

II. Resultats i Discussió

II. Resultats i Discussió

Aquest capítol pretén donar una visió global del treball, exposant resumidament els resultats obtinguts i discutint-los de manera general.

Els articles presentats s'agrupen en quatre apartats d'acord amb els diferents tipus de lligands i els estudis de coordinació que s'han portat a terme. El primer apartat es basa en la síntesi dels lligands 4-aminoalquilpirazole i la seva complexació amb Rh(I). El segon, engloba els estudis de coordinació dels lligands 1-aminoalquilpirazole amb Rh(I). El tercer, presenta la síntesi d'un nou lligand 1-fosfinoalquilpirazole i compara la seva coordinació amb Rh(I) amb la d'un lligand 1-aminoalquilpirazole. L'últim apartat inclou la coordinació del lligand 1-fosfinoalquilpirazole amb Ru(II), així com la síntesi de metal·locumulens.

L'ordre de presentació dels resultats no coincideix amb l'ordre en què s'han portat a terme els diferents estudis sinó que segueix la cronologia de publicació dels articles (excepte en el cas de l'article publicat a la revista *Acta Crystallographica Section C*) ja que s'ha cregut que era la millor manera de donar coherència al treball. Així doncs, s'aborda el capítol de resultats i discussió amb la síntesi i l'estudi de la química de coordinació dels lligands 4-aminoalquilpirazole, tot i que es van sintetitzar amb posterioritat als 1-aminoalquilpirazole.

Per mantenir l'analogia amb els articles, s'anirà adaptant la nomenclatura i numeració de la discussió de resultats a la de l'article corresponent.

II.1. Complexos de Rh(I) amb lligands 4-aminoalquilpirazole^{53, 54}

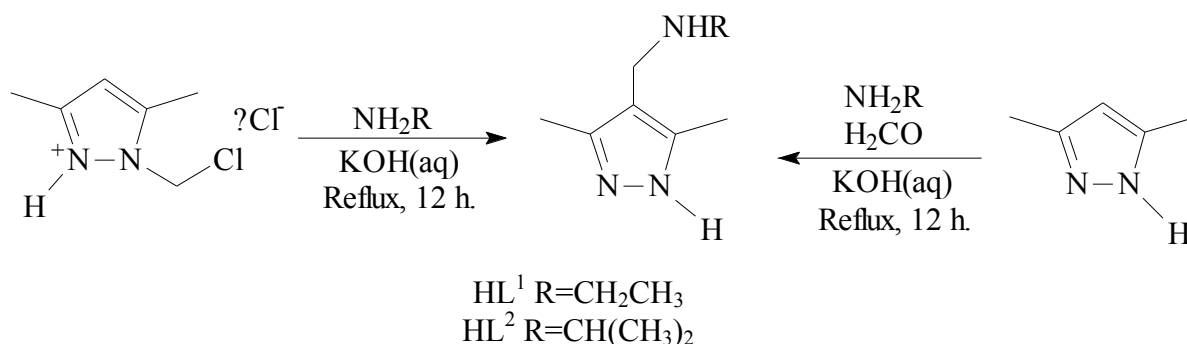
Els resultats que s'exposen i es discuteixen en aquest apartat es troben publicats en els articles següents:

Article 1: "Synthesis and reactivity of 3,5-dimethyl-4-aminomethylpyrazole ligands. An entry to new water-soluble pyrazolate rhodium(I) complexes" Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 226-233.

Article 2: "Bis[μ -4-(ethylammoniomethyl)-3,5-dimethylpyrazolato- $k^2N^1:N^2$]bis[(η^4 -1,5-cyclooctadiene)rhodium(I)] dichloride dichloromethane methanol solvate" Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Acta Cryst.* **2002**, C58, m133-m134.

No es troben lligands 4-aminoalquilpirazole descrits a la bibliografia. El nous lligands que es presenten en aquest treball són el **3,5-dimetil-4-(etilamino)metilpirazole (HL¹)** i el **3,5-dimetil-4-(isopropilamino)metilpirazole (HL²)**. L'obtenció d'aquests lligands s'ha portat a terme mitjançant dues rutes sintètiques basades en la reacció de Mannich.²⁵⁴ La primera, i la que dona un millor rendiment, es basa en la reacció entre l'1-clorometil-3,5-dimetilpirazole en forma de clorhidrat²⁵⁵, l'amina primària corresponent en excés (etilamina o isopropilamina) i hidròxid de potassi en aigua, a reflux durant 12 hores. L'extracció amb cloroform i la posterior evaporació del dissolvent permeten obtenir els

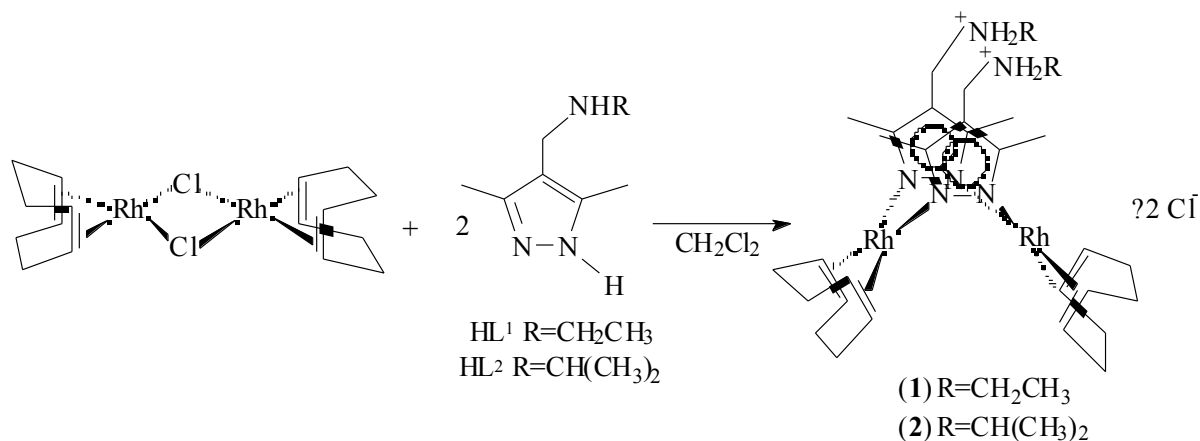
l·ligands, en forma de sòlid blanc l'HL¹ i en forma d'oli l'HL². La segona via sintètica consisteix en la reacció entre el 3,5-dimetilpirazole, paraformaldehid, l'amina primària corresponent i hidròxid potàssic en aigua, a reflux durant 48 hores. El producte s'extreu amb cloroform però el rendiment en aquest cas és notablement inferior.



Esquema II.1.a. Rutes sintètiques dels l·ligands HL¹ i HL².

Ambdós l·ligands (HL¹ i HL²) s'han caracteritzat amb tècniques d'anàlisi elemental de C, H i N, espectroscòpia d'Infraroig i de Resonància Magnètica Nuclear de ¹H i de ¹³C{¹H}, i espectrometria de masses. Els resultats obtinguts són coherents amb la formació dels l·ligands. Especialment els espectres de RMN de ¹H i de ¹³C{¹H}, on els senyals corresponents als protons i al carboni metilènic CH₂NHR apareixen a desplaçaments químics més baixos que quan aquest grup està unit al N en posició 1 de l'anell pirazòlic.

La reacció dels l·ligands 3,5-dimetil-4-(alquilamino)metilpirazole (HL¹ i HL²) amb el dímer [RhCl(COD)]₂ en una relació molar 2/1, porta a la formació dels complexos dinuclears [Rh(HL¹)(COD)]₂Cl₂ (**1**) i [Rh(HL²)(COD)]₂Cl₂ (**2**) respectivament. Tant els anàlisis elementals de C, H, i N com els espectres d'Infraroig i de RMN de ¹H i de ¹³C{¹H}, són coherents amb la formació d'aquests compostos.



Esquema II.1.b. Reacció dels l·ligands HL¹ i HL² amb el dímer [RhCl(COD)]₂.

L'estructura cristal·lina obtinguda de l'estudi de Raigs X de monocristall dels complexos **1** i **2** confirma la forma "zwitteriònica" neutra pirazolot-amoni dels l·ligands, que requereix la presència de dos contraions clorur per cada molècula de complex. Ambdós complexos pertanyen a la família de compostos de tipus [Rh(μ-pz)L₂]₂ en els quals els àtoms de Rh(I) es coordinen a dos anions pirazolot pont i a l·ligands neutres amb 2 electrons terminals (L=alquè, CO, CS o PR₃) en un entorn plano-quadrat.^{34, 101-109} En els

complexos estudiats, cada àtom de Rh(I) a més d'unir-se a dos lligands pirazolat pont, completa la coordinació amb un lligand 1,5-ciclooctadiè quelatat de forma ⁴.

De la comparació amb diferents estructures d'aquest tipus s'ha vist que quan la distància Rh-C(COD) augmenta, la distància Rh-N(pirazolat) també augmenta.⁵⁴ Seguint aquesta tendència general, les distàncies mitjanes Rh-N i Rh-C són de 2.101(2) Å i 2.138(3) Å respectivament, per al complex **1** i de 2.066(3) Å i 2.104(4) Å respectivament, per al complex **2**. El fet que aquests valors siguin força diferents per als complexos **1** i **2** amb lligands electrònicament molt semblants, suggereix que les distàncies d'enllaç al voltant de l'àtom de Rh(I) són més vulnerables als efectes estèrics de l'empaquetament que no pas als efectes electrònics. Les distàncies N-N mitjanes per als complexos **1** i **2** són de 1.375(3) i 1.358(4) Å respectivament.

Els dos ponts pirazolat i els dos àtoms de Rh(I) constitueixen un anell Rh-N-N-Rh-N-N de 6 membres en conformació de nau, de la qual els 4 àtoms de nitrogen en formen la base. Les distàncies Rh-Rh de 3.158(1) Å i 3.116(3) Å per als complexos **1** i **2** respectivament, entren dins del rang trobat a la bibliografia per complexos dinuclears bis(μ -pirazolat)diròdi(I) sense enllaç metall-metall que va des d'un mínim de 3.0961(2) Å per al complex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_4]$ fins a la màxima separació intermetàlica trobada en complexos d'aquest tipus de 3.900(1) Å per al complex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CN}^t\text{Bu})_4]$.¹⁰⁷ Els complexos amb distància Rh-Rh més curta presenten un enllaç entre els centres metàl·lics com és el cas del complex $[\text{Rh}(\mu\text{-pz})\text{Cp}]_2$ [2.657(3) Å].¹¹⁰ També es troben distàncies Rh-Rh més llargues però només en complexos amb el metal·lacicle Rh-N-N-Rh-N-N en conformació de cadira, com per exemple en el complex $[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ [4.059(2) Å].¹¹⁰

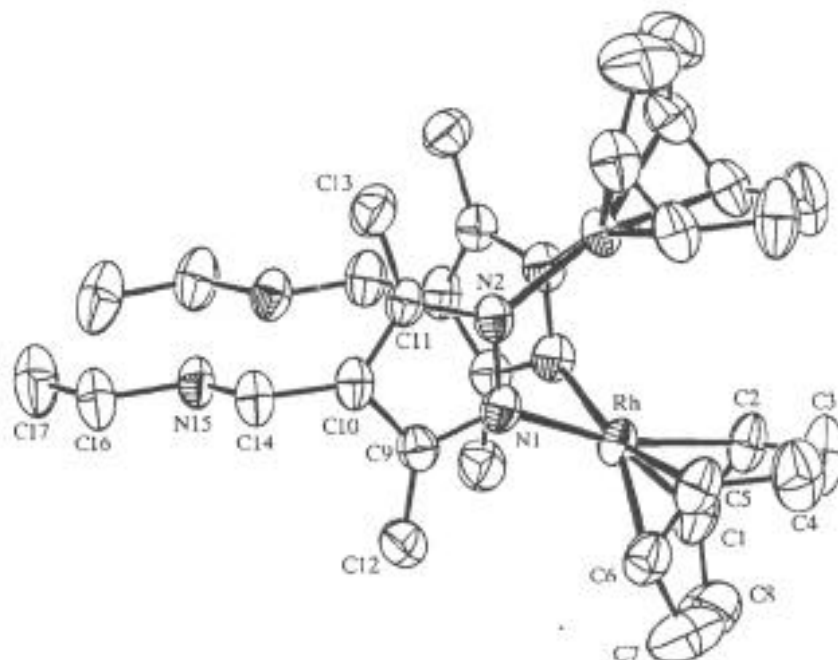


Figura II.1.a. Estructura molecular del complex **1**.

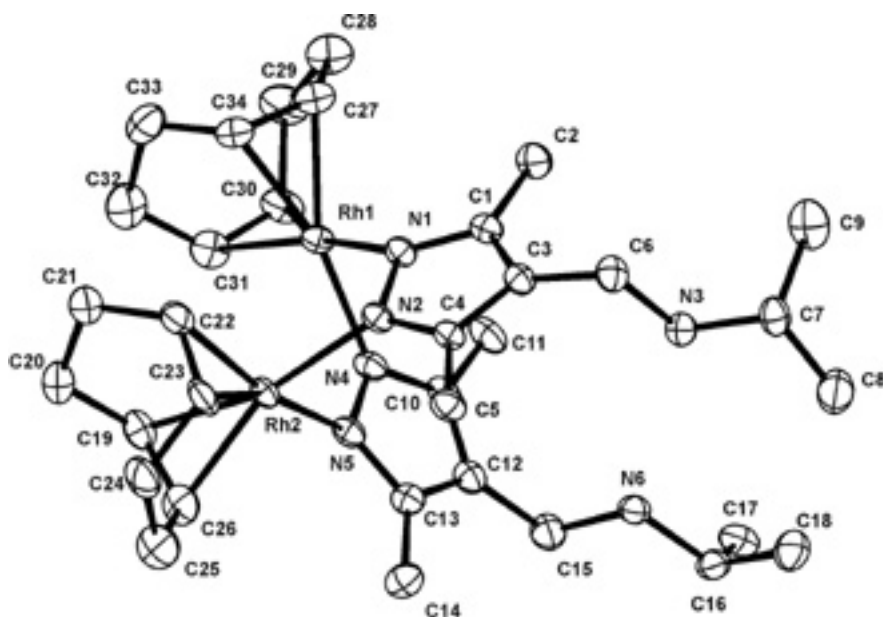
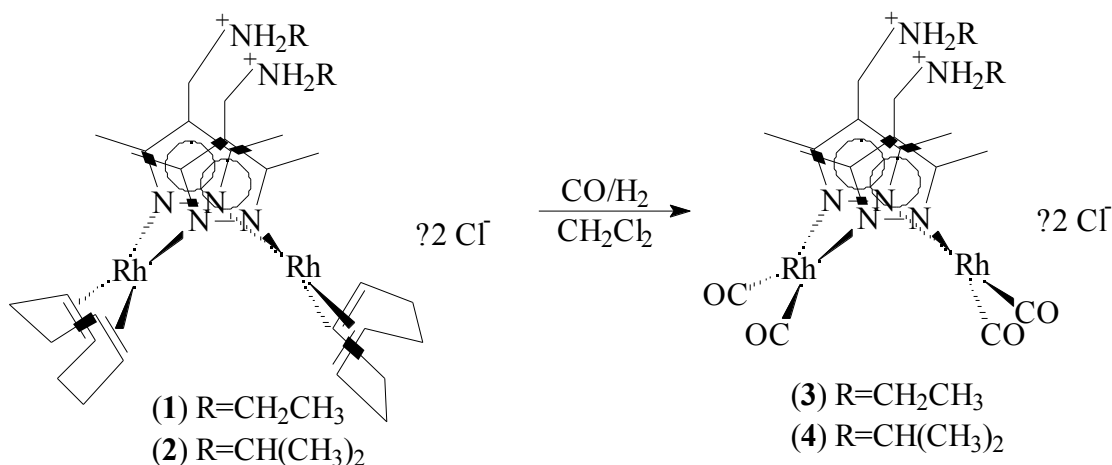


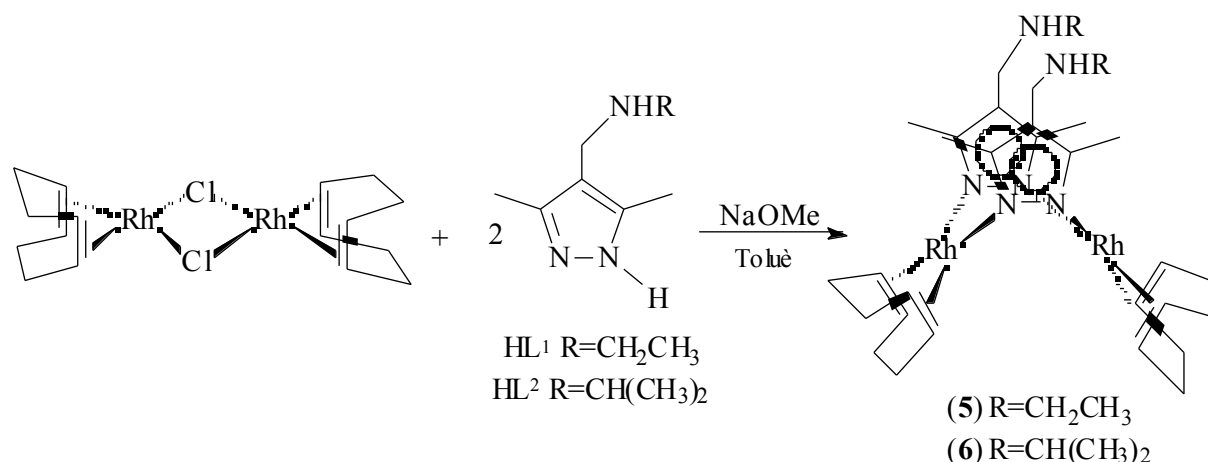
Figura II.1.b. Estructura molecular del complex 2.

Per reacció dels complexos **1** i **2** amb monòxid de carboni a temperatura ambient i en solució de CH_2Cl_2 , s'obtenen els complexos $[\text{Rh}(\text{HL}^1)(\text{CO})_2]_2\text{Cl}_2$ (**3**) i $[\text{Rh}(\text{HL}^2)(\text{CO})_2]_2\text{Cl}_2$ (**4**) respectivament, però reverteixen als productes de partida en evaporar el dissolvent al buit. Per contra, si la reacció es fa en un autoclau a 20 atm de pressió d'una mescla 1:1 de CO-H_2 i a temperatura ambient durant 15 hores, es poden aïllar els complexos **3** i **4** en un 65% de rendiment. Els espectres d'Infraroig d'aquests complexos presenten les bandes CO característiques dels complexos de tipus $\text{Rh}_2(\text{L})_2(\text{CO})_4$, on L és un lligand pont a tres electrons.^{101, 108, 109} Els espectres de ^1H - i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels complexos **3** i **4** mostren duplictat de senyals degut a la presència dels complexos de partida **1** i **2** respectivament.


 Esquema II.1.c. Reacció dels complexos **1** i **2** amb una mescla de CO/H_2 1:1.

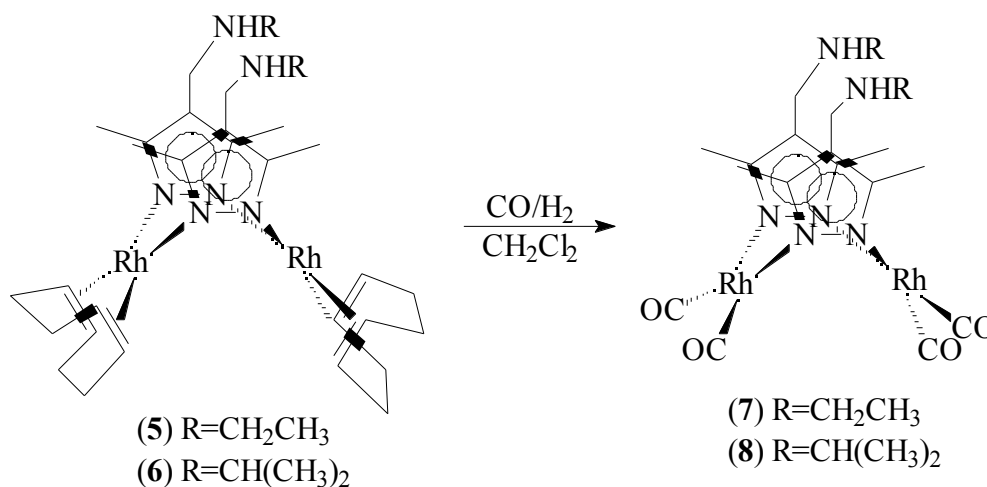
Amb l'objectiu d'arrancar el protó del grup amoni dels lligands HL^1 i HL^2 en els complexos **3** i **4** respectivament, per obtenir els complexos neutres, s'ha portat a terme, sense èxit, la reacció amb NaOMe . Com a alternativa, s'ha assajat la reacció entre el lligand prèviament desprotonat i el complex de partida $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$. D'aquesta manera, de la reacció entre el lligand HL^1 i HL^2 i quantitats equimolars de NaOMe , amb el dímer $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ en toluè a reflux durant una hora i mitja, s'obtenen els complexos $[\text{Rh}(\text{L}^1)(\text{COD})]_2$ (**5**) i $[\text{Rh}(\text{L}^2)(\text{COD})]_2$ (**6**) respectivament, on els lligands aniónics 3,5-

dimetil-4-(etilamino)metilpirazolat (L^1) i 3,5-dimetil-4-(isopropilamino)metilpirazolat (L^2) actuen com a pont. Els resultats de les anàlisis elementals confirmen l'estequiometria.



Esquema II.1.d. Obtenció dels complexos neutres **5** i **6**.

La reacció de **5** i **6** amb una mescla de $CO-H_2$ 1:1 a 20 atm de pressió i a temperatura ambient, dóna lloc a la formació dels complexos $[Rh(L^1)(CO)_2]_2$ (**7**) i $[Rh(L^2)(CO)_2]_2$ (**8**) respectivament, els quals a diferència dels complexos **3** i **4**, s'obtenen en rendiments quantitatius.



Esquema II.1.e. Reacció dels complexos **5** i **6** amb una mescla de CO/H_2 1:1.

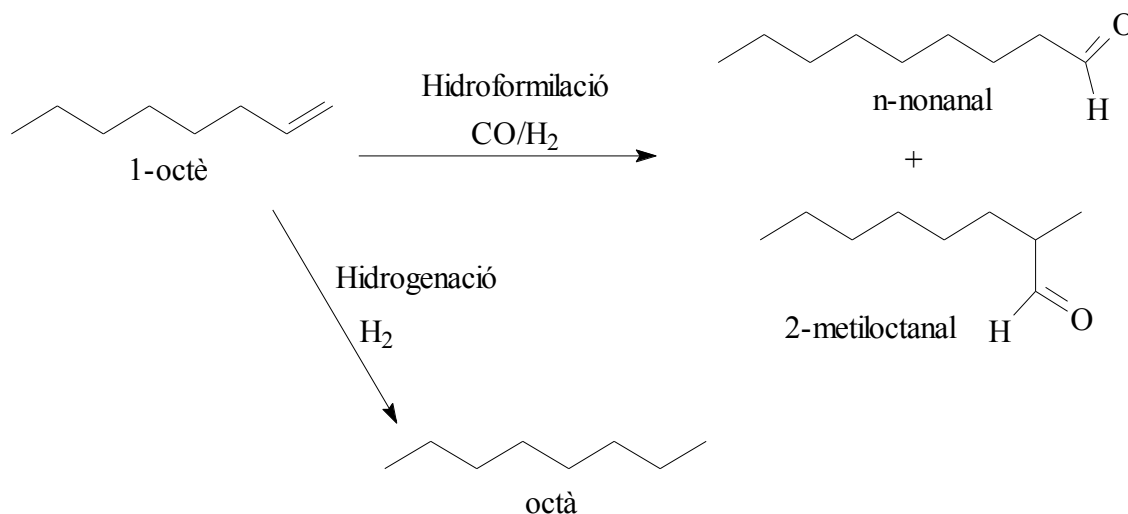
Tots aquests complexos (**1-8**) són solubles en dissolvents polars i fins i tot en aigua, i són insolubles en hidrocarburs saturats.

Davant la solubilitat en H_2O d'aquests complexos, s'ha provat la seva activitat com a catalitzadors en sistemes bifàsics. Les reaccions de catàlisi en aquestes condicions aporten avantatges tant des del punt de vista ambiental ja que permeten substituir dissolvents orgànics per aigua, com des del punt de vista de la separació de productes ja que permeten obtenir el producte en medi orgànic i recuperar el catalitzador de la fase aquosa per una simple decantació.

Per avaluar l'eficàcia dels complexos presentats en aquest apartat en catàlisi bifàsica, s'ha escollit la reacció d'hydroformilació de l'1-octè, ja que prèviament s'ha demostrat que els complexos dinuclears bis(μ -pirazolat)dirodii(I) que completen la coordinació dels àtoms de Rh(I) amb lligands CO i fosfina són catalitzadors actius d'aquesta reacció.^{106, 226}

Després de fer un estudi de solubilitat amb diferents dissolvents, s'ha considerat que el complex **2** seria el més adequat per portar a terme els assaigs de l'activitat catalítica, ja que aquest és el que presenta major afinitat per la fase aquosa en ser agitat en una bifase H₂O/1-octè.

De la reacció d'hydroformilació de l'1-octè s'obtenen dos aldehyds isomèrics: el lineal n-nonanal i el ramificat 2-metiloctanal. En el cas estudiat, a part de la reacció d'hydroformilació, s'ha observat la hidrogenació de l'1-octè a octà com a reacció paral·lela.



Esquema II.1.f. Reacció d'hydroformilació de l'1-octè i reacció secundària d'hydrogenació.

Les reaccions d'hydroformilació s'han portat a terme en un autoclau amb agitació magnètica i escalfat en un bany d'oli. Per evitar el contacte directe amb l'acer inoxidable, la solució catalítica es col·loca en un vas de vidre que s'adapta a l'autoclau.

El procediment general que s'ha seguit en les diferents proves de catàlisi consisteix en els següents passos: En primer lloc, es prepara la mostra a partir del substrat que constitueix alhora la fase orgànica, i una solució aquosa del catalitzador. A continuació s'introdueix la mostra a l'autoclau preparat amb el vas de vidre i l'agitador magnètic, el qual ha estat prèviament purgat amb cicles de buit/CO-H₂. Un cop la mostra ha assolit la temperatura desitjada, es carrega l'autoclau amb la mescla CO-H₂ a la pressió de treball. Al final de la reacció, es deixa refredar l'autoclau, es depressoritza i s'analitza la composició de la fase orgànica per cromatografia de gasos.

Seguint aquest procediment, s'ha avaluat l'activitat catalítica del complex **2** mantenint una proporció 1-octè/cat. de 500 (25 mmol d'1-octè i 0.05 mmol de catalitzador) i variant les condicions de temperatura i pressió, però en tots els casos s'han obtingut resultats discrets. El millor resultat s'ha assolit en treballar a 120°C i a 20 atm de pressió de la mescla CO/H₂ 1:1, obtenint una conversió total del 42% però amb un elevat percentatge de producte d'hydrogenació (7% aldehyd ramificat, 4% aldehyd lineal, 31% octà).

Davant d'aquests resultats poc satisfactoris, si es comparen amb els de complexos dinuclears bis(μ -pirazolat)diròdi(I) descrits a la bibliografia,^{106, 226} i sabent que els millors catalitzadors d'aquest tipus de reaccions són complexos de Rh(I) que contenen lligands amb almenys un grup fosfina,^{224, 225} s'ha assajat la reacció en les mateixes condicions però afegint trifenilfosfina al medi en la proporció catalitzador/ PPh_3 1/10. El resultat que s'obté en aquest cas presenta una millor quimioselectivitat (conversió total del 66%, del qual només el 6% és octà) i inverteix la regioselectivitat, obtenint com a aldehyd majoritari el lineal (41% aldehyd lineal, 19% aldehyd ramificat). En caracteritzar el complex format en afegir PPh_3 amb les tècniques espectroscòpiques d'IR i RMN, s'observa la formació majoritària del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$, que presenta una banda CO a 1960 cm^{-1} en l'espectre d'IR i un doblet a $\delta = 29.3\text{ ppm}$ ($J_{\text{Rh-P}} = 118\text{ Hz}$) en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Mentre que el lligand HL^2 queda lliure en solució.

Com a últim assaig de catàlisi, s'ha provat la reacció en les mateixes condicions però amb el dímer de partida $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ per comparar els resultats amb els que s'obtenen en presència del lligand HL^2 . En aquest cas, la reacció s'ha portat a terme en una mescla $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 per augmentar la solubilitat del complex en la fase aquosa i s'han obtingut els acetals lineal i ramificat com a conseqüència de l'addició de l'alcohol del medi als aldehyds formats. Els resultats obtinguts en aquest assaig, mostren una conversió del 95% amb molt poca quantitat de producte d'hidrogenació (73% aldehyd lineal, 20% aldehyd ramificat i 2% octà) i són comparables als que es presenten a la bibliografia per aquest mateix catalitzador en condicions semblants.²⁵⁶

A la següent taula es mostren alguns dels resultats obtinguts en les diferents proves de catàlisi:

Complex	Fase aquosa	T (°C)	P (atm)	Conversió	Quimio-selectivitat	Regio-selectivitat	
						Lineal	Ramificat
2	H_2O	120	20	42%	26%	4%	7%
2 / PPh_3 1/10	H_2O	120	20	66%	91%	41%	19%
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ / PPh_3 1/10	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1	120	20	95%	98%	73%	20%

Taula II.1.a. Hidroformilació catalítica d'1-octè en sistema bifàsic on la fase orgànica és el propi substrat, a 120°C , 20 atm CO/H_2 , 24 hores de reacció, 900 rpm, relació 1-octè/cat.=500, concentració catalitzador 0.05M.

De les experiències efectuades es dedueix que la presència de PPh_3 millora la conversió i la quimioselectivitat, però degut al fet de no detectar la presència de **2** en solució, ni la coordinació del pirazole quan s'hi afegeix la fosfina, es va decidir no continuar aquest estudi.

II.2. Complexos de Rh(I) amb lligands 1-aminoalquilpirazole^{55, 56}

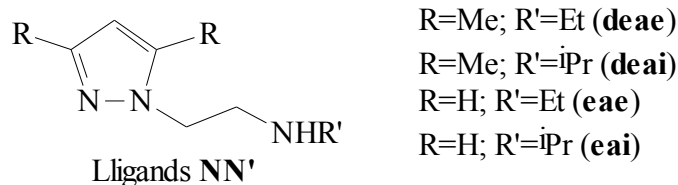
En aquest apartat es presenten els resultats de l'estudi de la complexació dels lligands 1-aminoalquilpirazole amb Rh(I) que s'han recollit en els articles següents:

Article 3: "Organometallic rhodium(I) complexes with 1-alkylaminopyrazole ligands" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 14-23.

Article 4: "Bis[(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methyl]ethylamine – A versatile ligand for complexation in Rh(I) cationic complexes" Mathieu, R.; Esquius, G.; Lujan, N.; Pons, J.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2683-2688.

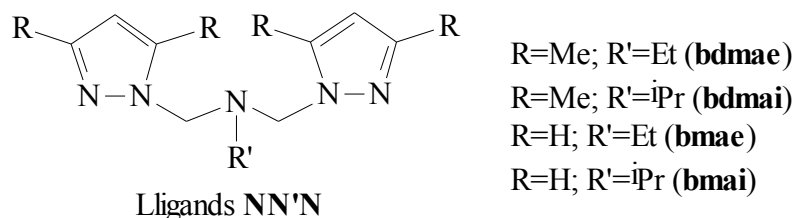
Els lligands 1-aminoalquilpirazole descrits en aquest apartat s'agrupen en dos blocs:

- Els lligands NN' potencialment didentats que contenen un anell pirazole i un grup aminoalquil en posició 1 de l'anell.



Esquema II.2.a. Lligands 1-aminoalquilpirazole de tipus NN'.

- Els lligands NN'N potencialment tridentats que consisteixen en un grup aminoalquil que uneix dos anells pirazòlics.



Esquema II.2.b. Lligands 1-aminoalquilpirazole de tipus NN'N.

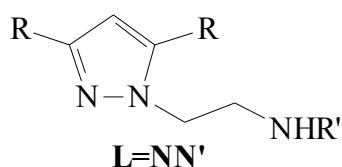
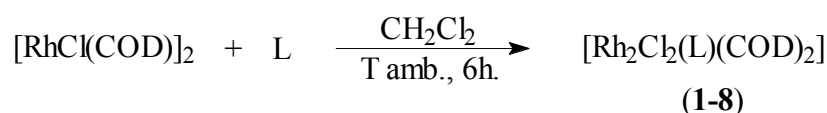
La síntesi de lligands NN' i NN'N potencialment di- i tridentats va ser desenvolupada per Driessen i col·laboradors^{27, 68-70} però els lligands **deai**, **eae**, **eai**, **bdmai** i **bmai** han estat sintetitzats per primera vegada en aquest treball.

Els lligands 1-aminoalquilpirazole NN' (**deai**, **eae** i **eai**) s'han obtingut per reacció dels tosilats 1-(2-toluè-*p*-sulfoniloxoetil)-3,5-dimetilpirazole i 1-(2-toluè-*p*-sulfoniloxoetil)pirazole amb la corresponent amina primària. En tots els casos s'obté el producte en forma d'oli en un rendiment del 80%.

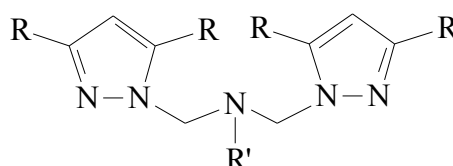
Pel que fa als lligands NN'N (**bdmai** i **bmai**), s'han sintetitzat per reacció dels alcohols 1-(hidroximetil)-3,5-dimetilpirazole i 1-(hidroximetil)pirazole amb isopropilamina, obtenint el lligand **bdmai** en estat sòlid, en un 89% de rendiment i el lligand **bmai** com a oli incolor, en un 86% de rendiment.

Tots els lligands han estat caracteritzats amb les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpies d'IR i d'RMN de ^1H i de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ i espectrometria de masses per Impacte Electrònic o per Ionització Química. Els resultats obtinguts amb les diferents tècniques confirmen la formació dels lligands 1-aminoalquilpirazole.

Tot i que alguns dels lligands que s'estudien ja havien estat publicats, en cap cas no s'havia assajat la complexació amb Rh(I).^{27, 66-70, 84, 111-113} És per aquest motiu que s'ha portat a terme la reacció de cadascun dels lligands 1-aminoalquilpirazole (NN' i NN'N) amb el dímer $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ en proporció 2/1. La caracterització dels complexos resultants per anàlisi elemental i espectroscòpies d'IR i RMN de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, confirma la formació dels complexos $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NN}')(\text{COD})_2$ i $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NN}'\text{N})(\text{COD})_2$:



- (1) R=Me; R'=Et (**deae**)
- (2) R=Me; R'=iPr (**deai**)
- (3) R=H; R'=Et (**eaе**)
- (4) R=H; R'=iPr (**eai**)



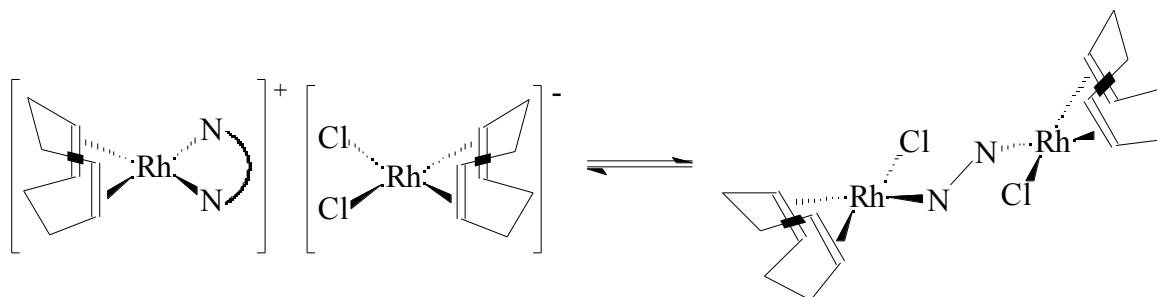
- (5) R=Me; R'=Et (**bdmae**)
- (6) R=Me; R'=iPr (**bdmai**)
- (7) R=H; R'=Et (**bmae**)
- (8) R=H; R'=iPr (**bmai**)

Esquema II.2.c. Reacció dels lligands 1-aminoalquilpirazole (NN' i NN'N) amb $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

Els espectres d'RMN de ^1H d'aquests complexos mostren, generalment, els senyals dels lligands 1-aminoalquilpirazole a desplaçaments químics superiors respecte els lligands lliures, confirmant la coordinació al Rh(I). En el cas dels complexos amb lligands NN' (1-4), no s'ha pogut assignar el senyal corresponent al protó de l'amina secundària, fet que és comú quan aquest grup es coordina al metall. Per altra banda, els espectres de ^1H -RMN dels complexos amb lligands NN'N (5-8) indiquen que els grups pirazolil dels lligands són equivalents, suggerint una coordinació almenys didentada a través dels àtoms de nitrogen donadors dels dos anells pirazòlics. Malgrat l'enregistrament dels espectres de ^1H -RMN a baixes temperatures, no s'han pogut resoldre les bandes amples que presenten els lligands COD. Aquest fet pot ser degut a l'existència de diferents tipus de "Rh(COD)" en solució o a una possible reorientació del lligand COD coordinat, com s'ha vist en alguns complexos de Rh(I) amb lligands pirazolats.¹⁰¹

Amb l'objectiu d'aconseguir més informació sobre l'estructura d'aquests complexos s'han mesurat les conductivitats de solucions 10^{-3} M en MeOH i en MeCN, obtenint uns resultats poc aclaridors. Comparant els resultats obtinguts amb els de la bibliografia,^{125, 257} els valors de la conductivitat molar mesurada per les solucions en MeOH se situen entre els d'espècies no electrolítiques i electrolits 1:1. Mentre que els valors obtinguts per les solucions en MeCN concorden amb una formulació no iònica dels complexos.

Els resultats de les mesures de conductivitat, juntament amb les bandes amples observades en els espectres de $^1\text{H-RMN}$ per als complexos $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{L})(\text{COD})_2$ ($\text{L}=\text{NN}'$ i $\text{NN}'\text{N}$), són coherents amb l'existència d'un possible equilibri entre una espècie iònica i una espècie dinuclear no conductora, mitjançant un procés associatiu semblant al suggerit per complexos amb β -diimines o amb lligands amb una amina terciària i una de primària similars als presentats en aquest treball:^{120, 124, 125}



Esquema II.2.d. Equilibri en solució proposat per als complexos $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NN}')(\text{COD})_2$ i $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NN}'\text{N})(\text{COD})_2$.

Els diferents valors de conductivitat obtingut en els dos dissolvents s'explicaria per un desplaçament de l'equilibri: cap a l'esquerra en metanol, augmentant la proporció de l'espècie iònica i donant valors més elevats de conductivitat, i cap a la dreta en acetonitril, augmentant la proporció de l'espècie no conductora.

Degut a que cap dels intents d'obtenir cristalls aptes per a la resolució de les estructures per Raigs X no ha estat exitós, s'han enregistrat els espectres de masses per Electroesprai de dos dels complexos en acetonitril per tal de confirmar la presència de les espècies iòniques en solució. Els complexos escollits per a la prova són el **2** amb el lligand **deai** de tipus NN' i el **6** amb el lligand **bdmai** de tipus $\text{NN}'\text{N}$.

L'espectrometria de masses per Electroesprai (ES) és una tècnica molt efectiva per l'estudi de complexos inorgànics ja que permet observar en l'espectre de masses els ions presents en solució.^{258, 259} Aquesta tècnica s'inclou dins de les tècniques d'ionització a Pressió Atmosfèrica (API) i consisteix en la ionització de la mostra mitjançant l'aplicació de voltatges elevats, amb la posterior separació en un espectròmetre de masses. És una tècnica suau ja que es realitza en condicions de pressió i temperatura gairebé ambientals, de manera que s'aconsegueixen ions *quasi-moleculares* evitant el trencament d'enllaços covalents.

L'espectre d'ionització positiva del complex **2** enregistrat amb un con de voltatge de +50 V presenta un pic a $m/z=393$ que correspon a $[\text{Rh}(\text{L})(\text{COD})+\text{H}]^+$ (pic molecular del catió), seguit d'altres pics corresponents a diferents fragments d'aquest catió. L'espectre d'ionització negativa d'aquest complex enregistrat amb un con de voltatge de -50 V presenta un pic a $m/z=281$ que correspon a $[\text{RhCl}_2(\text{COD})-\text{H}]^-$ (pic molecular de l'anió), seguit també de pics corresponents a diferents trencaments d'aquest anió. Els espectres de masses per Electroesprai del complex **6** són molt semblants als del complex **2**, mostrant un pic a $m/z=487$ corresponent a $[\text{Rh}(\text{L})(\text{COD})+\text{H}]^+$ (pic molecular del catió), en l'espectre positiu (+50 V) i un pic a $m/z=283$ corresponent a $[\text{RhCl}_2(\text{COD})+2\text{H}]^-$ (pic molecular de l'anió), en l'espectre negatiu (-50 V). D'aquesta manera, sembla confirmada la presència del parell iònic $[\text{Rh}(\text{L})(\text{COD})]^+[\text{RhCl}_2(\text{COD})]^-$ en solució per aquest tipus de complexos.

Amb l'objectiu d'identificar la presència de l'espècie dimèrica $\text{Rh}_2(\text{L})\text{Cl}_2(\text{COD})_2$ en solució s'ha enregistrat un espectre de masses d'Ionització Química a Pressió Atmosfèrica (APCI) per als complexos **2** i **6**.

L'APCI també és una tècnica tova que mostra pics *quasi-moleculares* però a diferència de l'ES, en aquesta es treballa a temperatura elevada i la ionització de la mostra és química mitjançant la ionització del dissolvent, de manera que permet detectar espècies no polars.

L'espectre APCI (+) per al complex **2** a 25 V mostra un pic a $m/z=392$ corresponent a $[\text{Rh}(\text{L})(\text{COD})]^+$ (pic molecular del catió), mentre que aquest espectre a 50 V per al complex **6** mostra un pic a $m/z=211$ que correspon al catió $[\text{Rh}(\text{COD})]^+$. Els espectres APCI (-) per ambdós complexos mostren un pic a $m/z=281$ corresponent a $[\text{RhCl}_2(\text{COD})]^-$ (pic molecular de l'anió). En cap cas no es va aconseguir detectar el senyal corresponent al dímer $\text{Rh}_2(\text{L})\text{Cl}_2(\text{COD})_2$, de manera que no es pot afirmar la seva existència en solució.

Continuant amb els estudis de complexació dels lligands 1-aminoalquilpirazoles i per tal d'aprofundir en la seva coordinació amb Rh(I), s'ha substituït l'anió complex $[\text{RhCl}_2(\text{COD})]^-$ per l'anió BF_4^- . Els nous complexos s'han obtingut amb un lligand de tipus NN' (deae) i amb un de tipus NN'N (bdmae). A continuació però, es presenten i es discuteixen només els resultats obtinguts amb el lligand NN'N (bdmae), deixant per l'apartat II.3. l'estudi de complexació del lligand NN' (deae) on es compararà el seu comportament amb el d'un lligand NP 1-fosfinoalquilpirazole.

Els estudis de complexació del lligand bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina que fins ara s'anomenava bdmae, es recullen en el segon article d'aquest apartat (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2683).

CANVI DE NOMENCLATURA: Per mantenir la nomenclatura i la numeració de la publicació *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2683, a partir d'ara el lligand **bdmae** passarà a ser el lligand **1** i la numeració que es donarà als complexos no tindrà res a veure amb la de l'article *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 14 que s'utilitzava fins ara.

De la reacció del complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$, obtingut *in situ* a partir de la reacció del dímer $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ amb AgBF_4 en THF, amb el lligand bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina (**1**) s'obté el complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1})][\text{BF}_4]$ ($[\mathbf{2}][\text{BF}_4]$) en un 90% de rendiment.

Els espectres d'RMN del complex $[\mathbf{2}][\text{BF}_4]$ mostren duplicitat de senyals, indicant la presència de dos isòmers $[\mathbf{2a}][\text{BF}_4]$ i $[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$ en proporció 2:1. La característica més rellevant de l'espectre de protó i que dona evidència de les diferències estructurals dels dos productes, són els senyals corresponents al grup N_{Et} que en l'isòmer minoritari ($[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$) apareixen a valors de desplaçament químic majors que en l'isòmer majoritari ($[\mathbf{2a}][\text{BF}_4]$). Aquest fet suggereix la coordinació del nitrogen de l'amina a l'àtom de Rh(I) en l'isòmer $[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$, de manera que els dos isòmers diferirien en la coordinació al Rh(I) que seria didentada (k^2) ($[\mathbf{2a}][\text{BF}_4]$) o tridentada (k^3) ($[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$).

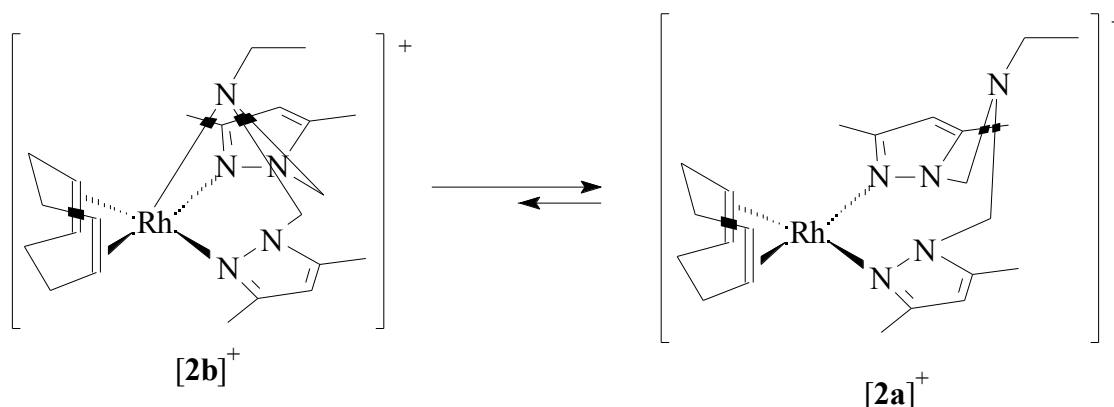
Per confirmar aquesta hipòtesi, s'ha resolt l'estructura cristal·lina per Raigs X del complex $[\mathbf{2}][\text{BF}_4]$ i s'ha vist que en estat sòlid presenta només l'isòmer $[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$. Aquest complex cristal·litza amb tres molècules independents per cel·la elemental que presenten la mateixa geometria amb unes distàncies i uns angles iguals (assumint l'error experimental).

La distància entre el nitrogen del grup amino N3 i l'àtom de Rh(I) [2.513(7) Å] és més llarga que les altres dues distàncies Rh-N [2.115(7) i 2.216(8) Å] però més curta que la suma dels radis de van der Waals (3.4 Å). L'impediment estèric degut al grup etilamino influeix en la posició del lligand 1,5-ciclooctadiè, de manera que els àtoms C15, C18, N1 i N4 formen el pla principal entorn de l'àtom de Rh(I) que queda 0.1 Å per sobre d'aquest pla de coordinació. El carboni C7 del grup etil es troba en una posició més propera al C18 que al C15 de la diolefina, de manera que per minimitzar l'efecte estèric d'aquest grup etil, l'enllaç Rh1-N4 es fa més llarg que el Rh1-N1 i l'angle C18-Rh1-N4 s'obre 10° respecte l'angle C15-Rh1-N1. Els angles N1-Rh1-N3 i N4-Rh1-N3 són aproximadament de 73° degut a la tensió dels ponts metilènics.



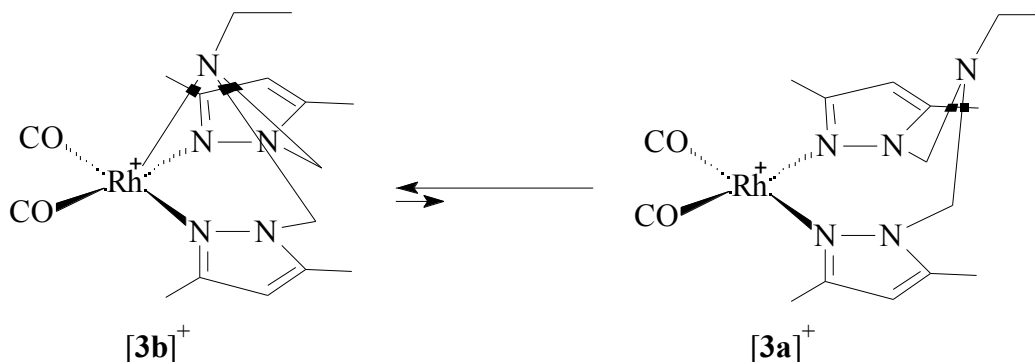
Figura II.2.a. Estructura molecular d'un dels tres cations independents del complex **[2b][BF₄]**.

Per comprovar si l'estructura en estat sòlid es manté en solució, s'han dissolt alguns cristalls de l'isòmer **[2b][BF₄]** en diclorometà deuterat a -70 °C i s'ha enregistrat l'espectre de ¹H-RMN a aquesta temperatura. Inicialment s'observa l'isòmer **[2b][BF₄]** com a component majoritari però la concentració de l'isòmer **[2a][BF₄]** augmenta progressivament. En registrar l'espectre de ¹H-RMN a 20 °C, es recupera la proporció 2:1 dels dos isòmers, demostrant que es tracta d'un equilibri termodinàmic que afavoreix l'isòmer menys impedit estèricament **[2a][BF₄]**.



Esquema II.2.e. Equilibri termodinàmic entre els cations $[2a]^+$ i $[2b]^+$.

Amb l'objectiu d'avaluar la influència de l'1,5-ciclooctadiè en la capacitat coordinant del lligand **1**, s'ha fet bombollear CO en una solució de $[2][BF_4]$ en diclorometà, obtenint el complex $[Rh(CO)_2(1)][BF_4]$ ($[3][BF_4]$) per substitució del lligand COD per dues molècules de CO. Anàlogament al $[2][BF_4]$, l'espectre de 1H -RMN del complex $[3][BF_4]$ mostra duplictat de senyals, indicant la presència de dos isòmers. Però a diferència del cas anterior, l'isòmer majoritari, en una proporció 10:1, és el que presenta el lligand **1** unit de forma tridentada $[3b][BF_4]$, mentre que en l'isòmer $[3a][BF_4]$ el lligand **1** es coordina de forma didentada. L'espectre de 1H -RMN presenta els protons metilènics del complex $[3][BF_4]$ en forma de sistema AB amb bandes amples, indicant l'existència d'un procés fluxional en solució. L'espectre d'IR confirma l'existència dels dos isòmers, mostrant també duplictat d'absorcions en la zona de CO. Les dues bandes més dèbils corresponents a l'isòmer minoritari $[3a][BF_4]$ apareixen a freqüències més elevades (2100 i 2038 cm^{-1}) que les bandes intenses corresponents a l'isòmer majoritari $[3b][BF_4]$ (2080 i 2011 cm^{-1}), com era d'esperar per un complex de $16e^-$ respecte un de $18e^-$.



Esquema II.2.f. Equilibri entre els cations $[3a]^+$ i $[3b]^+$.

Per tal de determinar l'estructura del complex en estat sòlid, s'ha sintetitzat el complex $[Rh(CO)_2(1)][BPh_4]$ ($[3][BPh_4]$) per metàtesi amb $NaBPh_4$, que cristal·litza més fàcilment que el complex $[3][BF_4]$. L'estructura de Raigs X del catió $[3]^+$ presenta una geometria de piràmide de base quadrada distorsionada, on la base està formada pels àtoms C15, C16, N1 i N4, i l'àtom de Rh(I) està situat a 0.15 Å per sobre d'aquest pla. Com a conseqüència de l'impediment estèric imposat pels ponts metilènics, el nitrogen del grup amino N3 no és perpendicular al pla de la base. La distància entre aquest N3 i l'àtom de Rh(I) (2.566(5) Å) és lleugerament més llarga que en el complex $[2][BF_4]$ però continua essent més curta que la suma de radis de van der Waals (3.4 Å), de manera que l'estructura en estat sòlid

correspon a l'isòmer $[3b]^+$ que és el majoritari en solució. A diferència del complex $[2][BF_4]$, en aquest cas les dues distàncies Rh-N(pirazole) són iguals assumint l'error experimental, degut a la reducció de l'impediment estèric al voltant del centre metàl·lic per la substitució del lligand COD per dues molècules de CO. Per aquest mateix motiu l'angle N1-Rh1-N4 de $81.7(3)^\circ$ en el complex $[2][BF_4]$, passa a ser de $90.4(2)^\circ$ en el complex $[3][BPh_4]$.

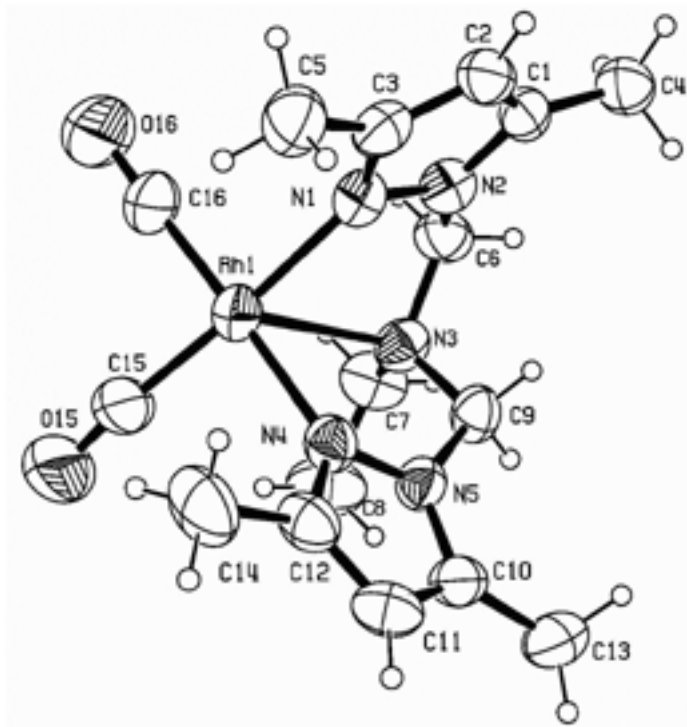
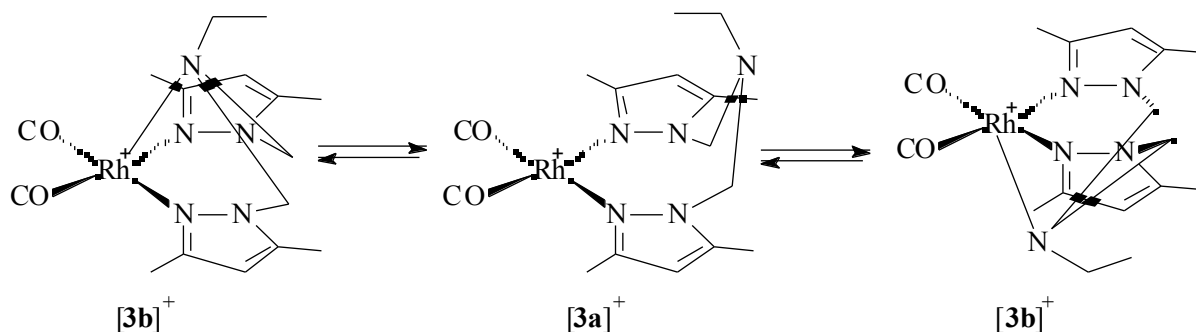


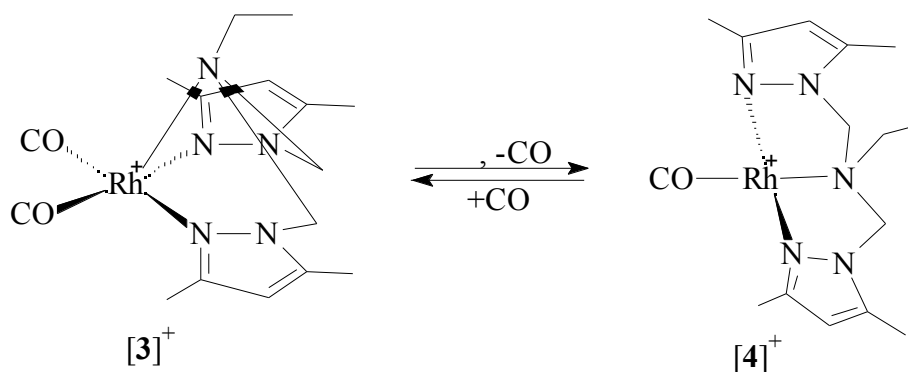
Figura II.2.b. Estructura cristal·lina del catió $[3b]^+$.

Tal com s'ha mencionat a la pàgina anterior, l'espectre de 1H -RMN del complex $[3][BF_4]$ presenta un sistema AB amb bandes amples corresponent als ponts metilènics de l'isòmer $[3b][BF_4]$, que indica l'existència d'un procés fluxional en solució. Per tal d'aprofundir en aquest comportament, s'ha realitzat un estudi de l'espectre de 1H -RMN a temperatura variable d'una solució del complex $[3][BF_4]$ en $(CD_3)_2CO$. Els senyals corresponents als protons metilènics de l'isòmer $[3a][BF_4]$ no presenten canvis significatius. A 253 K els protons metilènics de l'isòmer $[3b][BF_4]$ continuen presentant un sistema AB amb bandes amples que es manté a baixa temperatura (193 K). Però en augmentar la temperatura, els senyals metilènics de l'isòmer $[3b][BF_4]$ es van aproximant progressivament fins a arribar a la coalescència del sistema AB en un singlet ample a 333 K. Aquesta coalescència correspon a una G^\ddagger de $70 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadament, valor que seria coherent amb el mecanisme proposat (Esquema II.2.g.), que implica una inversió de configuració de l'amina.²⁶⁰ El primer pas seria una descoordinació del nitrogen N3, seguida d'una inversió de l'amina i la posterior coordinació del N3 per l'altra cara del plaquadrat.



Esquema II.2.g. Mecanisme proposat per al procés fluxional del catió $[3b]^+$.

Manipulant el compost $[3][BF_4]$ i especialment, després de l'evaporació de les solucions al buit, s'observa la formació de petites quantitats d'un nou compost, producte de la descarbonilació de $[3][BF_4]$, que presenta una banda d'absorció CO a 1997 cm^{-1} a l'espectre d'IR. Aquest nou complex $[Rh(CO)(1)][BF_4]$ ($[4][BF_4]$) s'obté de manera gairebé quantitativa, refluïnt una solució de $[3][BF_4]$ en THF. En bombollear monòxid de carboni en una solució de $[4][BF_4]$, es regenera el complex $[3][BF_4]$ immediatament.



Esquema II.2.h. Pèrdua reversible d'un lligand CO del catió $[3]^+$.

Els espectres d'RMN confirmen la formació del complex $[4][BF_4]$ però tot i així s'ha resolt l'estructura cristal·lina per Raigs X del complex $[4][BPh_4]$, obtingut per metàtesi amb $NaBPh_4$. Aquest catió complex presenta una geometria plano-quadrada entorn de l'àtom de Rh(I) que es troba situat 0.02 \AA per sobre del pla format pels àtoms N1, N3, N4 i C15. L'enllaç Rh1-N3 ($2.120(2)\text{ \AA}$) continua essent més llarg que els altres dos enllaços Rh-N ($2.015(3)$ i $2.022(3)\text{ \AA}$) degut a la diferent hibridació dels àtoms de nitrogen i a l'efecte *trans* del lligand carbonil. L'impediment estèric induït pels ponts metilènics fa que els angles N1-Rh1-N3 i N3-Rh1-N4 siguin més petits de 90° .

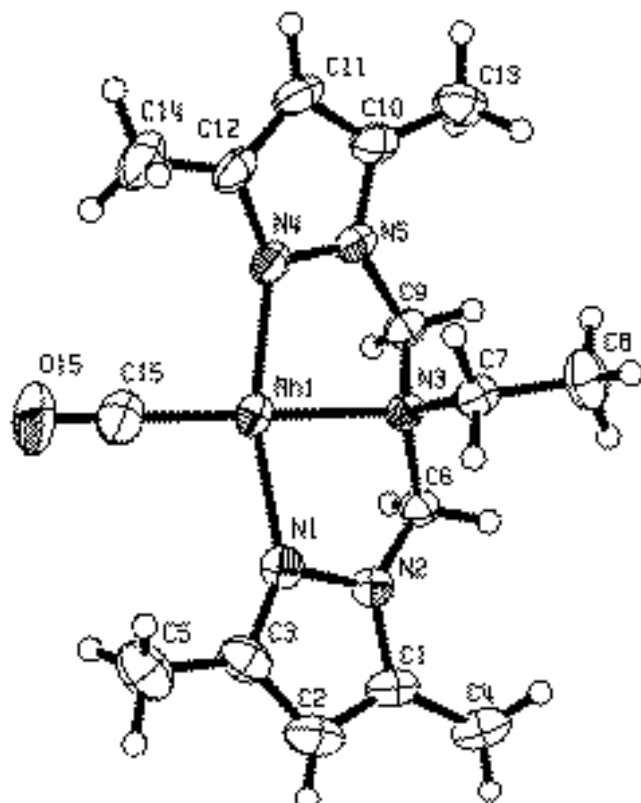
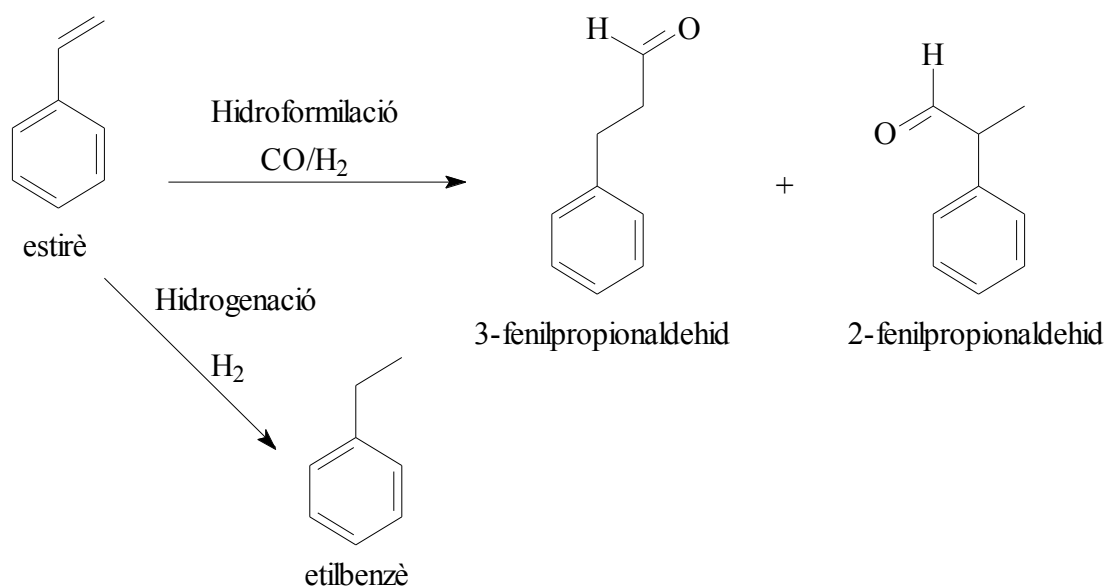


Figura II.2.c. Estructura cristal·lina del catió [4]⁺.

Les estructures dels complexos [2][BF₄], [3][BPh₄] i [4][BPh₄] mostren la flexibilitat del lligand tridentat **1**, que s'acomoda de manera diferent segons siguin els lligands que completen la coordinació de l'àtom de Rh(I). Així, es troba en configuració *fac* quan la geometria al voltant de Rh(I) és de piràmide de base quadrada i en configuració *mer* quan la geometria és plano-quadrada. Comparant amb les estructures conegudes de complexos que contenen lligands bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]fenil- o etilamina amb Co(II),^{68, 261} Ni(II),^{67, 112} Cu(I)¹¹¹ o Cu(II),^{68, 113} s'observa que l'angle N-M-N més agut [81.7(3)°] és el del complex [2][BF₄] amb Rh(I). L'angle més petit trobat a la bibliografia és de 112.5° per un complex de Co(II) on el lligand bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]fenilamina actua com a tridentat en una geometria entorn del metall intermèdia entre una bipiràmide trigonal distorsionada i una piràmide de base quadrada, indicant que aquest tipus de lligands també es poden situar amb els dos anells pirazolil en posició *cis* en un pla-quadrat. A l'altre extrem de les seves capacitats coordinants, es troben aquests lligands en configuració *trans* amb un angle N-M-N de 161.9(1)° pel complex [4][BPh₄] i 161.3° en un complex octaèdric de Ni(II), indicant que 162° és l'angle màxim que poden prendre aquests lligands.

Davant dels resultats en catàlisi trobats a la bibliografia per complexos amb lligands amino,²⁶² i amb l'objectiu d'avaluar l'activitat catalítica dels complexos presentats en aquest apartat, es va decidir assajar la reacció d'hydroformilació de l'estirè amb el complex [2][BF₄]. Com a productes d'aquesta reacció s'obtenen els aldehids lineal (3-fenilpropionaldehid) i el ramificat (2-fenilpropionaldehid) però tal com passava en la reacció d'hydroformilació de 1-octè, s'obté també el producte de la reacció d'hydrogenació que en aquest cas és l'etilbenzè.



Esquema II.2.i. Reacció d'hydroformilació de l'estirè i reacció secundària d'hydrogenació.

Seguint el mateix procediment de la reacció d'hydroformilació de l'1-octè de l'apartat II.1. però en fase homogènia, s'ha portat a terme la reacció de 25 mmol d'estirè i 0.05 mmol del catalitzador ([**2**][BF₄]) en 10 ml de diclorometà i en diferents condicions de pressió i temperatura. Els resultats obtinguts en els diferents assaigs han estat molt pobres. El millor resultat s'obté quan la reacció es porta a terme a 20 atm de pressió de la mescla CO/H₂ 1:1 i a 50°C, aconseguint un 0.44% de conversió però només a l'isòmer ramificat.

Davant d'aquests resultats tan poc esperançadors es va decidir no continuar amb les proves de catàlisi en reaccions d'hydroformilació amb aquest tipus de complexos.

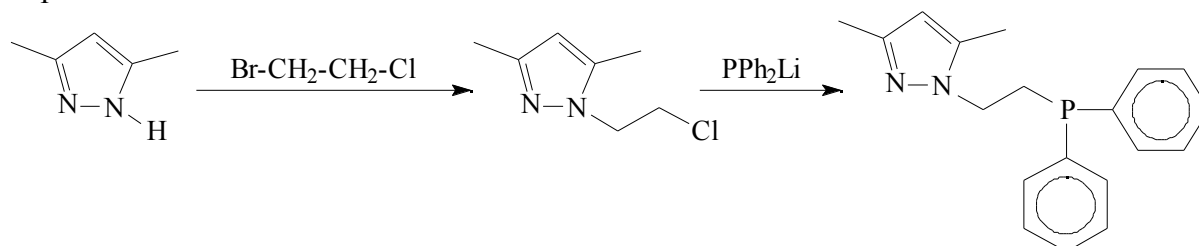
II.3. Complexos de Rh(I) amb lligands 1-amino- i 1-fosfinoalquilpirazole⁶²

Continuant amb l'estudi de complexació de lligands derivats del pirazole i davant el gran potencial dels lligands mixtes que contenen dos àtoms donadors diferents (un de dèbil i un de fort), s'ha portat a terme la síntesi del lligand N-P 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole i s'ha comparat la seva reactivitat en front de Rh(I) amb la del lligand N-N' 1-[(N-etil)-2-aminoetil]-3,5-dimetilpirazole utilitzat en l'apartat II.2.. Els resultats d'aquesta part del treball es recullen en l'article:

Article 5: "Synthesis of the new potentially hemilabile ligand: 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole, and comparison of its bonding properties with the related 1-[(N-ethyl)-2-aminoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand toward Rh(I)" Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lukan, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* Acceptat per a la seva publicació (Ref. I02215).

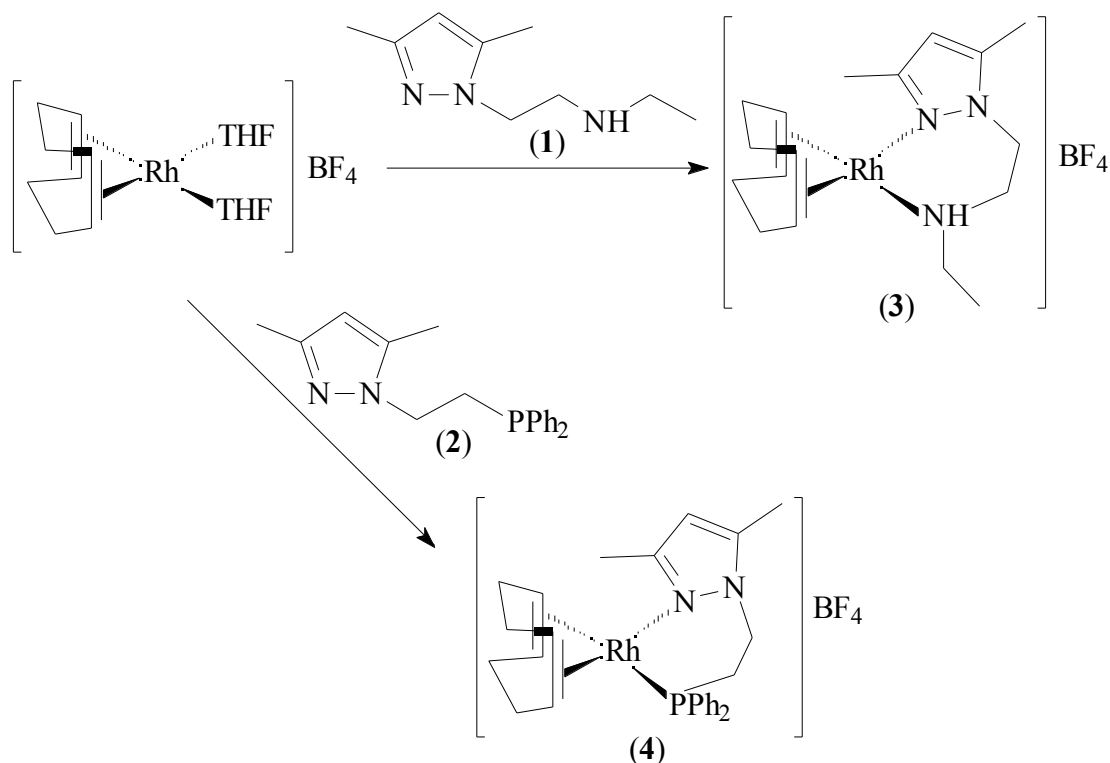
El lligand N-N' 1-[(N-etil)-2-aminoetil]-3,5-dimetilpirazole (**1**) s'ha sintetitzat seguint el mètode descrit per Driessen i col·laboradors.²⁷

El lligand N-P 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole (**2**) s'ha obtingut per reacció de l'1-(cloroetil)-3,5-dimetilpirazole²⁶³ amb PPh₂Li (generat *in situ* per reacció de PPh₂H i n-BuLi en THF a 0°C). Aquest lligand s'ha caracteritzat per anàlisi elemental, espectroscòpies d'IR i d'RMN de ¹H, ¹³C{¹H} i ³¹P{¹H} i espectrometria de masses per Impacte Electrònic.



Esquema II.3.a. Síntesi del nou lligand 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole (**2**).

De la reacció dels lligands **1** i **2** amb el complex [Rh(COD)(THF)₂][BF₄] (generat *in situ* per reacció del dímer [Rh(COD)Cl]₂ amb AgBF₄ en THF) en proporció 1:1, s'obtenen els complexos [Rh(COD)(**1**)][BF₄] (**3**) i [Rh(COD)(**2**)][BF₄] (**4**), respectivament.



Esquema II.3.b. Reacció dels lligands N-N' (**1**) i N-P (**2**) amb el complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$.

Tant els resultats d'anàlisi elemental com els espectres d'IR i d'RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, confirmen la formació dels complexos **3** i **4**.

Amb la intenció de confirmar la coordinació k^2 dels lligands **1** i **2** al Rh(I), s'han resolt les estructures cristal·lines d'ambdós complexos (**3** i **4**). Aquestes estructures mostren una geometria plano-quadrada entorn de l'àtom de Rh(I) que es troba coordinat als dos àtoms donadors dels lligand N-N' o N-P i a un lligand COD. En el complex **3**, l'àtom de Rh(I) es troba situat 0.025 Å per sobre del pla de coordinació, format pels dos àtoms de nitrogen donadors i pels punts mitjos dels enllaços C=C de la diolefina. Mentre que en el complex **4**, l'àtom de Rh(I) es desvia 0.139 Å del pla format pels àtoms N i P donadors del lligand i pels punts mitjos dels enllaços dobles del COD. Tant les distàncies Rh-N per als complexos **3** i **4** com la distància Rh-P per al complex **4**, són comparables a les trobades a la literatura per complexos similars.^{53, 56, 146, 147} En el complex **4**, el diferent efecte *trans* dels àtoms donadors del lligand fa que els enllaços Rh-C en posició *trans* respecte l'àtom de fòsfor siguin més llargs que els enllaços Rh-C en posició *trans* respecte el nitrogen pirazòlic. Els angles N1-Rh1-N3 [82.90(14)°] del complex **3** i N1-Rh1-P1 [82.68(5)°] del complex **4** són més petits de 90°, probablement degut a l'impediment estèric del lligand COD, com passava en el complex **[2][BF₄]** de l'apartat II.2..⁴⁶ En ambdós casos (**3** i **4**), l'anell de 6 membres format en coordinar-se el lligand didentat a l'àtom de Rh(I), presenta una conformació de nau amb els àtoms de Rh1 i C6 en els extrems de la nau.

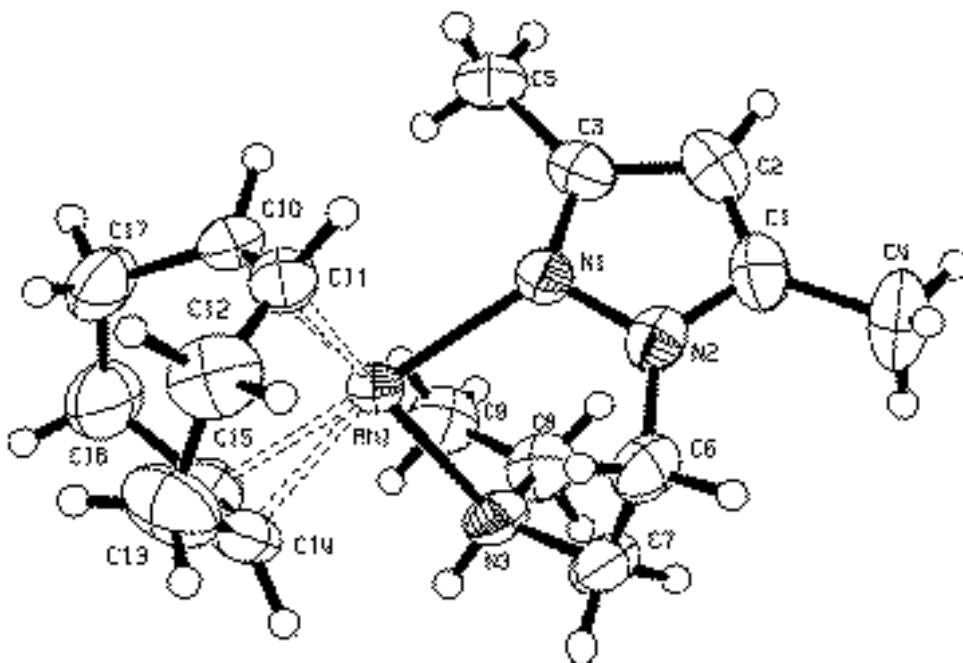


Figura II.3.a. Estructura cristal·lina de la part catiònica del complex 3.

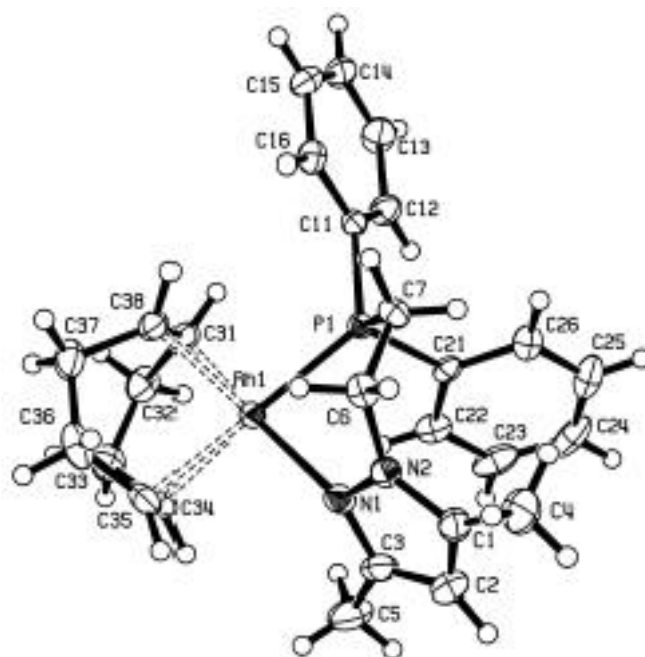
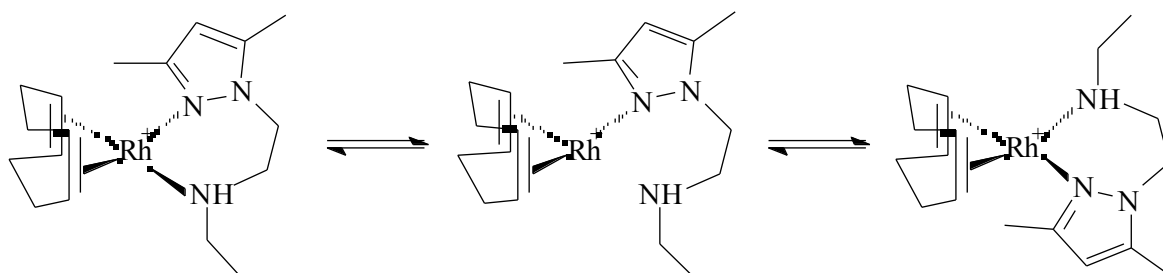


Figura II.3.b. Estructura cristal·lina de la part catiònica del complex 4.

L'espectre de ^1H -RMN del complex **3** enregistrat a temperatura ambient i a 250 MHz, presenta tres senyals d'intensitat relativa 2:1:1 a 4.37, 4.29 i 4.21 ppm que corresponen als protons olefínics no equivalents del lligand 1,5-ciclooctadiè. En baixar la temperatura fins a 243 K, s'observa el desdoblament del senyal a 4.37 ppm, donant lloc a un senyal per cada

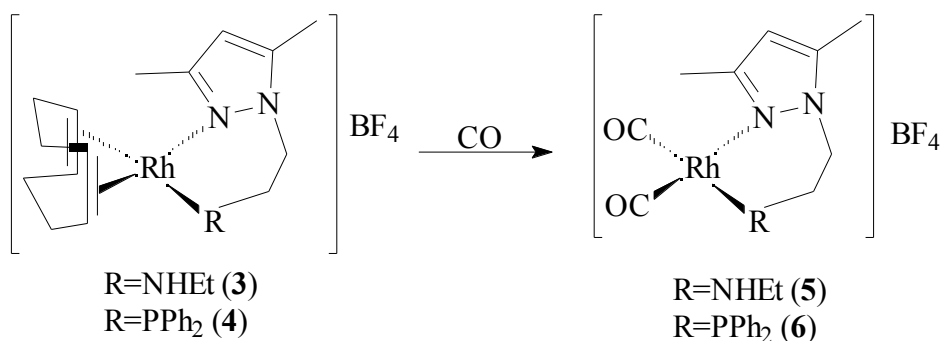
un dels protons olefínics. L'asimetria que la cadena etílica del grup amino indueix a la molècula, fa que els dos protons olefínics en posició *trans* de l'anell pirazòlic i els dos protons olefínics en posició *trans* al grup amino, no siguin equivalents entre ells, concordant amb l'estructura cristal·lina del complex que evidencia que el nitrogen del grup amino coordinat al Rh(I) constitueix un centre estereogènic. Per altra banda en augmentar la temperatura, s'observa una aproximació progressiva dels senyals fins a fusionar-se en un sol singlet centrat a 4.35 ppm a 310 K. Aquesta temperatura de coalescència correspon a un valor de ΔG^\ddagger de $15(\pm 1)$ Kcal·mol⁻¹,²⁶⁴ essent coherent amb un comportament fluxional segons el mecanisme proposat (Esquema II.3.c.) que consisteix en una descoordinació d'un dels extrems del lligand **1**, una rotació i la recoordinaió, posant en evidència el seu caràcter hemilàbil en aquest complex. Tot i que les dades experimentals no indiquen quin és el grup que es descoordina, s'espera que l'extrem més làbil del lligand sigui el grup amino:



Esquema II.3.c. Esquema del procés fluxional del cation $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1})]^+$.

L'espectre de ¹H-RMN del complex **4** presenta dos senyals amples centrats a 5.29 i 3.71 ppm, zona característica dels protons olefínics del lligand 1,5-ciclooctadiè.¹⁴⁶ Aquest fet suggereix un procés fluxional entre els protons olefínics en posició *trans* de l'àtom de fòsfor que corresponen al senyal centrat a 5.29 ppm i entre els protons olefínics en posició *trans* respecte l'àtom de nitrogen de l'anell pirazòlic, corresponents al senyal a 3.71 ppm. Per comprovar aquest comportament s'ha enregistrat l'espectre de ¹H-RMN a diferents temperatures i a 500 MHz. En baixar la temperatura fins a 230 K, els senyals es desdoblen (5.43 i 5.25 ppm; i 3.85 i 3.46 ppm, respectivament), donant lloc a quatre senyals que corresponen als protons olefínics no equivalents de l'1,5-ciclooctadiè. La temperatura de coalescència dels senyals a 5.43 i 5.25 ppm és de 280 K, mentre que la dels senyals de 3.85 i 3.46 ppm és de 290 K. El valor de ΔG^\ddagger en ambdós casos és de $13 (\pm 1)$ Kcal·mol⁻¹.²⁶⁴ En augmentar la temperatura fins a 333 K no s'observen canvis significatius en l'espectre de ¹H-RMN, com tampoc en mostra l'espectre de ³¹P{¹H}-RMN enregistrat en el mateix rang de temperatures. Aquests resultats indiquen que a diferència del complex **3**, en aquest cas el procés fluxional no implica un intercanvi entre els protons olefínics del lligand 1,5-ciclooctadiè en posició *trans* de l'àtom de fòsfor i els que es troben en posició *trans* del nitrogen. Aquest fet s'ha corroborat amb experiments de ¹H-RMN de transferència d'espín. Els resultats d'RMN juntament amb l'observació de l'estructura cristal·lina del complex **4**, serien coherents amb una inversió de la configuració nau-nau de l'anell de 6 membres Rh1-P1-C7-C6-N2-N1 en solució, que faria que els protons olefínics esdevinguessin equivalents dos a dos, prescindint del caràcter hemilàbil del lligand **2**.

Amb l'objectiu de substituir el lligand COD per dues molècules de CO, s'ha fet bombollear CO en solucions dels compostos **3** i **4** en diclorometà, obtenint els complexos $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{1})][\text{BF}_4]$ (**5**) i $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{2})][\text{BF}_4]$ (**6**). El complex **6** reverteix parcialment al seu precursor **4** en evaporar el dissolvent, però després d'eliminar el COD lliure amb varis cicles de buit/CO, s'ha pogut aïllar aquest complex de forma pura.



Esquema II.3.d. Substitució dels lligands COD per CO en els complexos **3** i **4**.

Les diferents tècniques de caracterització confirmen la formació dels complexos **5** i **6**, especialment els espectres d'IR que mostren dues bandes intenses a la regió de CO (2098 i 2033 cm^{-1} per al complex **5**, 2103 i 2042 cm^{-1} per al complex **6**). L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex **5** presenta els senyals corresponents als lligands CO com a dos doblats a 182.5 ppm ($^1J_{\text{C-Rh}}=69.8$ Hz) i 181.5 ppm ($^1J_{\text{C-Rh}}=67.3$ Hz). Mentre que en l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex **6**, apareixen com a dos dobles doblats a 184.8 ppm ($^1J_{\text{C-Rh}}=67.0$ Hz, $^2J_{\text{C-P}}=15.8$ Hz) per al CO en posició *trans* de l'àtom de nitrogen i a 179.9 ppm ($^1J_{\text{C-Rh}}=60.0$ Hz, $^2J_{\text{C-P}}=103.5$ Hz) per al CO en posició *trans* de l'àtom de fòsfor. L'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex **6** mostra un doblet a 30.2 ppm amb una constant d'acoblament ($^1J_{\text{P-Rh}}$) de 120.9 Hz.²⁶⁵

Amb la intenció d'obtenir els complexos $[\text{Rh}(\text{N-N}')_2][\text{BF}_4]$ i $[\text{Rh}(\text{N-P})_2][\text{BF}_4]$, s'ha portat a terme la reacció dels lligands **1** i **2** amb el complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ generat *in situ*, en una relació molar 2:1. Només s'ha aconseguit l'objectiu proposat en el cas del lligand **2**, obtenint el complex $[\text{Rh}(\text{2})_2][\text{BF}_4]$ (**7**) quantitativament. En el cas del lligand **1**, s'obté el complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{1})][\text{BF}_4]$ (**3**) amb una sola molècula de lligand, confirmant com s'havia vist en altres complexos de tipus $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NN})]^+$,²⁶⁶ que els lligands NN no són capaços de desplaçar la molècula de COD, probablement degut al seu baix efecte *trans*.

La caracterització amb les diferents tècniques analítiques i espectroscòpiques, confirma la formació del complex **7**. Els espectres d'RMN indiquen que les dues molècules de lligand són equivalents, mostrant un únic doblet a l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a 44.9 ppm amb una $^1J_{\text{P-Rh}}=171$ Hz.

Per tal d'aprofundir en l'estereoquímica *cis* o *trans* del complex **7**, s'ha resolt l'estructura cristal·lina per Raigs X. El catió complex presenta una geometria plano-quadrada lleugerament distorsionada entorn del Rh(I), amb les dues molècules de lligand **2** en disposició *cis*. L'àtom de Rh(I) està situat 0.031 Å per sobre del pla de coordinació, format pels dos àtoms de nitrogen i els dos àtoms de fòsfor. Dos dels anells fenil, un de cada molècula de lligand, es troben encarats amb una distància entre ells de 3.287 Å que suggereix una interacció - *stacking*.²⁶⁷ Aquest efecte estèric induït fa que l'angle P1-Rh1-P2 [99.03(3)°] sigui més gran de 90° i com a conseqüència, l'angle N3-Rh1-P2 [83.43(6)°] és més petit que els altres dos [N3-Rh1-N1=88.37(9)°; N1-Rh1-P1=89.13(7)°].

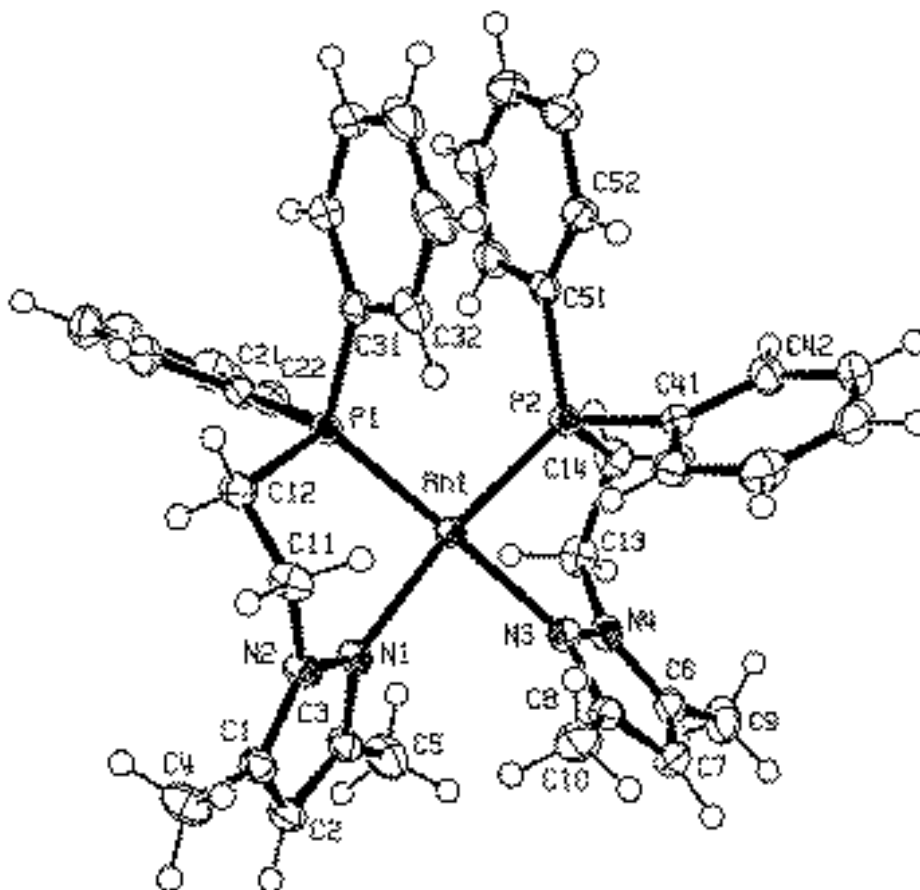
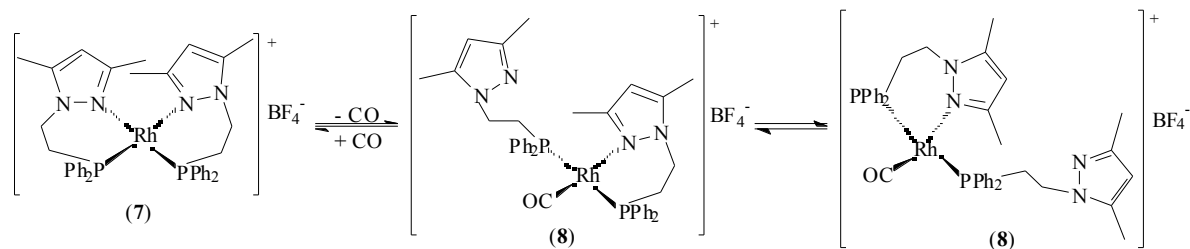


Figura II.3.c. Estructura cristal·lina de la part catiònica del complex 7.

Per estudiar el comportament hemilàbil del lligand **2**, s'ha fet bombollear CO en una solució del complex **7** en diclorometà i s'ha obtingut el complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\mathbf{2})_2][\text{BF}_4]$ (**8**), comparable a altres complexos descrits a la bibliografia.²⁶⁸ Tant l'evaporació del dissolvent al buit com el fet de bombollear la solució amb nitrogen, regeneren el complex **7**. L'espectre d'IR del complex **8** mostra una única banda d'absorció CO a 2014 cm^{-1} . Els espectres de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN indiquen que les dues molècules de lligand **2** són equivalents, suggerint un procés fluxional en solució. Per aquest motiu s'han enregistrat els espectres de ^1H i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a temperatura variable. El complex **8** presenta un doblet a l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a temperatura ambient (25.8 ppm, $^1J_{\text{P-Rh}}=122\text{ Hz}$) que s'eixampla progressivament en baixar la temperatura, fins a mostrar un sistema ABX amb bandes amples a 173 K, la mínima temperatura assolible en les condicions de treball ($\nu_{\text{A}}=28.1\text{ ppm}$, $\nu_{\text{B}}=19.5\text{ ppm}$; $J_{\text{AB}}=291\text{ Hz}$, $J_{\text{AX}}=120\text{ Hz}$, $J_{\text{BX}}=125\text{ Hz}$). Aquesta temperatura de coalescència correspon a un valor de G^\ddagger de $8(\pm 1)\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.²⁶⁴ Aquests resultats són coherents amb una estructura plano-quadrada en la qual els dos àtoms de fòsfor estan en posició *trans* i on un dels lligands **2** està coordinat com a didentat, mentre que l'altre ho està de forma monodentada a través de l'àtom de fòsfor. L'espectre de ^1H -RMN que presenta bandes amples a 173 K, confirma l'existència d'un procés fluxional consistent en un intercanvi entre els modes d'enllaç k^2 i k^1 per a les dues molècules de lligand **2**, per trencament d'un enllaç Rh-N(pirazole). El complex $[\text{Ir}(\text{PN})_2(\text{CO})][\text{PF}_6]$ (PN=1-(2-piridil)-2-(difenilfosfino)età)²⁶⁸ presenta aquest mateix procés dinàmic, el qual també s'observa sovint en complexos que contenen dos lligands didentats hemilàbils.^{85, 87}



Esquema II.3.e. Reacció de formació i comportament fluxional del complex 8.

Igualment que en l'apartat II.2., degut al fet que lligands didentats hemilàbils han donat bons resultats en reaccions catalítiques de síntesi orgànica,^{88, 269-273} s'ha assajat l'activitat dels complexos 4 i 7 en la reacció d'hydroformilació de l'estirè, seguint el procediment utilitzat amb el complex [2][BF_4] en l'apartat II.2.. Però els resultats obtinguts en portar a terme la reacció en diclorometà com a dissolvent, a 20 atm de pressió de la mescla CO/H_2 1/1 i a 50°C , són poc esperançadors, ja que presenten unes conversions de l'1% en el cas del complex 4 i del 10% en el cas del complex 7. En ambdós casos tant la quimio- com la regioselectivitat són del 100% ja que només s'obté l'aldehid ramificat.

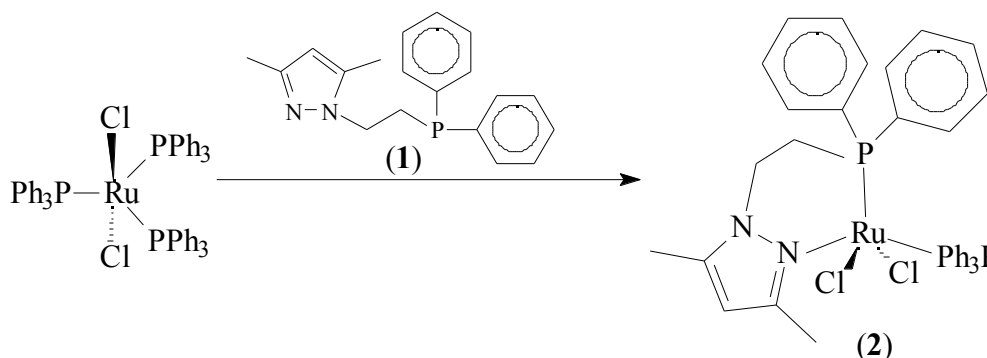
Una vegada més, els resultats indiquen que aquests complexos no mostren una bona activitat catalítica per la reacció d'hydroformilació. Per aquest motiu es va decidir aturar els assaigs catalítics i passar a l'estudi de complexació del lligand 2 amb $\text{Ru}(\text{II})$.

II.4. Complexos de Ru(II) amb el lligand 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole, metal·locumulens⁶¹

Els estudis de complexació del lligand N-P 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole amb Ru(II), així com la formació de lligands al·lenilidè i vinilidè, es recullen en el següent article:

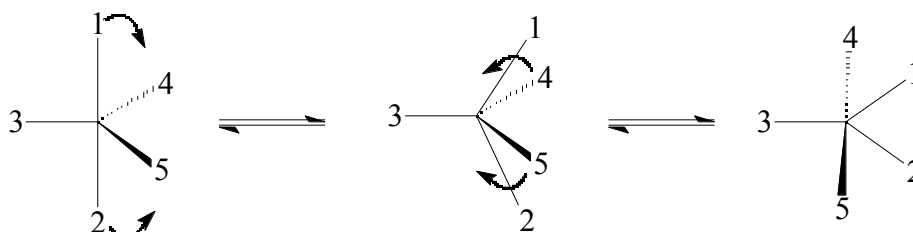
Article 6: “Synthesis of Ru(II) complexes with the 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand and study of their reactivity toward terminal alkynes”
Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lukan, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* En preparació.

De la reacció entre el lligand 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole (**1**) (sintetitzat com s’indica en l’apartat II.3.⁶²) i el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en diclorometà a temperatura ambient, s’obté el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mathbf{1})]$ (**2**). La caracterització per anàlisi elemental i per espectroscòpia (IR i ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) confirmen la formació del complex **2**. Especialment l’espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, que presenta un sistema AX amb dos doblets a 84.6 ppm i 48.0 ppm ($^1J_{\text{P-P}}=44.0$ Hz) que corresponen a l’àtom de fòsfor del lligand **1** i a la trifenilfosfina respectivament.



Esquema II.4.a. Reacció del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ amb el lligand **1** en proporció 1:1.

Per tal de comprovar la coordinació didentada del lligand **1** i obtenir informació estructural del complex, s’ha resolt l’estructura cristal·lina per difracció de Raigs X. El centre metàl·lic, envoltat pels dos àtoms donadors del lligand **1**, una trifenilfosfina i dos ions clorur, presenta una geometria pentacoordinada que es troba entre una piràmide de base quadrada i una bipiràmide trigonal. És molt freqüent en espècies pentacoordinades, el pas d’una geometria a l’altra mitjançant el mecanisme de Berry:²⁷⁴



Esquema II.4.b. Mecanisme de Berry.

S’han desenvolupat diferents mètodes per quantificar el grau de distorsió d’una geometria respecte l’altre i poder descriure de manera més precisa l’estructura. Un dels mètodes més senzills és el d’Addison i Reedijk,²⁷⁵ que defineix el paràmetre geomètric

d'índex de trigonalitat $\tau = [(180^\circ - \alpha)/60] \cdot 100$, com al percentatge de distorsió trigonal que presenta una estructura piramidal de base quadrada. Les variables α i β són els angles més grans entre dos àtoms donadors i el centre metàl·lic. De manera que en una piràmide de base quadrada perfecte, α i β serien els dos angles majors de la base i serien tots dos de 180° , donant un valor d'índex de trigonalitat (τ) de 0. En la majoria d'estructures amb geometria de piràmide de base quadrada, tot i que τ continua essent 0, l'àtom metàl·lic es troba situat per sobre del pla de la base en direcció a l'àtom en posició axial, de manera que $\alpha = <180^\circ$. En el cas d'una bipiràmide trigonal perfecte, l'angle α seria de 180° però l'angle β passaria a ser de 120° , de manera que l'índex de trigonalitat seria 100.

Seguint aquest criteri, el complex **2** es descriu com una estructura amb geometria de piràmide de base quadrada amb un 19% de distorsió vers una bipiràmide trigonal. L'àtom de fòsfor del lligand **1** ocupa la posició apical de la piràmide, mentre que l'àtom de nitrogen d'aquest lligand, la trifenilfosfina i els ions clorur en formen la base. L'àtom de ruteni es troba situat 0.327 \AA per sobre del pla de la base, probablement degut a l'impediment estèric del lligand **1**. Com a conseqüència d'aquesta distorsió, l'angle quelat d'**1** [$94.24(6)^\circ$] és més gran del que s'havia observat fins ara per aquest lligand.⁶² A la base de la piràmide, els angles P2-Ru1-Cl2 i N1-Ru1-P2 són més grans de 90° per minimitzar l'impediment estèric i com a conseqüència, els angles N1-Ru1-Cl1 i Cl2-Ru1-Cl1 es fan més petits de 90° . Tant les distàncies Ru-P com les Ru-N i Ru-Cl, són comparables a les trobades a la bibliografia per complexos pentacoordinats d'aquest tipus.^{91, 92, 154}

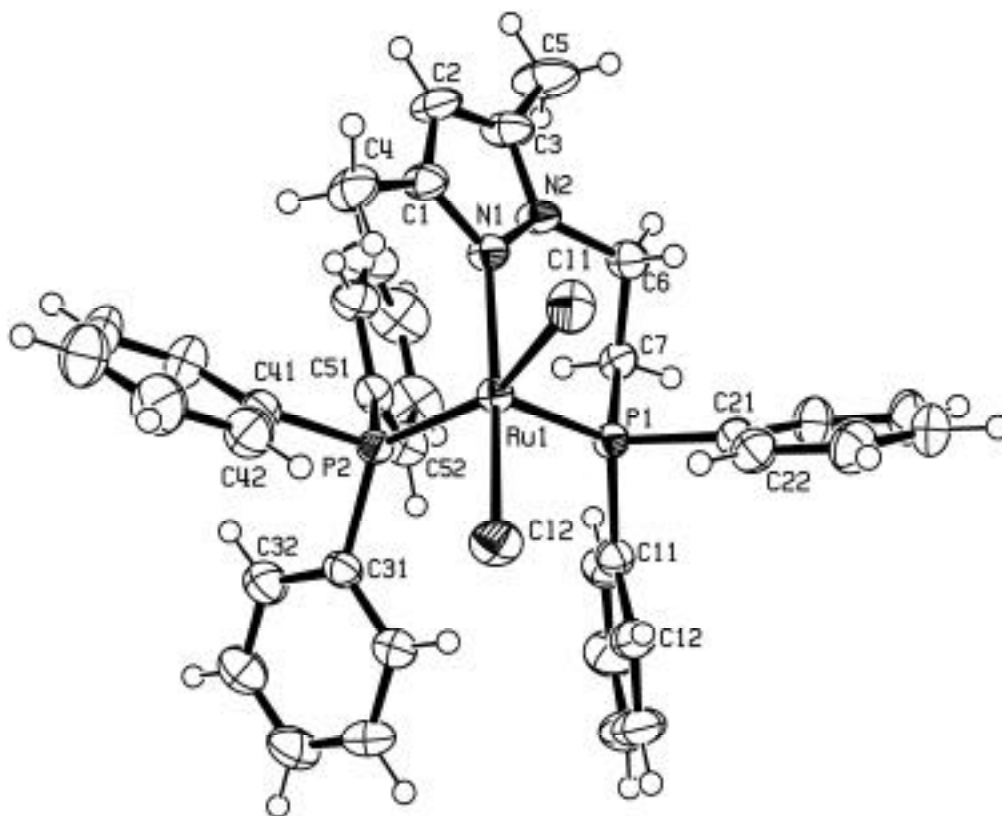
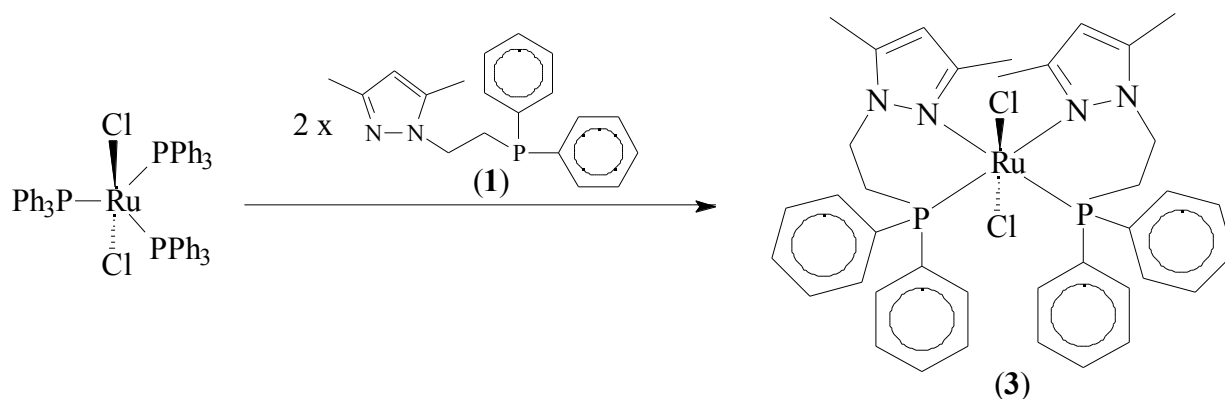


Figura II.4.a. Estructura cristal·lina complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mathbf{1})]$ (**2**).

Amb aquest complex de $16e^-$ s'han realitzat varies proves per obtenir complexos amb lligands al·lenilidè i vinilidè a partir de derivats de l'alcohol propargílic i de l'acetilè respectivament, però en cap cas no s'ha aconseguit l'objectiu proposat.

Amb l'objectiu d'obtenir un complex de $18e^-$, s'ha fet reaccionar el lligand **1** amb el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en una relació molar 2:1 en diclorometà. Els resultats de les diferents tècniques de caracterització són coherents amb la formació del complex $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1})_2]$ (**3**). L'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostra un sol senyal a 36.2 ppm, indicant que els àtoms de fòsfor dels dos lligands són equivalents i suggerint un eix de simetria C_2 a la molècula.



Esquema II.4.c. Reacció del complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ amb el lligand **1** en proporció 1:2.

L'estructura cristal·lina del complex **3**, resolta per difracció de Raigs X, presenta dues molècules independents per cel·la unitat, amb la mateixa geometria i amb les distàncies i angles iguals (assumint l'error experimental). La geometria entorn de l'àtom de ruteni és octaèdrica distorsionada, amb els àtoms de fòsfor i de nitrogen en posició *cis* respectivament, i els àtoms de clor en posició *trans*.¹⁵⁵ La distorsió respecte un octàedre ideal s'atribueix a la proximitat entre els dos grups fenil i entre els dos anells 3,5-dimetilpirazole respectivament. Per minimitzar aquest impediment estèric, els angles P2-Ru1-Cl2 i N1-Ru1-Cl2 s'obren més de 90° en detriment dels angles N3-Ru1-Cl2 i P1-Ru1-Cl2 que són més petits de 90° . El grup PPh_2 que presenta el major impediment estèric, fa que l'angle P2-Ru1-P1 sigui més gran de 90° [$103.73(6)^\circ$]. Com a conseqüència i per mantenir l'angle quelat en valors normals, l'angle N3-Ru1-N1 disminueix a $83.35(18)^\circ$. Les distàncies Ru-N i Ru-P són més llargues que les que presenta el complex **2** però són comparables a les trobades en complexos similars.^{276, 277}

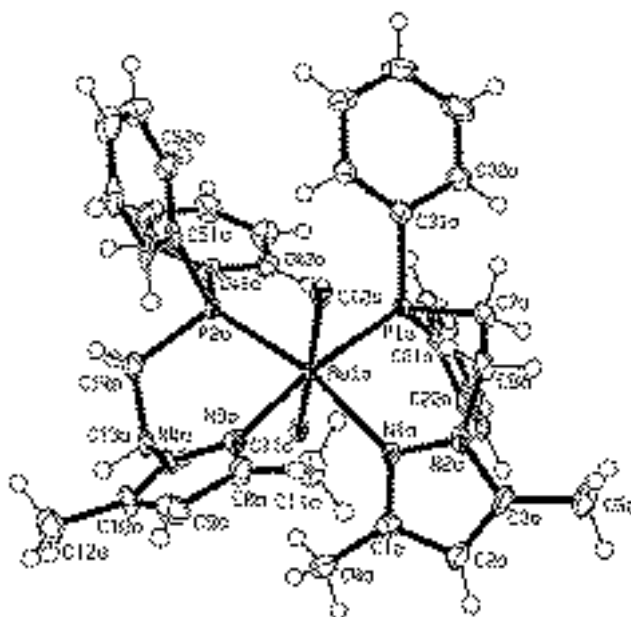
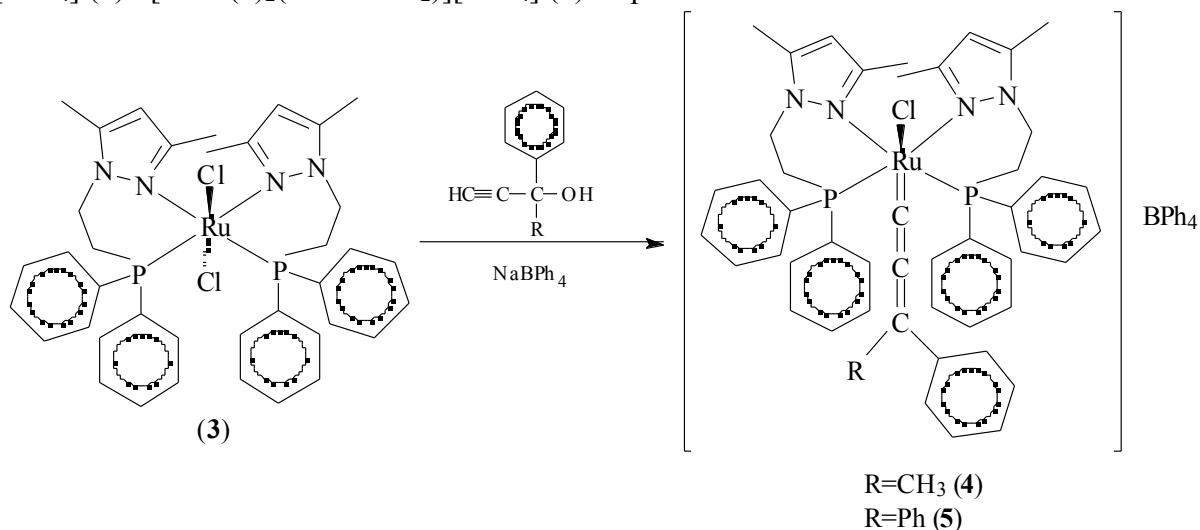


Figura II.4.b. Estructura cristal·lina complex $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1})_2]$ (**3**).

De la reacció d'aquest complex de $18e^-$ amb dos derivats de l'alcohol propargílic (2-fenil-3-butin-2-ol i 1,1-difenil-2-propin-1-ol) a reflux en diclorometà i en presència de NaBPh_4 , s'obtenen els complexos amb lligands al·lenilidè $[\text{RuCl}(\mathbf{1})_2(\text{C}=\text{C}=\text{CPhCH}_3)] [\text{BPh}_4]$ (**4**) i $[\text{RuCl}(\mathbf{1})_2(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)] [\text{BPh}_4]$ (**5**) respectivament.^{179, 209, 278}



Esquema II.4.d. Reacció del complex **3** amb derivats de l'alcohol propargílic.

Les dades analítiques i espectroscòpiques són coherents amb la formació dels complexos **4** i **5**. Especialment els espectres d'IR que indiquen la presència del lligand al·lenilidè amb una banda d'absorció ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) intensa, en el rang $1936\text{-}1923\text{ cm}^{-1}$.^{179, 200, 279, 280} La presència del lligand al·lenilidè fa que la simetria dels complexos **4** i **5** disminueixi degut a la pèrdua de l'eix C_2 que conté el complex **3**, fet que es reflecteix en un desdoblament dels senyals d'RMN. Així, els espectres de ^1H -RMN presenten les quatre parelles de protons diastereotòpics de les cadenes etilèniques, com a vuit multiplets. Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN presenten els senyals a camps febles, característics del C de l'al·lenilidè unit directament al metall i a camps una mica superiors els C i C. Els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN d'aquests complexos presenten dos doblets corresponents als dos àtoms de fòsfor no equivalents dels lligands **1**.

Per tal d'aprofundir en l'estudi d'aquesta família de complexos, s'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de Raigs X del complex $[\text{RuCl}(\mathbf{1})_2(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)] [\text{BPh}_4]$ (**5**). La cel·la unitat consisteix en dos parells iònics independents, els cations dels quals corresponen a dos isòmers diferents (**A** i **B**). Ambdós cations presenten una geometria octaèdrica distorsionada, amb els angles al voltant del Ru(II) en el rang $81.2\text{-}98.9^\circ$ i $164.6\text{-}179.0^\circ$ per al catió **A** i $83.1\text{-}97.5^\circ$ i $165.3\text{-}173.4^\circ$ per al catió **B**. La disposició dels àtoms al voltant del ruteni és la mateixa que presenta el complex **3** però amb el lligand al·lenilidè en lloc d'un dels àtoms de clor, en posició *trans* respecte l'altre àtom de clor [$\text{C}15\text{-Ru}1\text{-Cl}1$ $178.97(18)^\circ$ (**A**) i $173.40(19)^\circ$ (**B**)]. Per cada un dels isòmers, la cadena etilènica d'un dels lligands **1** està situada per sobre del pla P-Ru-N en direcció al lligand al·lenilidè, mentre que la cadena etilènica de l'altra molècula de lligand **1** es troba per sota d'aquest pla en direcció a l'àtom de clor. La principal diferència entre els dos isòmers és la orientació d'aquestes cadenes etilèniques.

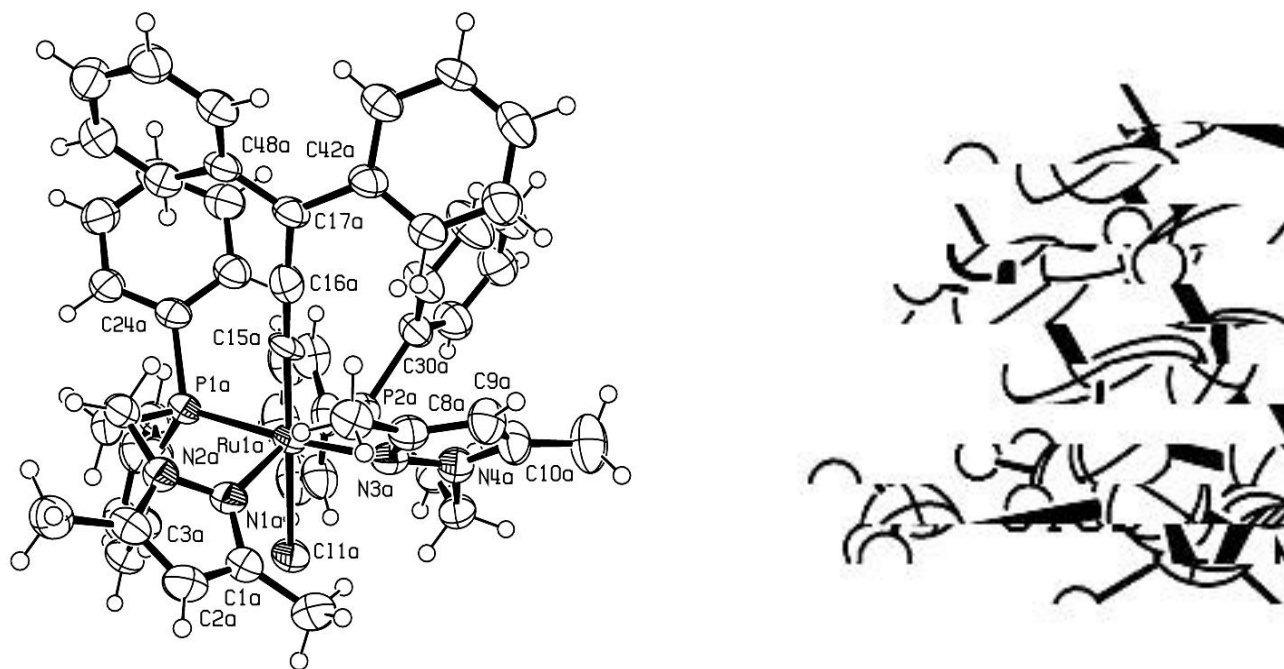


Figura II.4.c. Estructura cristal·lina de la part catiònica dels dos isòmers del complex 5.

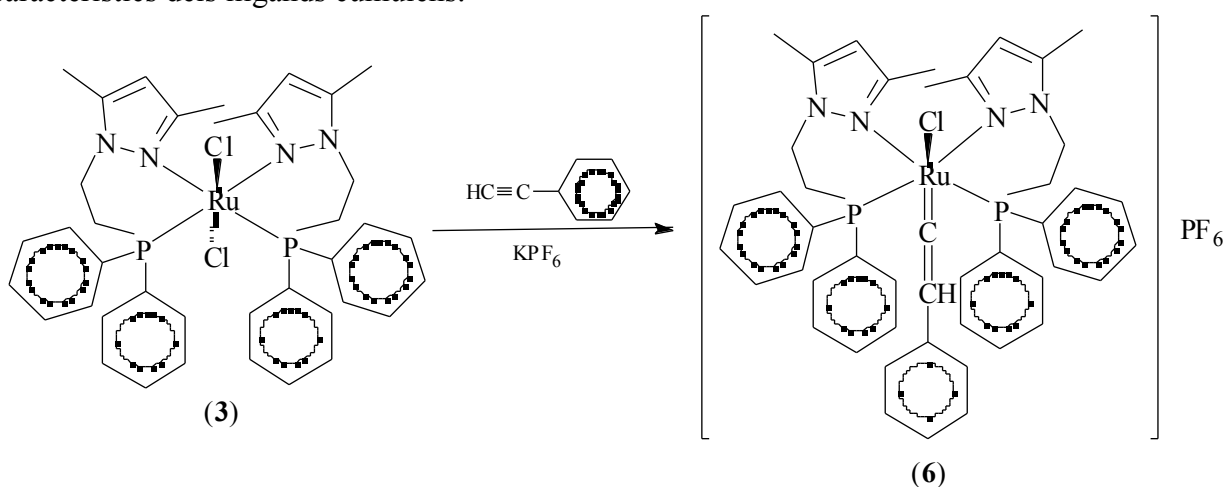
Si s'observen els isòmers tal i com estan orientats en la Figura II.4.c., on els lligands **1** del pla equatorial tenen els anells pirazole en les posicions del davant i on l'al·lenilidè està situat en la posició axial superior, es pot veure com en l'isòmer **A** la cadena etilènica del lligand **1** de la dreta està situada per sota del pla P-Ru-N i la del lligand **1** de l'esquerra està situada per sobre d'aquest pla; mentre que en l'isòmer **B** la situació de les cadenes etilèniques respecte el pla P-Ru-N és la contrària. De manera que els dos cations són enantiòmers, ja que cada un d'ells és la imatge especular de l'altre.

Tal com passa en el complex **3** per minimitzar l'impediment estèric, cada un dels isòmers del complex **5** presenta dos angles P-Ru-Cl i N-Ru-Cl en posició *trans* més grans de 90° i els altres dos angles P-Ru-Cl i N-Ru-Cl més petits de 90° . De la mateixa manera, l'angle P-Ru-P es fa més gran de 90° en detriment de l'angle N-Ru-N que es tanca. Cada isòmer presenta un dels angles quelat més gran que l'altre. El lligand al·lenilidè es coordina al metall de manera gairebé lineal amb distàncies d'enllaç comparables a les d'altres complexos descrits a la bibliografia.^{209, 279-281}

Contrastant amb els resultats en estat sòlid, les dades d'RMN no indiquen la presència de dos isòmers en solució, ja que els enantiòmers **A** i **B** presenten uns espectres idèntics. El desdoblament de senyals que mostren els espectres dels complexos **4** i **5**, correspon a les dues molècules de lligand **1** no equivalents. Per tal de comprovar el comportament fluxional dels dos isòmers en solució, s'ha enregistrat un espectre NOESY del complex **4**. Aquest espectre bidimensional mostra dos tipus de pics creuats: els positius, que indiquen l'intercanvi químic entre els diferents protons de la molècula, i els negatius, que mostren l'efecte NOE. En l'espectre NOESY del complex **4**, els senyals més rellevants són els d'intercanvi químic, ja que demostren que els protons de les dues molècules de lligand **1** s'intercanvien en solució donant lloc a un equilibri entre els dos isòmers. Per aclarir aquest comportament s'ha portat a terme un estudi de l'espectre de ^1H -RMN a diferents temperatures (293-320 K), però el fet de no observar cap canvi significatiu en el rang de temperatures utilitzat, sembla indicar que la barrera d'energia d'aquest equilibri és massa

alta perquè les dues molècules de lligand arribin a ser equivalents però prou baixa perquè es doni l'intercanvi químic.

La reacció de fenilacetilè amb el complex $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1})_2]$ (**3**) en diclorometà en presència de KPF_6 , dona lloc al complex $[\text{RuCl}(\mathbf{1})_2(\text{C}=\text{CHPh})][\text{PF}_6]$ (**6**). Aquest nou complex amb lligand vinilidè s'ha caracteritzat amb les tècniques d'anàlisi elemental i amb les espectroscòpies d'IR i de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ i $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN, obtenint en tots els casos resultats coherents amb la formació del complex. L'espectre d'IR presenta una banda (C=C) intensa a 1623 cm^{-1} característica del lligand vinilidè. Com passa amb els complexos **4** i **5**, els espectres d'RMN del complex **6** presenten un desdoblament dels senyals corresponent a les dues molècules de lligand **1** no equivalents. El protó C=CHPh del lligand vinilidè es presenta en forma de triplet a l'espectre de ^1H -RMN. L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN d'aquest complex presenta els senyals a desplaçaments químics elevats característics dels lligands cumulens.^{153, 174, 279, 282}



Esquema II.4.e. Reacció del complex **3** amb fenilacetilè.