicat alguns articles on es començaven a usar lligands que contenien sofre, però aquests eren lligands no simètrics enllaçats a compostos monomèrics.

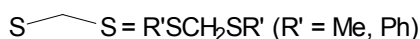
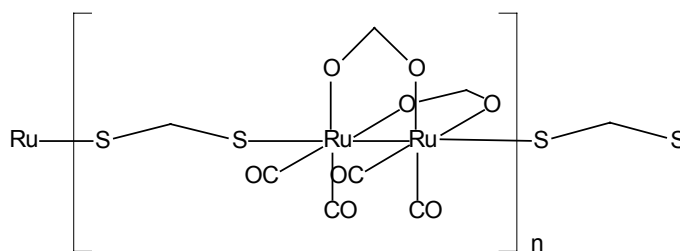
Un exemple podria ser la reacció de $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ amb 1,3,4-tiadiazole-2,5-ditiol (tddtH₂) per obtenir el complex $[\text{Ru}(\text{tddtH})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ representat a continuació:¹³⁴



En aquest complex podem observar com el lligand es coordina tant pel sofre com a lligand monodentat, com pel nitrogen i pel sofre com a lligand quelant no simètric.

Sherlock *et al.*¹⁰⁴ feien reaccionar el dímer $[\text{Ru}_2(\mu\text{-RCOO})_2(\text{CO})_4(\text{NCMe})_2]$

(R = Me, Et) amb un equivalent de ditiòèter R'SCH₂SR' (R' = Me, Ph) en THF per obtenir un compost polimèric en el qual el ditiolat unia unitats binuclears (aquesta estructura ja l'hem comentat anteriorment donat que també s'obtenia amb dppm i dmpm).



A la bibliografia trobem també la síntesi de complexos de ruteni(I) amb ponts ditiòfosfinats de fórmula $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}_2\text{PR}_2)_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ amb R = Me i PR₃ = PPh₃, PPh₂Me, PPhMe₂ o bé R = Ph i PR₃ = PPh₃.¹³⁵

¹³⁴ P. Mura, B.G. Olby, S.D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta.*, **97** (1985) 45.

¹³⁵ R.W. Hiltz, M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 3349.

Tots ells es preparen partint del complex $[\text{Ru}_2(\mu\text{-COOMe})_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ en THF i afegint el ditiofosfinat de sodi:



Val a dir que l'estructura d'aquests complexos és similar a la dels sintetitzats en el nostre grup, però cal destacar que hi ha dos lligands ditiofosfinat actuant com a pont entre els dos àtoms de ruteni (Figura II.1.8).

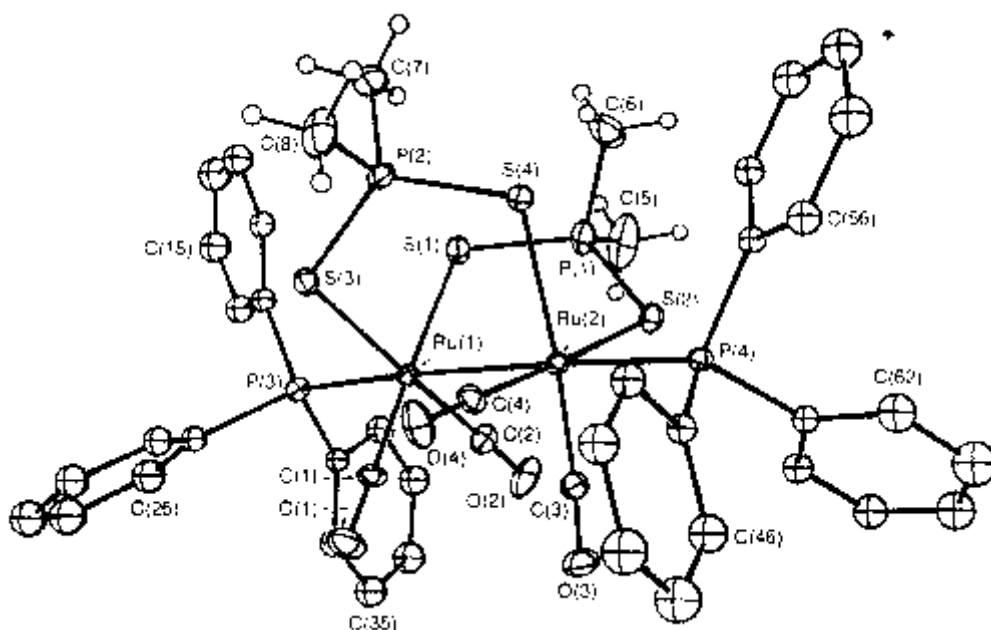


Figura II.1.8 Estructura cristal·lina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Aquesta diferència probablement sigui deguda al gran angle S-P-S (al voltant de 118°) que genera distàncies massa grans entre els dos àtoms de sofre com perquè tots dos puguin enllaçar-se simultàniament als dos rutenis.

Podríem dir que aquests ponts són prou grans com per no distorsionar la geometria i sumat al fet que en aquest cas les fosfines no tenen la tendència que s'observa en les altres estructures a allunyar-se dels carbonils, és doncs un octàedre gairebé perfecte.

També és un tret diferencial la disposició alternada dels carbonils en comparació amb l'eclipsada de les altres estructures.

La primera síntesi que trobem de complexos dímers de ruteni(I) amb ponts ditiolat apareix l'any 1995. Shiu *et al.*¹³⁶ publiquen un mètode general per a la síntesi de complexos $[\text{Ru}_2(\text{E-E})(\text{CO})_4\text{L}_2]$ amb E-E = diamides i ditiolats i L = MeCN, PPh_3 , PPh_2R i PMe_3 .

La síntesi parteix del complex amb carboxilat pont per obtenir un complex catiònic de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]^{2+}$ el qual presenta la característica de tenir els dos metalls units únicament per l'enllaç metàl·lic (Figura II.1.9).

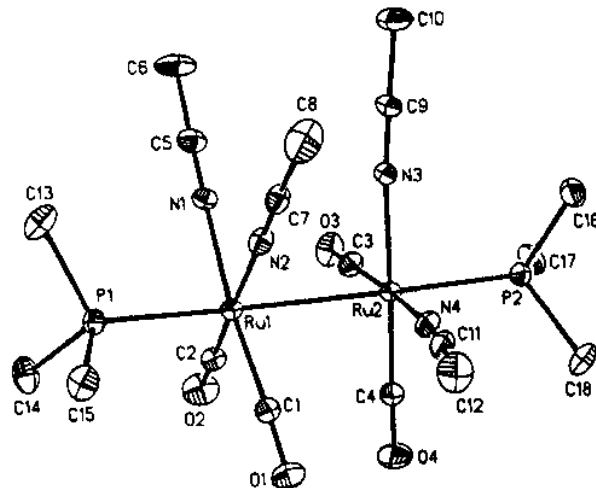
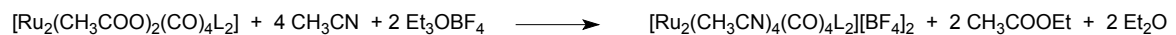


Figura II.1.9 Representació ORTEP de $[\text{Ru}_2(\text{MeCN})_2(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2(\text{al}\cdot\text{lil})\}_2]^{2+}$

La reacció d'aquest compost catiònic amb les corresponents espècies protonades (HE-EH) dona lloc al complex final amb el pont tiolat (Figura II.1.10).



¹³⁶ K-B. Shiu, C-H.Li, T-J.Chan, S-M.Peng, M-C.Cheng, S-L. Wang, F-L. Liao, M.Y. Chiang, *Organometallics*, **14** (1995) 524

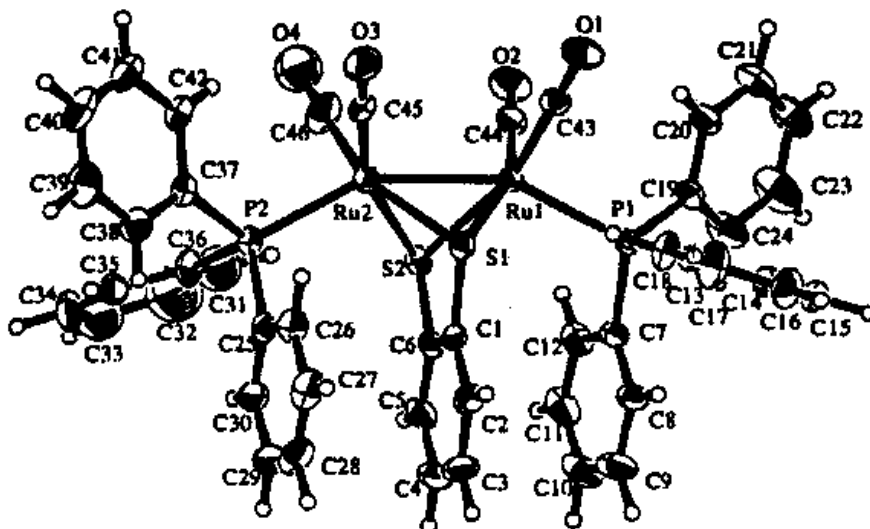


Figura II.1.10 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Aquesta és, doncs, la primera estructura d'un dímer de ruteni amb ponts tiolat, carbonils i fosfines que s'ha resolt per difracció de raigs X.

Posteriorment el mateix grup de Shiu¹³⁰ sintetitza els complexos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)_2]$ amb $\text{R}' = \text{Ph}$ i $\text{R} = \text{tBu}$, iPr , Ph i amb $\text{R}' = \text{Me}$ i $\text{R} = \text{Ph}$.

La síntesi segueix un camí paral·lel a l'anterior, és a dir, passant pel complex catiònic $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_4\text{L}_2][\text{BF}_4]_2$ i afegint a continuació el tiol en presència de Et_3N .

D'aquesta manera s'obtenen estructures cristal·lines dels isòmers *syn*, *syn* i *anti* dels complexos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ i $[\text{Ru}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ respectivament (Figura II.1.11).

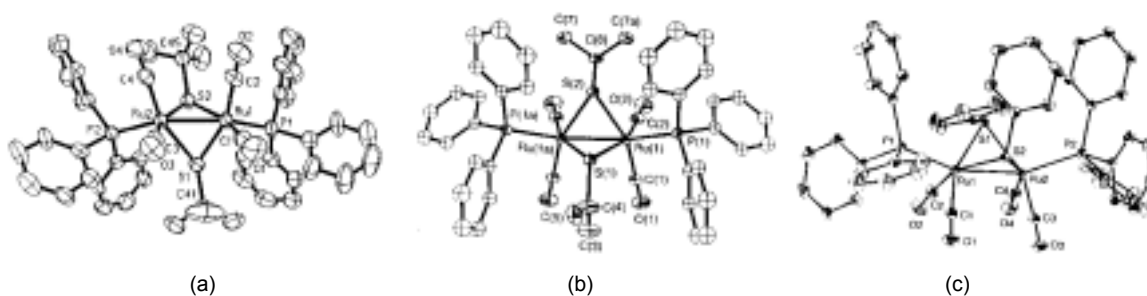


Figura II.1.11 Representació ORTEP de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (a), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (b) i $[\text{Ru}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ (c)

També s'obté l'estructura de l'isòmer *anti* de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$.

Recentment i amb la intenció d'usar reactius i vies sintètiques més accessibles, el grup de Cabeza¹³⁷ han aconseguit complexos d'aquesta família partint del compost $[\text{Ru}_2(\mu\text{-bdt})(\text{CO})_6]$ (bdt = 1,2-benzenditiolat).

Aquest el preparen a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 1,2-benzenditiol, CO i Zn mitjançant el que s'anomena una "one-pot reaction" (és a dir, reacció realitzada afegint tots els reactius en un sol baló).

La reacció posterior del dímer amb un equivalent de fosfina i després d'un segon equivalent porta a la formació dels compostos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-bdt})(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ amb R = Ph, Cy i ⁱPr (Figura II.1.12).

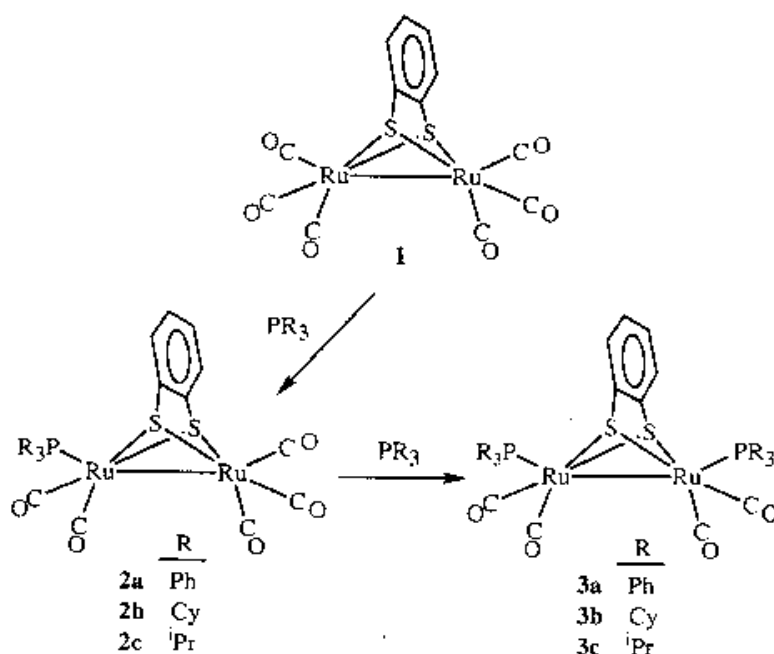


Figura II.1.12 Reactivitat del complex $[\text{Ru}_2(\mu\text{-bdt})(\text{CO})_6]$ amb monofosfines

Durant la redacció d'aquest treball Hanif *et al.*¹³¹ han publicat la síntesi de derivats ditiolats de ruteni per una via totalment diferent: fent reaccionar $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ amb 1,2-etanditiol i 1,3-propanditiol s'obtenen dímers de ruteni amb carbonils i pont tiolat (amb una mescla d'un altre compost polinuclear per a $n = 3$).

La reacció d'aquests compostos amb un equivalent de PPh_3 dona lloc al complex monosubstituint $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ de manera semblant al que passava en el cas anterior (Figura II.1.13).

¹³⁷ J.A. Cabeza, M.A. Martínez-García, V. Riera, D. Ardura, S. García-Granda, J.F. Van der Maelen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 1133.

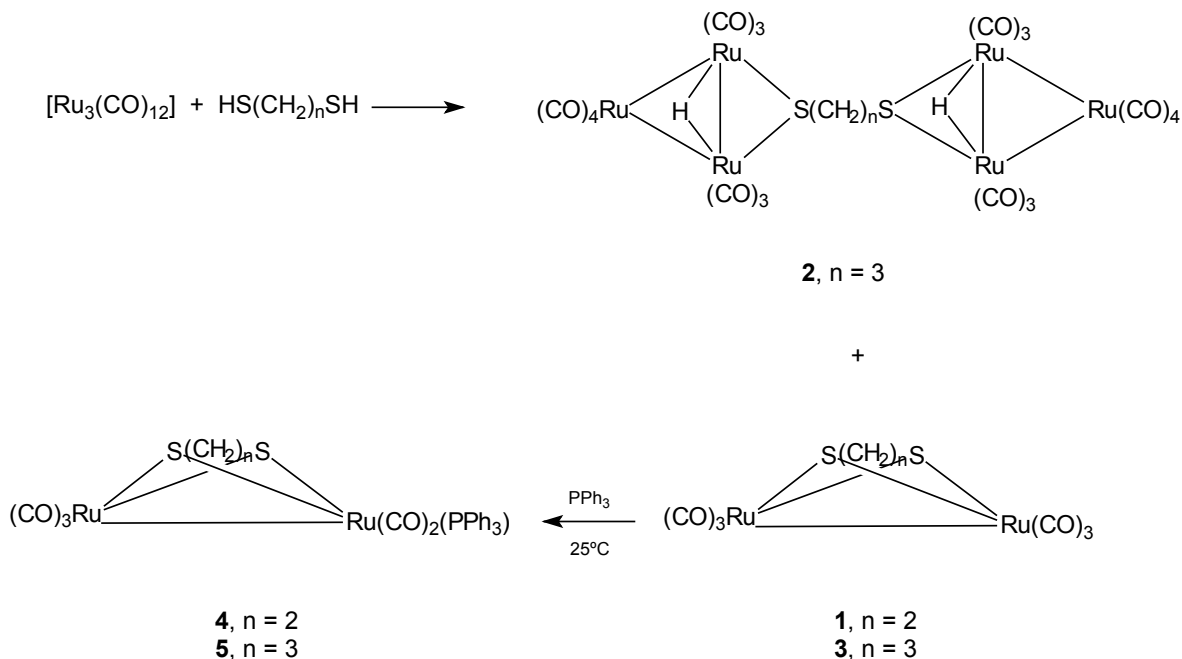


Figura II.1.13

Tot fa suposar que l'addició d'un segon equivalent de fosfina (potser en condicions més dràstiques) portaria a la formació dels complexos disubstituits $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$.

Complexos amb ferro

Malgrat que, com hem pogut comprovar, l'estudi d'aquests compostos genera cada cop més interès, no volem obviar el fet que es coneixen complexos organometàl·lics d'aquest tipus amb ferro des de la dècada dels 60.

La reacció de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ amb un tiol produeix el complex $\text{Fe}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_6$ amb un rendiment que pot arribar al 90%.¹³⁸



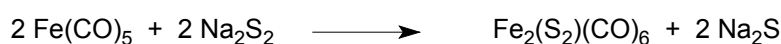
¹³⁸ J.A. Beer, R.J. Haines, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 757.

Aquest complex dímer pot reaccionar posteriorment amb lligands tipus fosfina per formar $\text{Fe}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$.¹³⁹



A la bibliografia també trobem la síntesi de complexos $\text{Fe}_2\{\text{S}(\text{CHR}^1\text{CHR}^2)\text{S}\}(\text{CO})_4\text{L}_2$ mitjançant una estratègia de síntesi si més no particular, però que en definitiva permet obtenir compostos amb lligands ditiolat pont no simètrics.¹⁴⁰

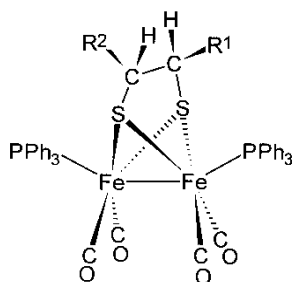
Val a dir que la síntesi del producte de partida, el $\text{Fe}_2(\text{HS})_2(\text{CO})_6$ esdevé una mica feixuga:



Però un cop obtingut només cal fer-lo reaccionar amb acetilens disubstituïts:



I aquests darrers poden intercanviar alguns dels seus carbonils per lligands com la trifenilfosfina:



Convé esmentar que el ferro i el ruteni (o els seus derivats) no posseeixen la mateixa reactivitat. Així, malgrat que sovint no podem pensar en el ferro com a exemple per elaborar rutes sintètiques, sí que ha servit durant tots aquests anys a l'hora de fer assignacions estructurals.

¹³⁹ P.C. Ellgen, J.N. Gerlach, *Inorg. Chem.*, **11** (1973) 2526.

¹⁴⁰ D. Seyferth, T.G. Wood, *Organometallics*, **7** (1998) 714.

2. OBJECTIUS

En el nostre grup de recerca es va iniciar el desenvolupament de complexos dímers de ruteni(I) amb ponts carboxilat i tiolat.

Per tal de continuar amb aquesta tasca ens vam proposar sintetitzar els complexos $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ i $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ amb el lligand potencialment bidentat PPh_2py , sintetitzats paral·lelament per Field *et al.*¹²⁷, caracteritzar-los amb les tècniques usuals (IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P i anàlisi elemental) i usar posteriorment el primer com a producte de partida per a la síntesi dels compostos amb pont tiolat.

A partir, doncs, del complex $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ vam pretendre l'obtenció de complexos amb pont tiolat i ditiolat del tipus $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ amb $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, PhCH_2 i $p\text{-Tol}$ i $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ amb $n = 2$ i 3 .

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Complexos amb PPh₂py i lligands pont carboxilat HCOO⁻ i CH₃COO⁻

Tal i com ja hem comentat anteriorment, malgrat que la síntesi de complexos dímers de ruteni(I) amb lligands carboxilat pont i PPh₂py havia de ser inicialment un dels nostres objectius, aquests van ésser sintetitzats i caracteritzats per Field *et al.*¹²⁷ en els inicis d'aquest treball. En conseqüència, ens vam proposar usar-los com a productes de partida per intentar *a posteriori* substituir el pont carboxilat pel pont tiolat, tot seguint la línia d'investigació del nostre grup.

A continuació descrivim la síntesi del producte de partida amb el lligand formiat, la del seu homòleg amb pont acetat i la caracterització d'ambdós pels diferents mètodes espectroscòpics. Les dades obtingudes van resultar ser consistents amb les derivades del treball de Field *et al.*

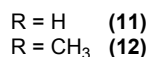
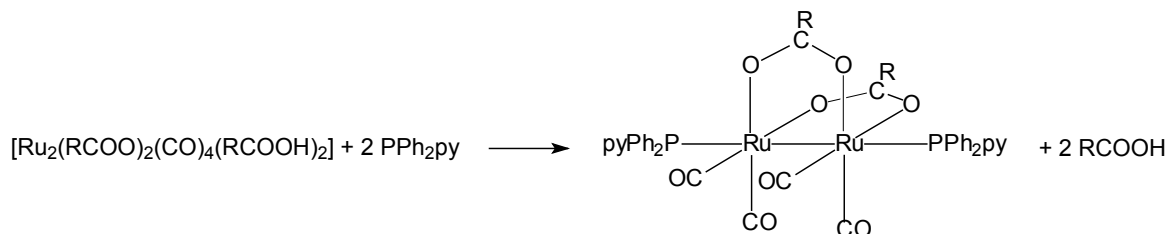
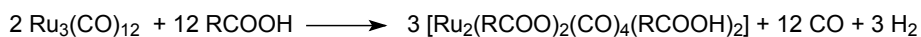
Mètode sintètic i propietats físiques

Es fan refluir 1 equivalent de Ru₃(CO)₁₂ en 15 mL de l'àcid corresponent durant 2 hores. Passat aquest temps es deixa refredar i s'afegeixen 2 equivalents de 2-difenilfosfinopiridina (PPh₂py). Es deixa refluir mitja hora més i s'evapora a sequedat.

Es dissol en la mínima quantitat de clorur de metilè i es precipita amb hexà. Es filtra amb un filtre de placa. El sòlid resultant és una pols molt fina de color groc.

El rendiment és del 72% pel complex amb formiat i del 65% del complex amb acetat.

Aquests compostos són solubles en metanol, THF o clorur de metilè. Són insolubles en hexà. Són parcialment estables a l'aire i per tant s'han de manipular sota atmosferes inerts, especialment en solució.



Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'infraroig

A l'espectre IR d'aquests compostos amb lligands CO destaca la importància de les bandes degudes als carbonils. La relació entre la simetria de la molècula i el nombre de bandes es pot explicar molt bé mitjançant la Teoria de Grups.

Aquest complex pertany al grup de simetria C_{2v}, i si tenim en compte només els vectors base de les vibracions de tensió dels carbonils en un entorn de simetria C_{2v}, els modes interns de vibració de tensió es poden representar com la combinació lineal de les representacions irreduïbles: A₁ + A₂ + B₁ + B₂. D'aquests modes normals de vibració només tres són actius a l'IR: A₁ + B₁ + B₂, els quals seran observats en la regió situada entre 2100 i 1900 cm⁻¹.

A l'espectre enregistrat en solució de CH₂Cl₂ s'observen tres bandes d'intensitats forta, mitjana i forta, respectivament corresponents a les bandes de vibració de tensió dels carbonils. Per al complex (11) (Figura II.3.1) s'observen a 2030, 1986 i 1958 cm⁻¹, mentre que per al complex (12) (Figura II.3.2) s'observen a 2026, 1982 i 1953 cm⁻¹. La banda a 1592 i 1571 cm⁻¹ d'intensitat forta (formiat i acetat respectivament) s'atribueix a la ν(OCO)_{asimètrica} del carboxilat pont.

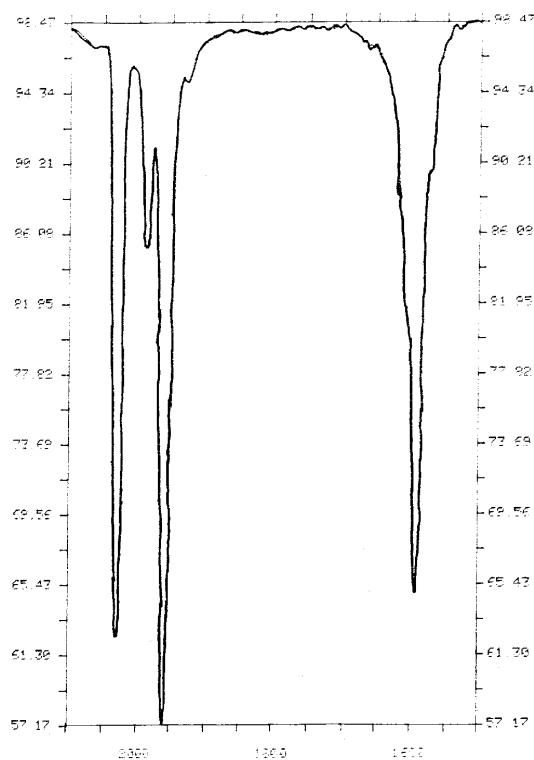


Figura II.3.1 Espectre IR del complex (11) $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

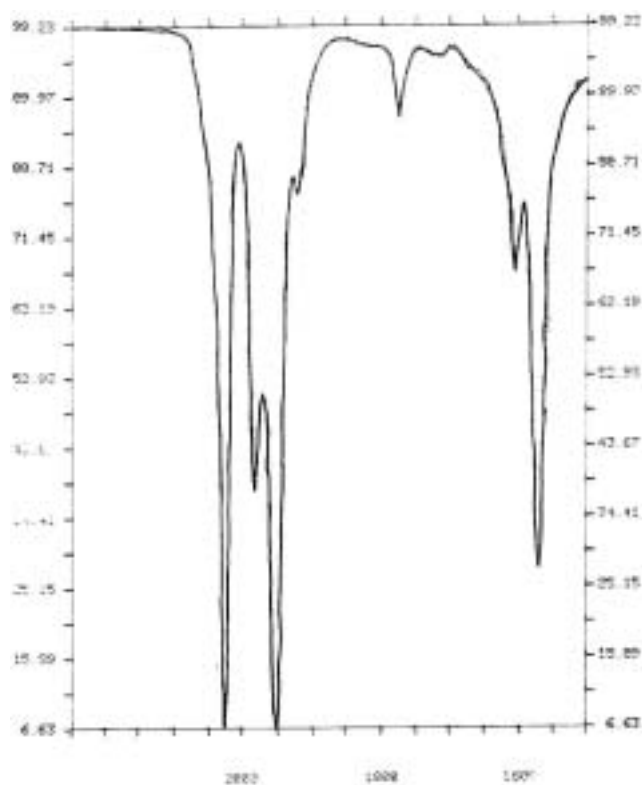


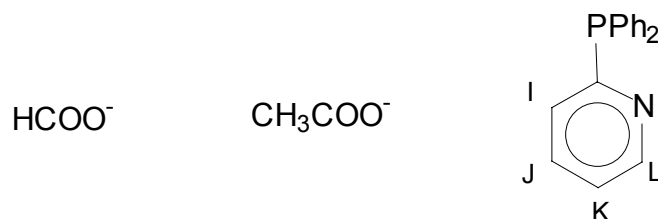
Figura II.3.2 Espectre IR del complex (12) $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

Ressonància Magnètica Nuclear

Tots els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

- ^1H -RMN

A l'espectre de protó s'hi observen els senyals deguts als lligands carboxilat i 2-difenilfosfinopiridina coordinats .



Els hidrògens aromàtics, tant dels fenils de la fosfina com de la piridina, s'observen en forma de multiplet a $\delta = 7.46$ i 7.42 ppm per al complex **(11)** i **(12)** respectivament.

A $\delta = 8.81$ ppm per al complex amb formiat i $\delta = 8.77$ ppm per al complex amb acetat apareix un senyal que s'assigna a l'hidrogen (L) de la piridina. Té forma de doblet i la seva constant d'acoblament és de 4.4 Hz (J_{KL}) per a ambdós espectres. L'hidrogen del formiat s'observa en forma de singlet amb un desplaçament químic de 8.13 ppm. Els protons corresponents al metil del lligand acetat s'observen amb un desplaçament químic de 1.65 ppm en forma de singlet.

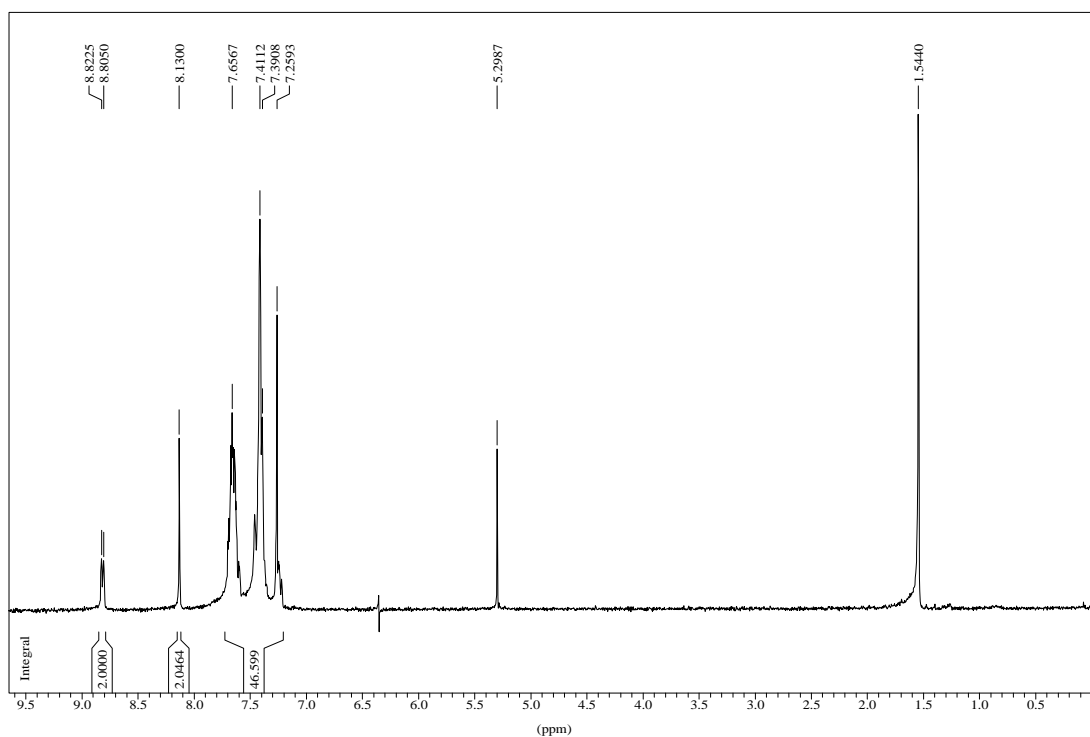


Figura II.3.3 Espectre de ^1H -RMN del complex (11) $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

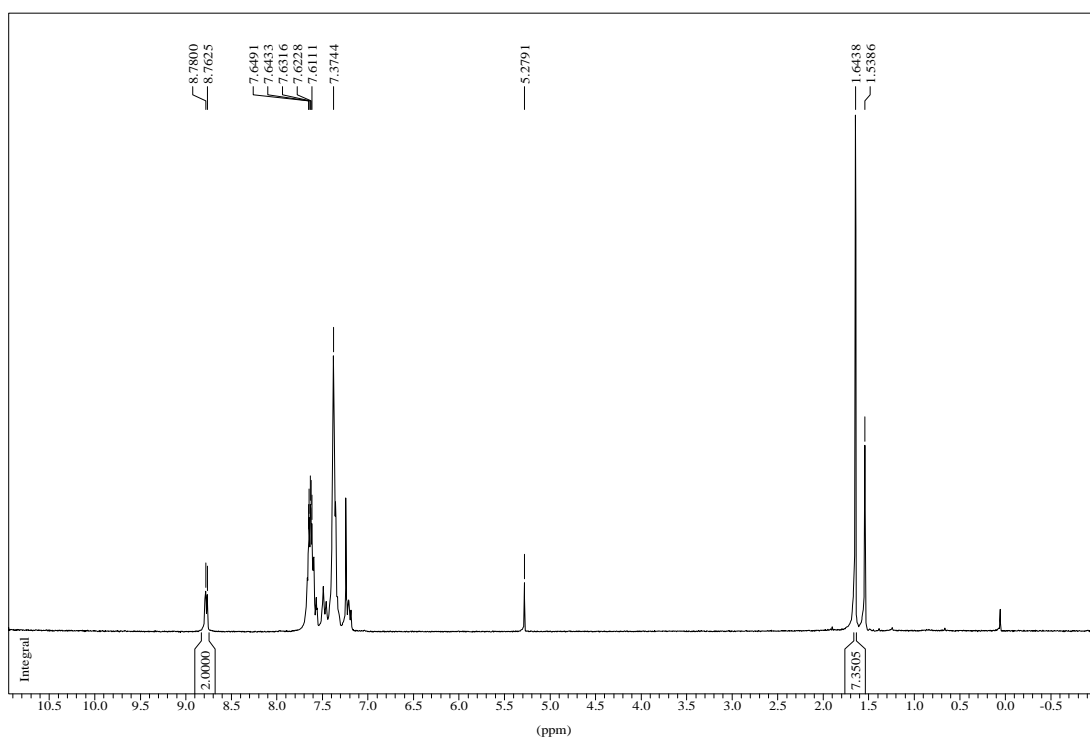
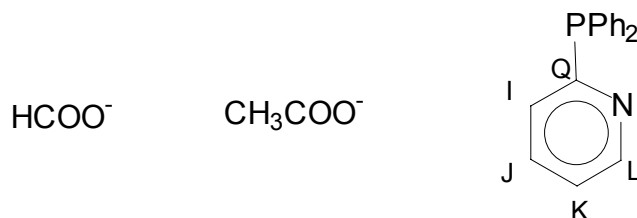


Figura II.3.4 Espectre de ^1H -RMN del complex (12) $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN

A l'espectre de RMN de carboni es poden veure els senyals deguts als lligands carboxilat i 2-difenilfosfinopiridina, així com aquells deguts als lligands carbonil.



Per al complex **(11)** $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$:

δ : 123.23-135.60 (fenils i piridina), 150.12 (t, J = 6.9, L), 176.35 (t, J = 6.9, HCOO) i 204.17 (CO).

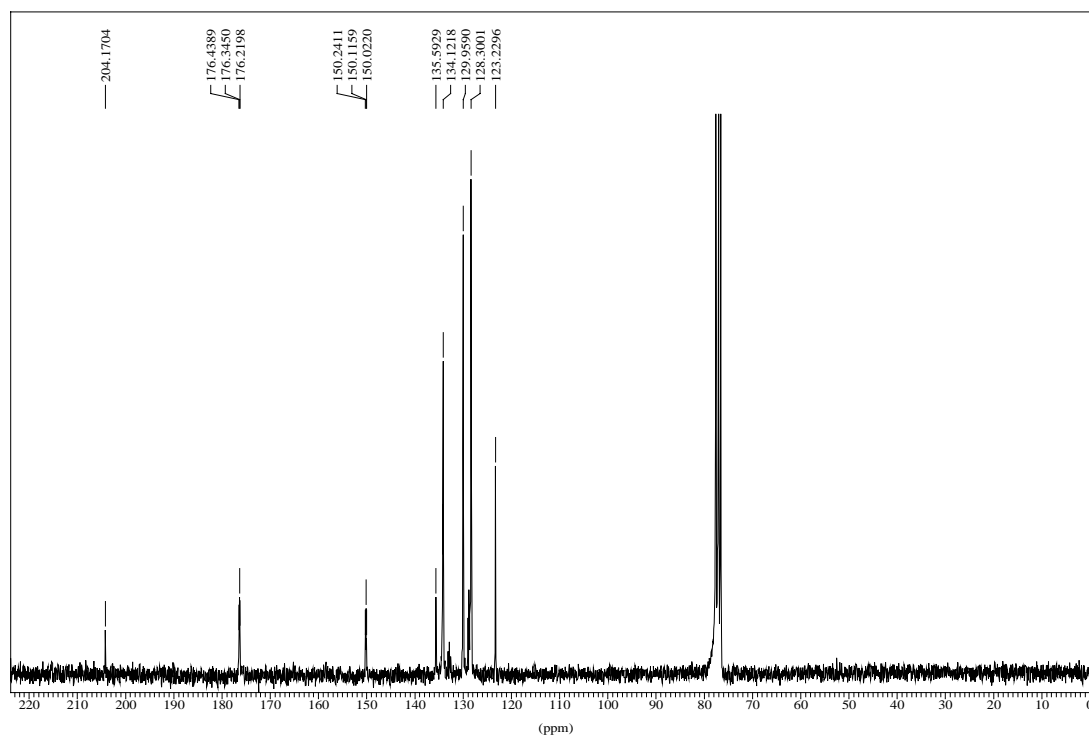


Figura II.3.5 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN del complex **(11)** $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

Per al complex **(12)** $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$:

$\delta = 23.30$ (s, CH_3COO), 123.03-135.23 (fenils i piridina), 149.91 (t, $J = 6.5$, L), 185.70 (t, $J = 7.4$, CH_3COO), 204.90 (t, $J = 3.7$, CO).

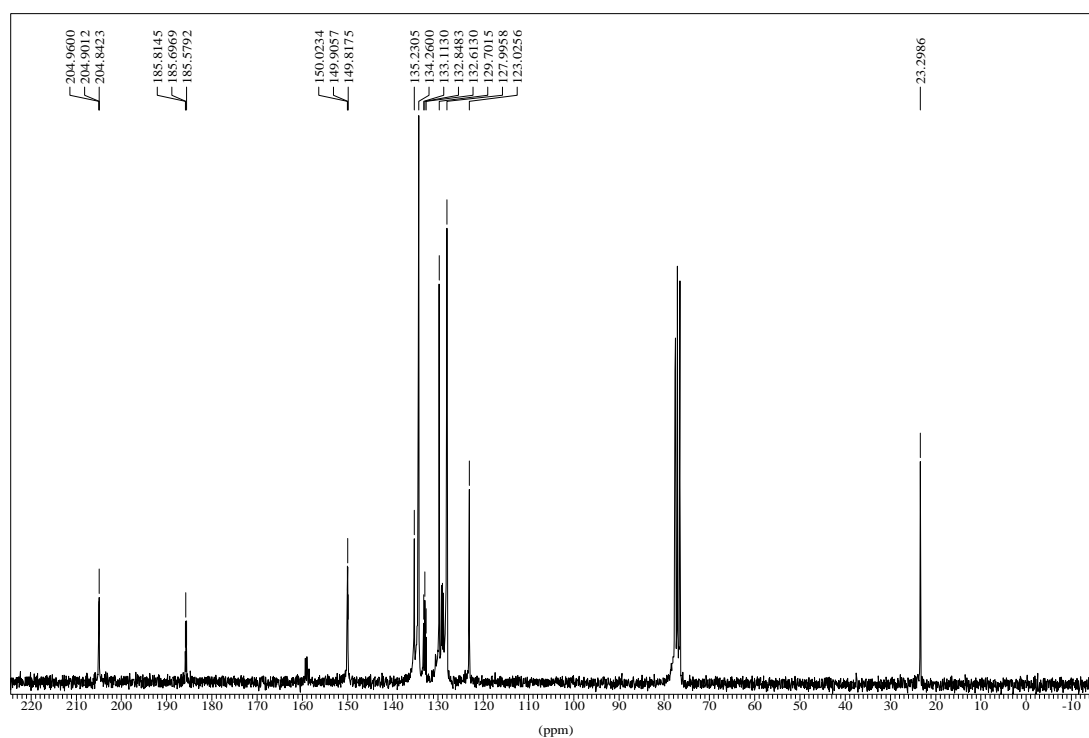


Figura II.3.6 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex **(12)** $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

A l'espectre de ^{31}P desacoblat de protó s'observa un únic senyal en forma de singlet a $\delta = 15.4$ ppm per a **(11)** i a $\delta = 17.0$ ppm per a **(12)**, que s'assigna a dos fòsfors de dues fosfines magnèticament equivalents que actuen com a lligands a dos electrons.

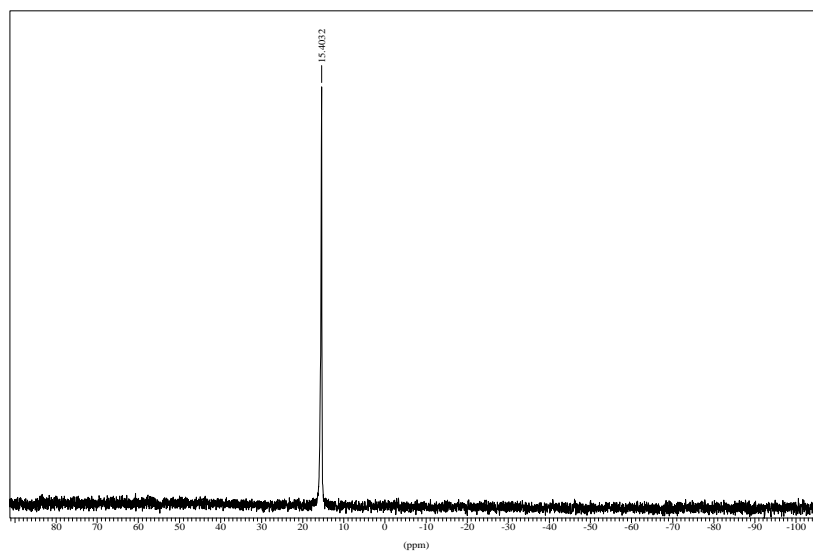


Figura II.3.7 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex (11) $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

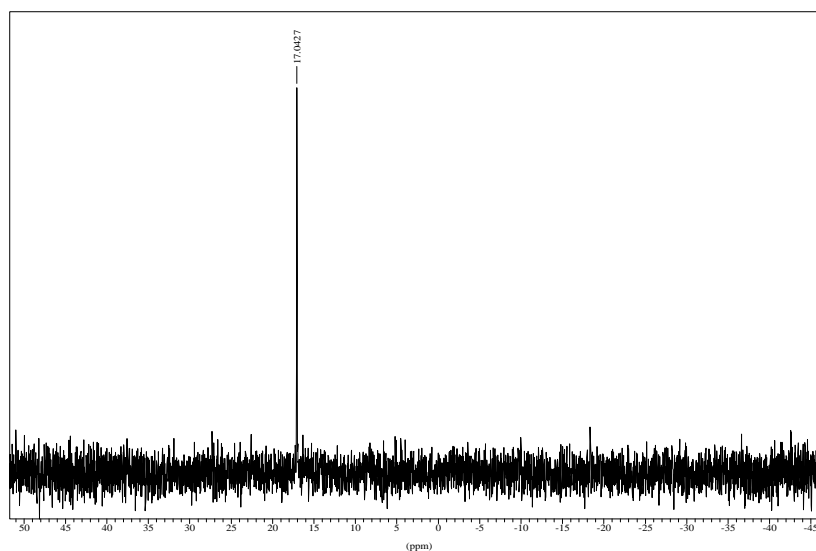


Figura II.3.8 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex (12) $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$

Anàlisis elementals de C, H i N

Mostrem els resultats en forma de taula, expressant el resultat experimental de cada element i el teòric entre parèntesis:

Complex	%C	%H	%N
(11) $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	49.0(48.5)	3.1(3.2)	2.4(2.8)
(12) $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$	51.6(52.6)	3.6(3.6)	2.7(2.9)

Reacció de $[Ru_2(HCOO)_2(CO)_4(PPh_2py)_2]$ amb tiols

En treballs anteriors dins del nostre grup d'investigació s'havien obtingut complexos dímers de Ru(I) amb lligands tiolat per substitució del pont format¹³³. En el present treball volíem comprovar si era possible l'obtenció dels compostos equivalents amb el lligand PPh₂py.

Es fan refluir 0.1 g del dímer (0.11 mmol) amb 0.90 mmol de diferents tiols (*tert*-butiltiol -^tBuSH-, benziltiol -PhCH₂SH- i *p*-toluentiol -*p*-TolSH-) durant 20 hores. La reacció se segueix per IR en solució de la regió entre 1500 i 2100 cm⁻¹. Quan s'observa que la banda del grup carboxilat ha desaparegut i les dels carbonils s'han desplaçat i han canviat les intensitats relatives es para la reacció.

S'evapora a sequedat i es fa un espectre de Ressonància Magnètica Nuclear de ³¹P del brut de la reacció.

En aquests espectres s'observen múltiples bandes que en principi s'atribueixen a diferents isòmers del complex amb lligand tiolat. Quan s'intenten separar els diferents productes formats per cromatografia en columna no s'aconsegueixen resultats satisfactoris.

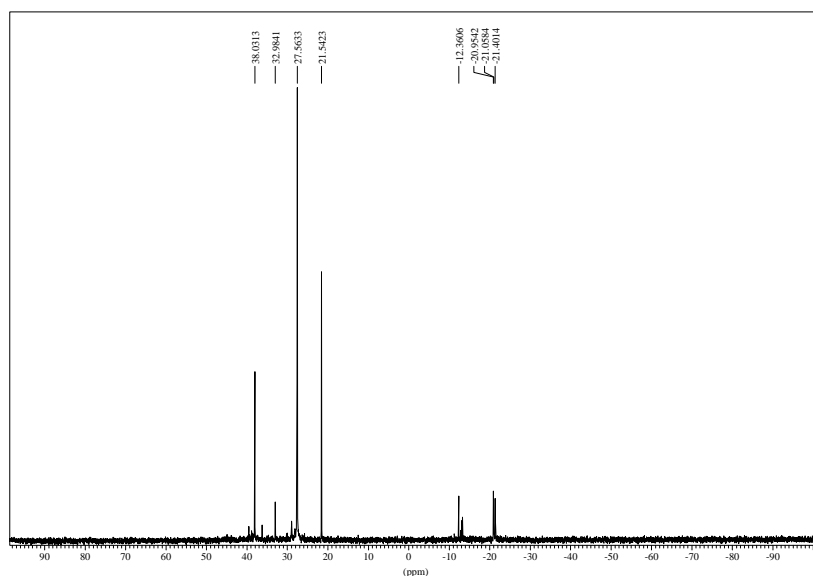


Figura II.3.9 Espectre de ³¹P{¹H}-RMN del brut de la reacció de $[Ru_2(HCOO)_2(CO)_4(PPh_2py)_2]$ amb ^tBuSH

Les diferents fraccions que elueixen són mesclades de productes que no es poden identificar a causa de la pèssima qualitat dels espectres d'Infraroig i de Ressonància Magnètica Nuclear de ¹H.

El fet que no es puguin obtenir aquests compostos, presumiblement de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$, en comparació amb aquells obtinguts dins del nostre grup de recerca de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ fa pensar que la dificultat en la separació rau en la fosfina (PPh_2py en lloc de PPh_3).

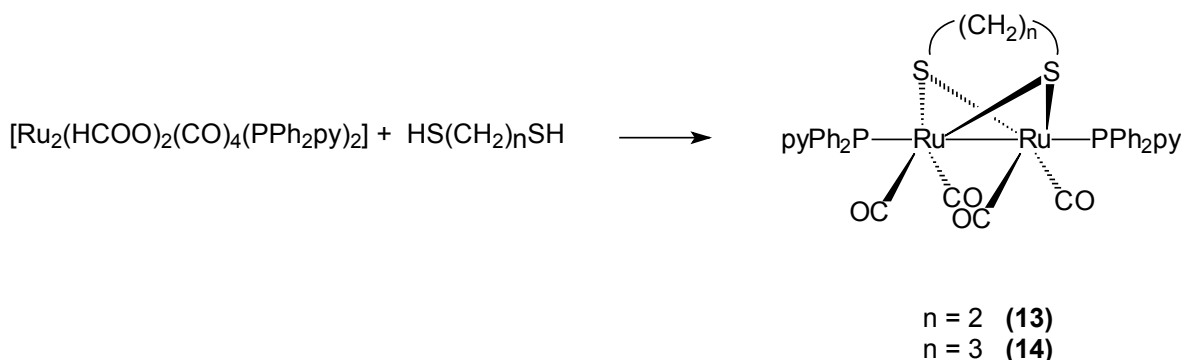
3.2. Complexos amb PPh_2py i lligands ditiolat pont $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}^{-2}$ i $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}^{-2}$

Un cop sintetitzat i caracteritzat el complex $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**11**) s'intenta substituir el pont format per un pont ditiolat. Amb aquest fi s'utilitzen els ditiols 1,2-etanditiol ($\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$) i 1,3-propanditiol ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$).

Mètode sintètic i propietats físiques

Es fa refluïr el dímer $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ en toluè durant 2 hores amb el corresponent ditiol (1,2-etanditiol i 1,3-propanditiol) en una proporció de 1 a 8. S'evapora a sequedat, es dissol en la mínima quantitat de clorur de metilè i es precipita en èter dietílic un sòlid groc amb un rendiment del 78% i el 75% respectivament.

Aquests compostos són solubles en metanol, THF i clorur de metilè. Són insolubles en hexà. Per precaució es manipulen sota atmosfera de nitrogen, encara que són estables en estat sòlid i en solució.



Dades espectroscòpiques

Espectroscòpia d'infraroig

A la regió entre 1900 i 2100 cm^{-1} s'observen les tres bandes típiques d'aquests complexos comentades ja en el compost anterior. Per al compost **(13)** (Figura II.3.10) a 2013 , 1977 i 1948 cm^{-1} i a 2014 , 1978 i 1948 cm^{-1} per al compost **(14)** (Figura II.3.11), amb intensitats relatives forta, mitjana i forta respectivament. Cal destacar d'aquests espectres la desaparició de la banda d'intensitat forta al voltant de 1500 cm^{-1} deguda a la vibració de tensió asimètrica del lligand carboxilat.

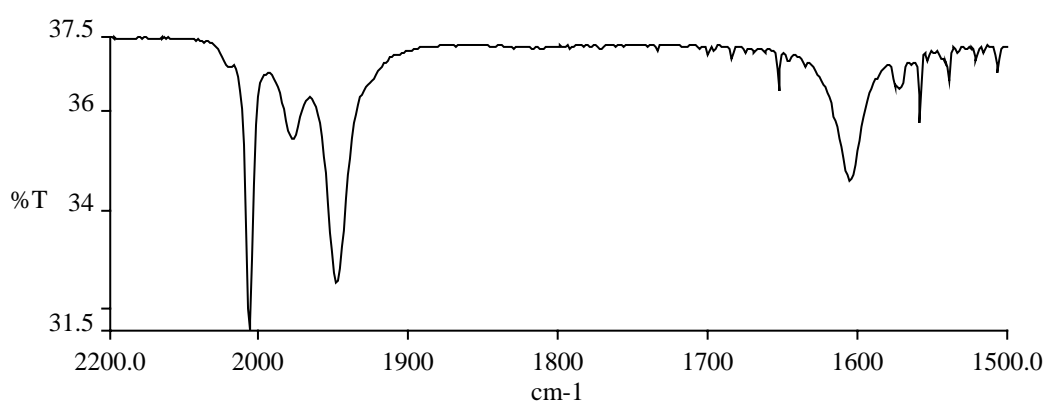


Figura II.3.10 Espectre d'IR del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**13**)

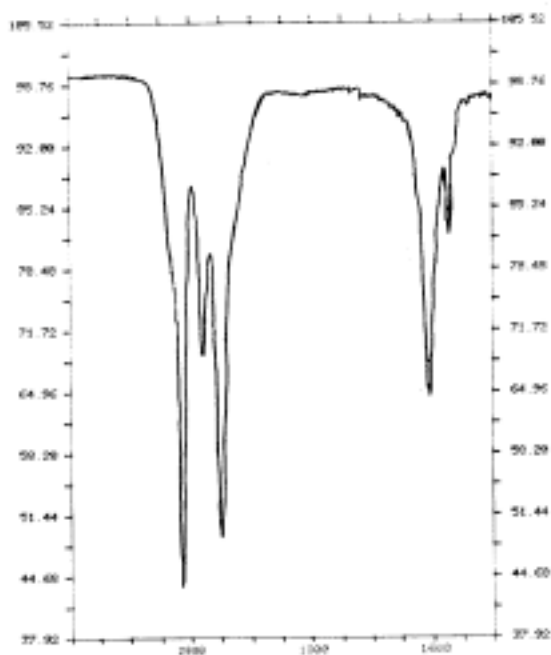


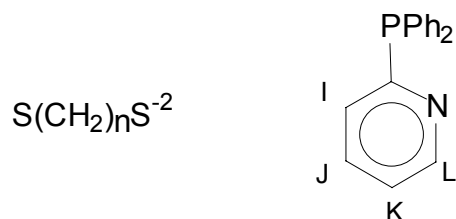
Figura II.3.11 Espectre d'IR del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**14**)

Ressonància Magnètica Nuclear

Tots els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat (CDCl_3).

• ^1H -RMN

A l'espectre de protó s'observen els senyals deguts als lligands fosfina i ditiolat coordinats:



A continuació es mostra la Taula II.3.1 (on es presenten els desplaçaments químics, la multiplicitat i la constant d'acoblament dels diferents protons de cadascun dels compostos) i els espectres d'ambdós:

Complex	Desplaçament químic (δ) en ppm		
	CH_2	H_L (J_{LK} en Hz)	fenils i py
$[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (13)	0.93 s	8.68 d (4.19)	7.38 m
$[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (14)	0.93 s (bb)	8.71 d (4.12)	7.49 m

Taula II.3.1 Desplaçaments químics de l'espectre de ^1H -RMN.
s = singlet, d = doblet, m = multiplet, bb = banda ampla

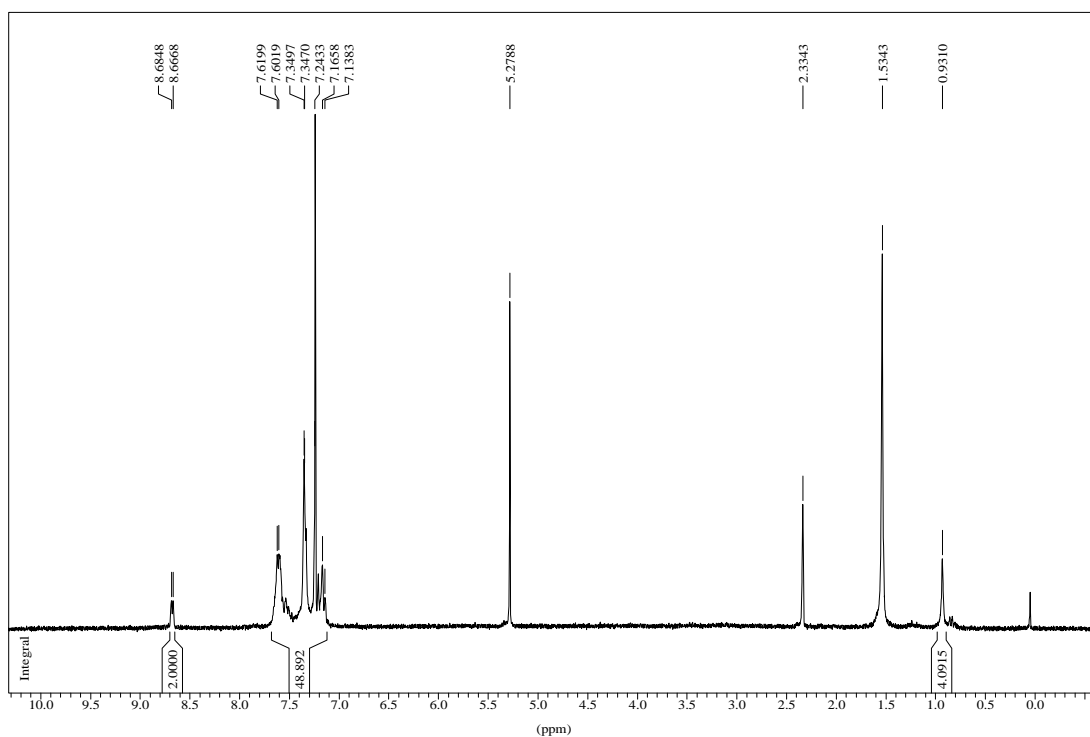


Figura II.3.12 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (13)

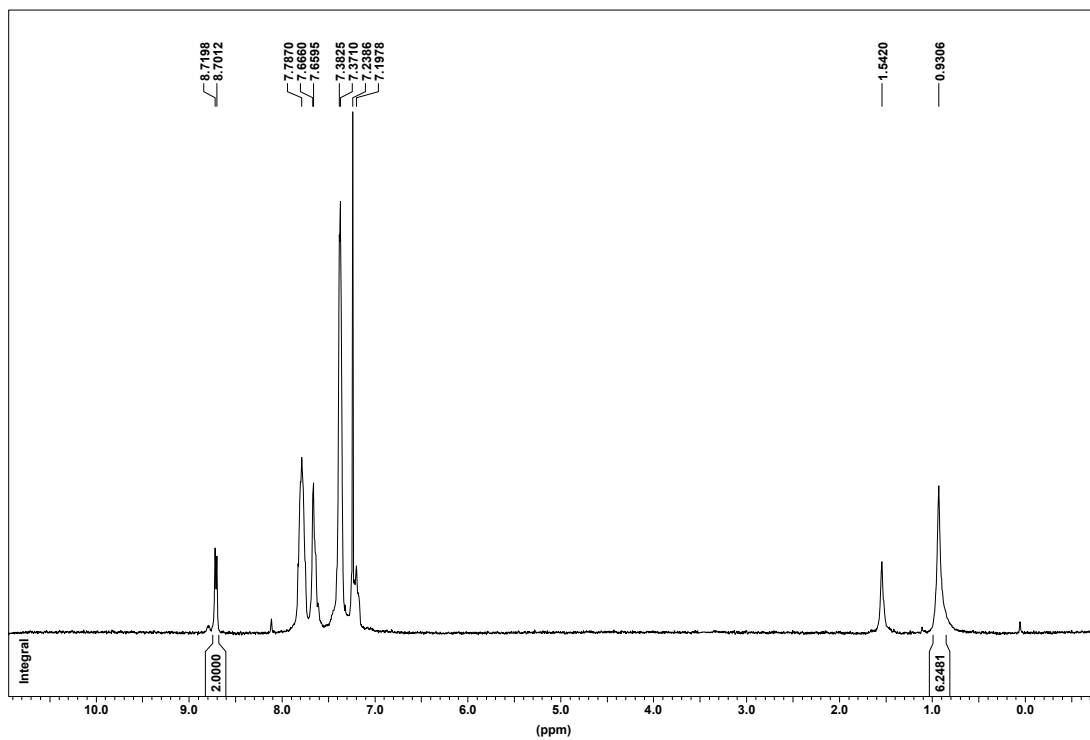
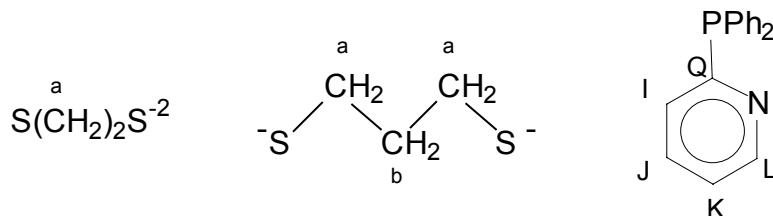


Figura II.3.13 Espectre de ^1H -RMN del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (14)

• $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN

A l'espectre de carboni desacoblat de protó s'observen els senyals deguts als lligands ditiolat i fosfina, així com aquells deguts als lligands carbonil:



Els desplaçaments químics, així com la multiplicitat i les constants d'acoblament es presenten en forma de taula:

Complex	Desplaçament químic (δ) en ppm				
	CH ₂ (a)	CH ₂ (b)	C _L (J en Hz)	fenils i py	CO (J en Hz)
[Ru ₂ (S(CH ₂) ₂)(CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (13)	32.2 s		149.8 t (6.7)	123.0-136.3	203.4 s
[Ru ₂ (S(CH ₂) ₃)(CO) ₄ (PPh ₂ py) ₂] (14)	19.7 s	34.5 s	149.9 t (8.0)	123.1-135.7	201.9 t (7.6)

Taula II.3.2 Desplaçaments químics de l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.
s = singlet, t = triplet, m = multiplet

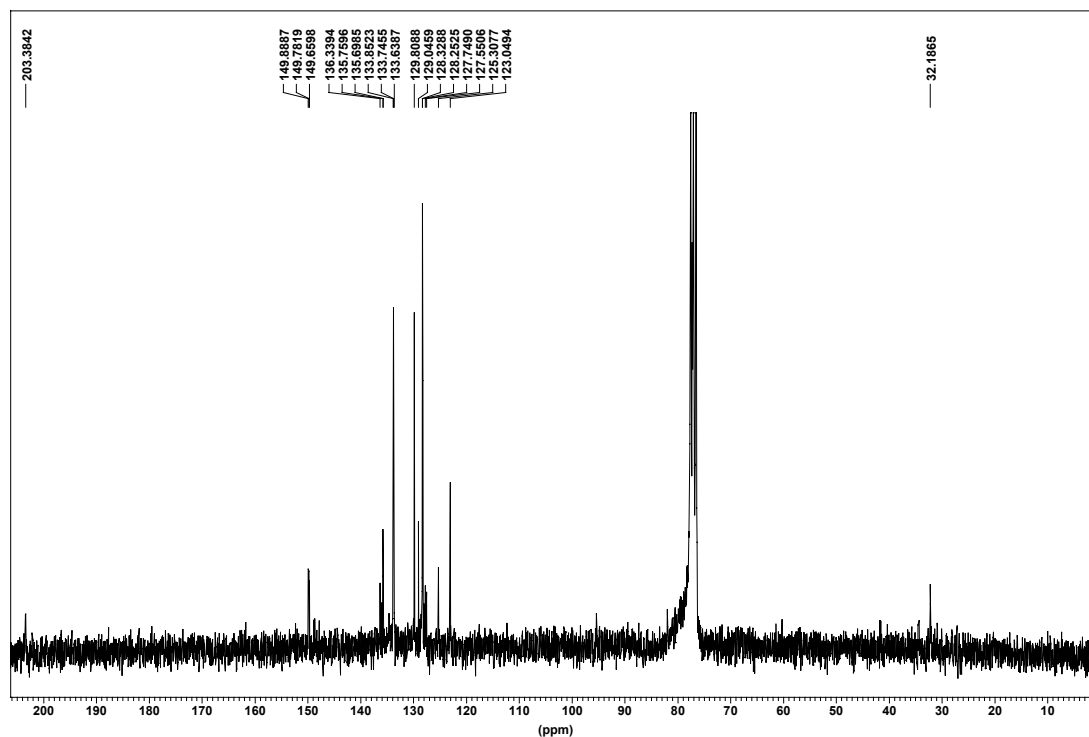


Figura II.3.14 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex [Ru₂(S(CH₂)₂S)(CO)₄(PPh₂py)₂] (**13**)

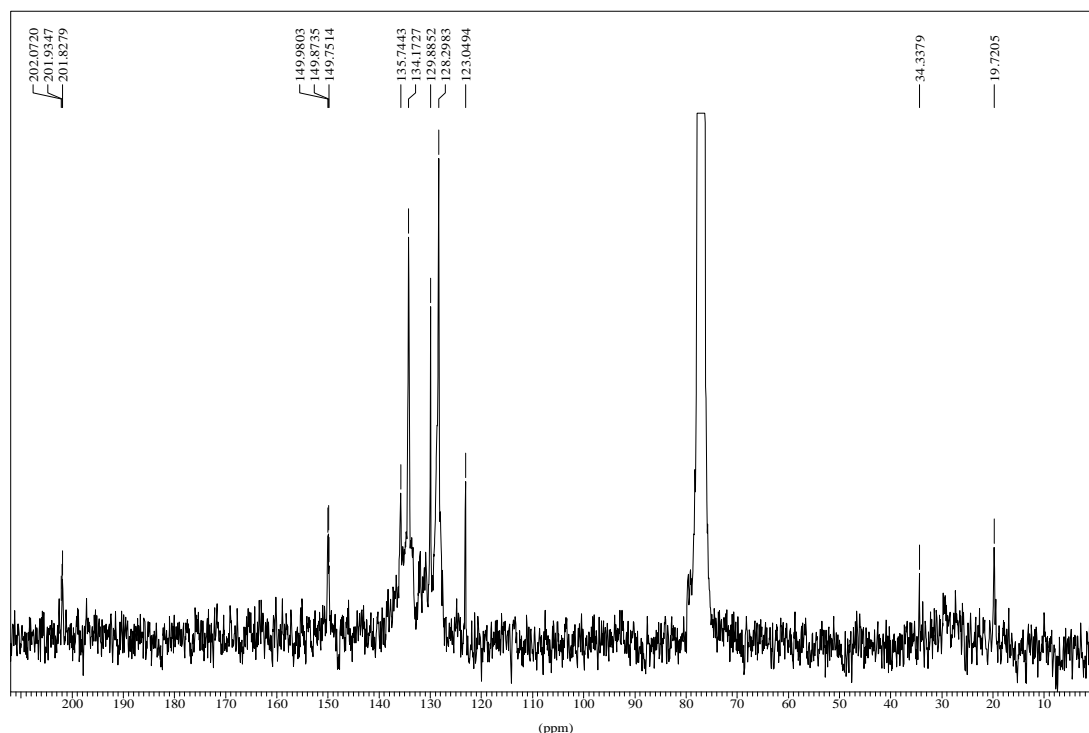


Figura II.3.15 Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**14**)

Les assignacions dels espectres de Ressonància Magnètica Nuclear de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ s'han realitzat amb l'ajuda dels espectres de correlació heteronuclear (HMQC). En aquests espectres podem veure uns pics creuats que ens indiquen els acoblaments protó-carboni, és a dir, un protó dona lloc a un pic creuat amb aquell carboni amb el qual està enllaçat. Aquestes interaccions no les podem veure amb les altres tècniques.

Per al complex (**13**) (Figura II.3.16) es pot observar com el pic a 32.2 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN està relacionat amb el senyal que s'observa a 0.93 ppm a l'espectre de ^1H -RMN assignat al grup CH_2 del lligand ditiolat.

D'altra banda el protó L del lligand piridina que ressona a 8.68 ppm a ^1H -RMN està enllaçat al carboni que ressona a 149.8 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN.

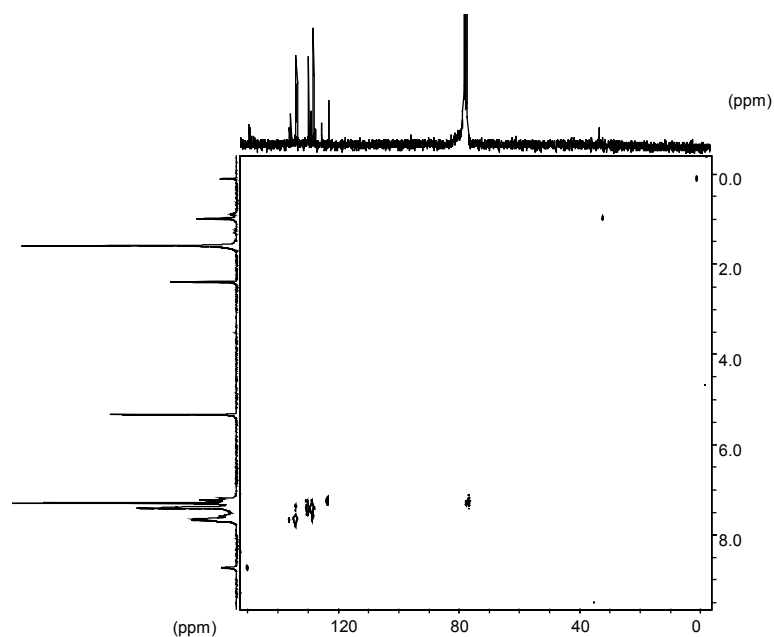


Figura II.3.16 Espectre HMQC del complex $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (13)

Per al complex (14) podem veure que el senyal a 0.93 ppm a l'espectre de ^1H -RMN està relacionat amb els senyals a 19.74 i 34.35 ppm de l'espectre de ^{13}C -RMN que hem assignat als carbonis dels grups CH_2 del lligand ditiolat.

També ens relaciona el pic a 8.71 ppm a l'espectre de ^1H -RMN amb el pic a 149.87 ppm a l'espectre de ^{13}C -RMN (Figura II.3.17).

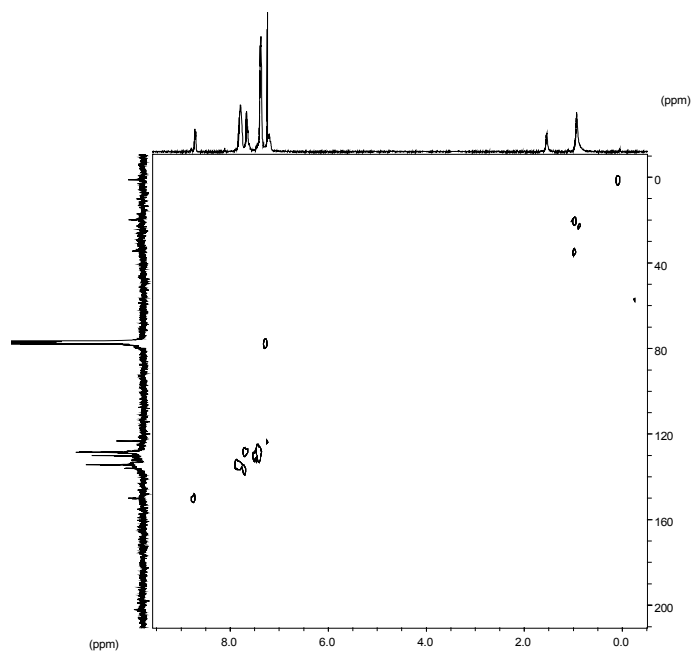


Figura II.3.17 Espectre HMQC del complex $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (14)

• $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

A l'espectre de ^{31}P desacoblat de protó d'ambdós complexos s'observa un únic senyal en forma de singlet. Per al complex (**13**) s'observa a $\delta = 39.56$ ppm (Figura II.3.18), mentre que per al complex (**14**) a $\delta = 41.77$ ppm (Figura II.3.19). Aquest fet està d'acord amb la presència en aquests complexos de dos lligands fosfina magnèticament equivalents. A més a més els valors dels desplaçaments són semblant als dels complexos relacionats.¹³³

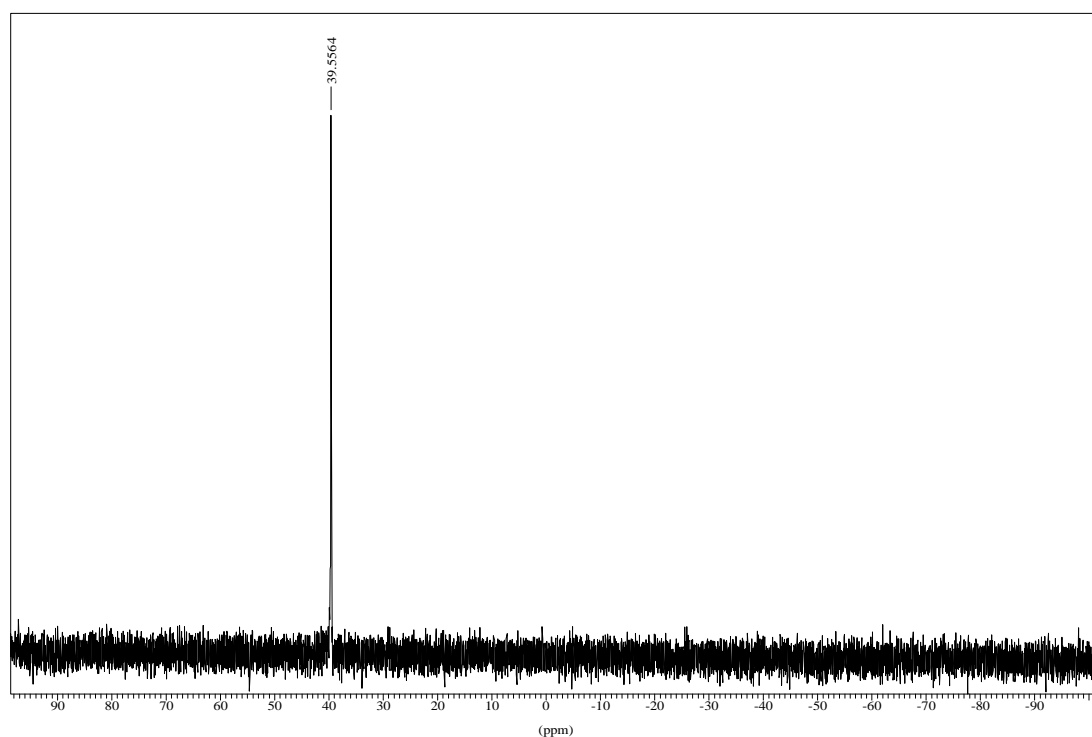


Figura II.3.18 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**13**)

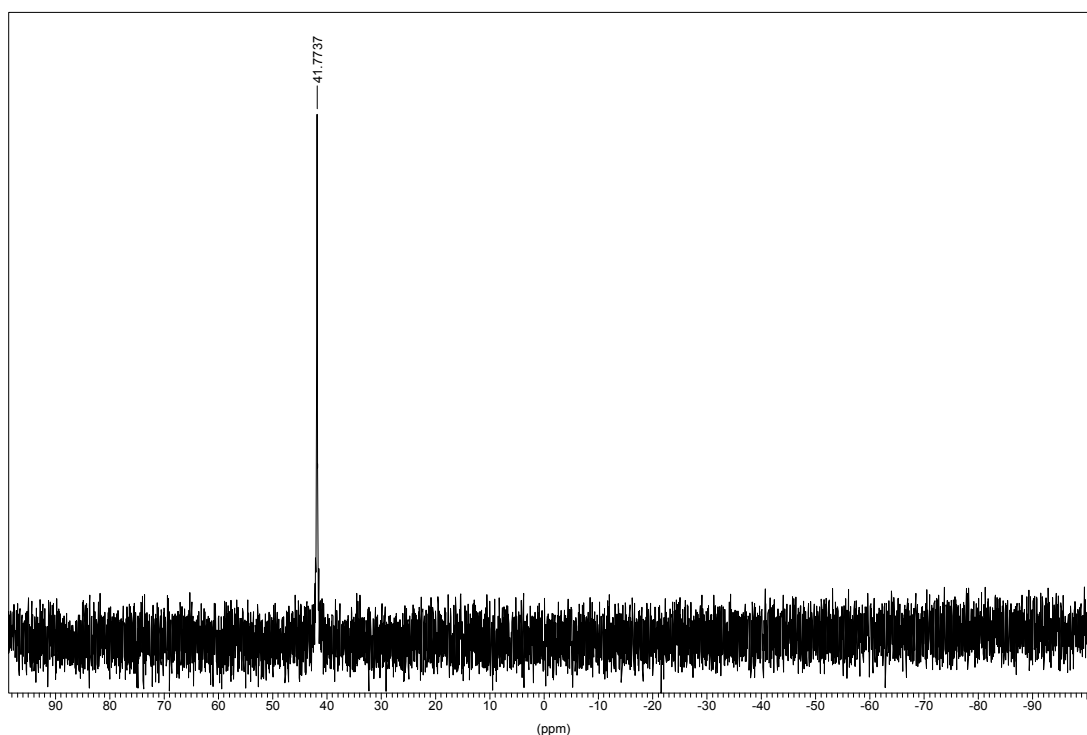


Figura II.3.19 Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (**14**)

Anàlisis elementals de C, H i N

Mostrem els resultats en forma de taula, expressant el resultat experimental de cada element i el teòric entre parèntesis:

Complex	%C	%H	%N
$[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (13)	52.5(51.5)	3.7(3.5)	2.6(3.0)
$[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (14)	51.5(52.0)	4.3(3.6)	2.5(3.0)

Intent de formació de pont PPh_2py

La utilització de PPh_2py com a fosfina ha tingut sempre la finalitat de poder-la usar com a lligand bidentat en els diferents complexos sintetitzats en aquest treball. És per això que es va intentar, a partir del complex (**13**), forçar la fosfina a actuar com a lligand pont tot eliminant grups carbonil de l'entorn de coordinació del ruteni.

Per aconseguir-ho, es fa reaccionar el complex (**13**) amb òxid de trimetilamina en clorur de metilè. La reacció se segueix per espectroscòpia d'Infraroig durant 10 hores, sense observar cap canvi en la posició ni en la intensitat de les bandes a la zona de carbonils.

En concentrar aquesta mescla aplicant el buit s'aprecia un canvi en la coloració de la solució, malgrat que l'espectre d'IR continua invariable. Per RMN es detecta l'aparició d'un pic al voltant de 21 ppm, juntament amb un altre a 40 ppm del complex (**13**), que s'assigna a l'òxid del lligand PPh₂py (Figura II.3.20).

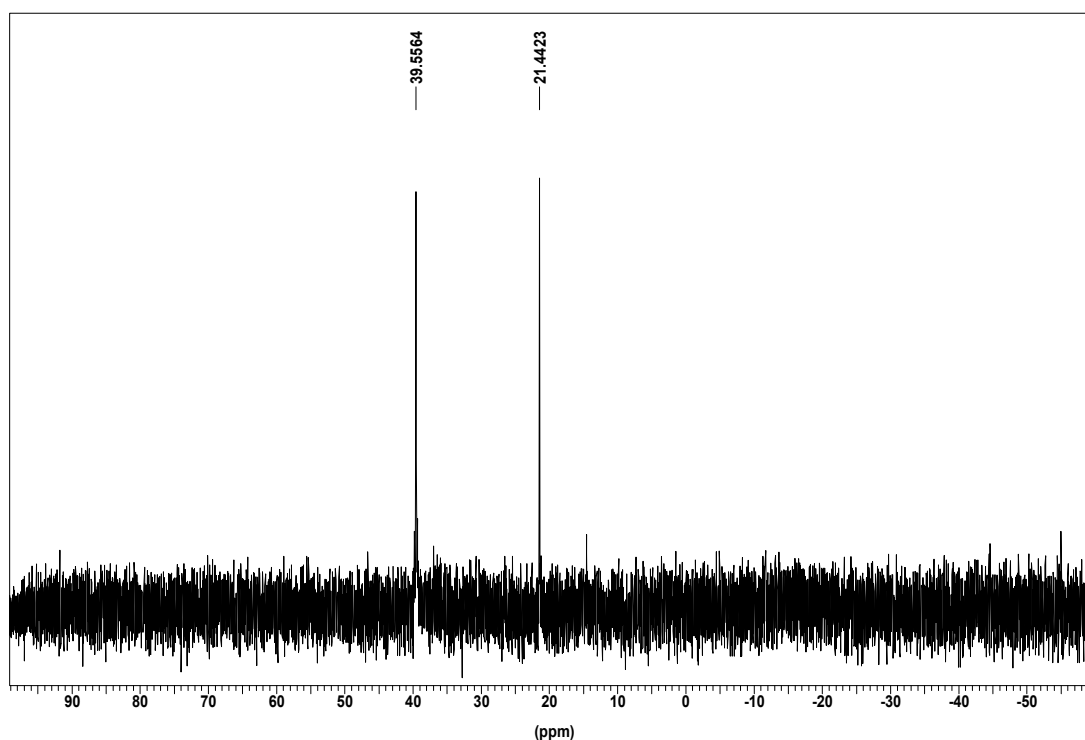


Figura II.3.20 Espectre de ³¹P{¹H}-RMN de la mescla de productes obtinguda

Es fa un segon intent en condicions de reacció més dràstiques: fem refluir el complex (**13**) en toluè i en presència d'un excés d'òxid de trimetilamina. Passades 20 hores no s'observa cap canvi en els espectres d'IR ni en els de RMN.

La conclusió a la que arribem és que el pont ditiolat present en aquests complexos dóna una gran estabilitat als compostos d'aquesta estequiometria que fa difícil un canvi en l'entorn de coordinació del metall i, per tant, no dóna cap possibilitat al lligand PPh₂py a coordinar-se mitjançant l'àtom de nitrogen.

