

**Estudi i aplicacions de  
fosfines ambifiliques en  
catàlisi i radiofarmàcia**

**Tesi Doctoral  
Antoni Solsona Palau  
Desembre 2001**



**Universitat Autònoma de Barcelona**

# Estudi i aplicacions de fosfines ambifíliques en catàlisi i radiofarmàcia

Toni Solsona Palau  
Desembre 2001



Universitat Autònoma de Barcelona

**JOAN SUADES I ORTUÑO**, Professor Titular de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICO

que els estudis recollits en aquesta memòria, sota el títol "**Estudi i aplicacions de fosfines ambifiliques en catàlisi i radiofarmàcia**", han estat realitzats sota la meva direcció per n'**Antoni Solsona Palau**, Llicenciat en Ciències (Química), i que constitueixen la seva Tesi per optar al grau de Doctor per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I perquè així consti i tingui els efectes oportuns, signo el present certificat.

Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), 11 de desembre de 2001.

Dr. Joan Suades i Ortuño

## Agraïments

“Un camí, quina cosa més curta de dir, quina cosa més llarga de seguir...”

Poema de Nadal  
Josep M<sup>a</sup> de Sagarra

Aquest camí no hagués començat ni hagués acabat sense la inestimable ajuda d'en Joan Suades, un guia constant i infatigable. En general, el bon temps va marcar els nostres passos, però quan la boira ens impedia continuar, vam trobar sempre algú disposat a acompanyar-nos. Hem tingut la sort de coincidir amb en Carlos Piera, en René Mathieu, la Carmen López i en Francesc Comelles, cada un dels quals es coneixien a la perfecció tots els racons d'alguna part del nostre camí. Sense ells, certament, hauríem pres la ruta equivocada.

Però també hi ha hagut molta altra gent, institucions, professors, companys, amics, família, que amb més o menys implicació han fet que aquest camí fos més planer, més afable, més alegre. En especial voldria agrair-li a l'Esther la seva ajuda constant, el seu somriure, el seu amor, tant en aquest camí com en el camí de la vida.

Gràcies a tots.

A l'Esther  
i als meus pares

# ÍNDIX

<b>I. INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>1</b>
<b>II. OBJECTIUS</b> .....	<b>5</b>
<b>III. LLIGANDS</b> .....	<b>9</b>
1. INTRODUCCIÓ .....	9
1.1 El fòsfor i les fosfines .....	9
1.2 Antecedents bibliogràfics de fosfines funcionalitzades relacionades amb aquest treball: hemilàbils, hidrosolubles, amb propietats de transferència de fase i ambifíliques .....	12
1.2.1 Fosfines hemilàbils .....	12
1.2.2 Fosfines hidrosolubles .....	14
1.2.2.1 Fosfines sulfonades .....	14
1.2.2.2 Altres exemples de fosfines hidrosolubles .....	17
1.2.3 Fosfines amb propietats de transferència de fase .....	18
1.2.4 Fosfines ambifíliques .....	19
1.2.4.1 Antecedents bibliogràfics de fosfines ambifíliques .....	20
2. FOSFINES AMBIFÍLIQUES SINTETITZADES PRÈVIAMENT EN EL NOSTRE GRUP DE RECERCA A LA UAB .....	26
3. SÍNTESI DEL LLIGAND 10b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	30
3.1 Síntesi de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{1.5}-\text{Cl}$ .....	31
3.2 Síntesi de la HPPH <sub>2</sub> .....	32
3.3 Síntesi de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ .....	32
3.4 Síntesi del lligand 10b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	34
4. SÍNTESI DEL LLIGAND 11b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	37
4.1 Síntesi del $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ .....	37
4.2 Síntesi del (difenilfosfino)etansulfonat de sodi .....	38
4.3 Síntesi del lligand 11b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	39
5. SÍNTESI DEL LLIGAND 18: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	42
5.1 Síntesi de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .....	42
5.2 Síntesi del lligand 18: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	44
6. INTENTS DE SÍNTESI DE LLIGANDS A PARTIR DE LA TPPMS .....	46
6.1 Síntesi de la TPPMS .....	47
6.2 Reacció TPPMS amb $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ .....	48
6.3 Estudi de la reducció de la TPPMS .....	49
6.3.1 Reducció amb $\text{NH}_3/\text{Na}$ .....	49
7. PART EXPERIMENTAL .....	51
7.1 Síntesi de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{1.5}-\text{Cl}$ .....	51
7.2 Síntesi de la HPPH <sub>2</sub> .....	52
7.3 Síntesi del lligand 1: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ .....	54
7.4 Síntesi del lligand 10b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	56
7.5 Síntesi de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ .....	60
7.6 Síntesi de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	61
7.7 Síntesi del lligand 11b: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	64
7.8 Síntesi de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .....	68
7.9 Síntesi del lligand 18: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ .....	70
7.10 Síntesi de <i>p</i> -Cl-Ph-SO <sub>3</sub> Li .....	74
7.11 Síntesi de $\text{Ph}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K})$ .....	75
7.12 Reacció TPPMS amb $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ .....	76
7.13 Reducció de la TPPMS .....	77

<b>IV. HIDROFORMILACIÓ AMB COMPLEXOS DE RODI .....</b>	<b>79</b>
1. INTRODUCCIÓ .....	79
1.1 Catàlisi homogènia.....	79
1.2 Hidroformilació homogènia .....	83
1.3 Hidroformilació en sistemes bifàsics .....	85
1.4 Hidroformilació d'olefines de cadena llarga en sistemes bifàsics .....	86
1.5 Catalitzadors de rodi en reaccions d'hidroformilació.....	90
2. HIDROFORMILACIÓ D'1-OCTÉ EN UN SISTEMA BIFÀSIC AMB DIFERENTS LLIGANDS	
SULFONATS .....	93
2.1 Resultats de la hidroformilació amb els lligands 10-15 .....	95
2.2 Resultats de la hidroformilació amb els lligands 16 i 17 .....	97
2.3 Resultats de la hidroformilació amb el lligand 18.....	98
2.4 Conclusions dels experiments d'hidroformilació .....	100
3. ESTUDIS DE COMPLEXACIÓ AMB RODI .....	101
3.1 Estudis de complexació amb $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .....	101
3.1.1 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina 1 .....	102
3.1.2 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina 2 .....	106
3.2 Estudis de complexació amb $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ .....	109
4. PART EXPERIMENTAL .....	115
4.1 EXPERIMENTS CATALÍTICS D'HIDROFORMILACIÓ .....	115
4.1.1 Síntesi del precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ .....	115
4.1.2 Experiments d'hidroformilació d'1-octè .....	118
4.1.3 Determinació de la conversió i la selectivitat .....	121
4.2 ESTUDIS DE COMPLEXACIÓ .....	123
4.2.1 Síntesi del complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .....	123
4.2.2 Reaccions del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb diferents lligands .....	125
4.2.2.1 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina 1 .....	125
4.2.2.2 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina 1 .....	126
4.2.2.3 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 1 mol de fosfina 1 .....	128
4.2.2.4 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina 2 .....	129
4.2.2.5 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina 2 .....	132
4.2.3 Reaccions del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb diferents lligands sota pressió d'una mescla de gasos 1:1 de $\text{CO}:\text{H}_2$ .....	133
4.2.3.1 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 3 mol de fosfina 1 .....	134
4.2.3.2 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 2 mol de fosfina 1 .....	136
4.2.3.3 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 3 mol de fosfina 2 .....	137
4.2.3.4 Reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 2 mol de fosfina 2 .....	140
4.2.3.5 Espectres IR realitzats en la reacció del $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb els lligands fosfina .....	141
<b>V. COMPLEXOS DE PAL·LADI.....</b>	<b>143</b>
1. INTRODUCCIÓ .....	143
2. SÍNTESI DE COMPLEXOS DE PAL·LADI .....	151
2.1 Síntesi del precursor $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ .....	151
2.2 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(11b)_2]$ .....	151
2.2.1 Estabilitat del complex $[\text{PdCl}_2(11b)_2]$ en solució aquosa .....	152
2.3 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2]$ .....	153
2.4 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(18)]$ .....	157
2.5 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2]$ .....	159
2.6 Conclusions .....	160

<b>3. PART EXPERIMENTAL</b> .....	<b>161</b>
<u>3.1 Síntesi del complex [PdCl<sub>2</sub>(COD)]</u> .....	161
<u>3.2 Síntesi del complex [PdCl<sub>2</sub>(11b)<sub>2</sub>]</u> .....	161
<u>3.3 Síntesi del complex [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>]</u> .....	163
<u>3.4 Síntesi de complexos amb la difosfina 18</u> .....	166
<u>3.4.1 Reacció amb [PdCl<sub>2</sub>(COD)]</u> .....	166
<u>3.4.2 Reacció amb PdCl<sub>2</sub> en medi àcid</u> .....	168
<u>3.5 Síntesi del complex [PdCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>2</sub>]</u> .....	169
<b>VI. ESTUDIS D'AGREGACIÓ</b> .....	<b>171</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	171
<u>1.1 Classificació dels tensioactius</u> .....	171
<u>1.2 Efectes dels tensioactius en solució</u> .....	172
<b>2. MESURES DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL</b> .....	177
<u>2.1 Mesures del lligand 10b</u> .....	179
<u>2.2 Mesures del lligand 11b i el complex [PdCl<sub>2</sub>(11b)<sub>2</sub>]</u> .....	179
<u>2.3 Mesures del lligand 18</u> .....	181
<u>2.4 Conclusions</u> .....	181
<u>2.5 Part experimental</u> .....	182
<u>2.5.1 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 10b</u> .....	183
<u>2.5.2 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 11b</u> .....	184
<u>2.5.3 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del complex [PdCl<sub>2</sub>(11b)<sub>2</sub>]</u> ....	185
<u>2.5.4 Mesures de la tensió superficial de solucions aquoses del lligand 18</u> .....	186
<b>3. ESTUDIS MITJANÇANT MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA</b> .....	187
<u>3.1 Descripció de l'aparell</u> .....	190
<u>3.2 Preparació de la mostra</u> .....	191
<u>3.3 Resultats</u> .....	194
<u>3.3.1 Tinció</u> .....	195
<u>3.3.2 Criofractura</u> .....	196
<u>3.4 Conclusions</u> .....	208
<b>VII. RADIOCOMPOSTOS I COMPLEXOS DE RENI</b> .....	<b>209</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	209
<u>1.1 Preparació i exemples de radiofàrmacs de tecneci</u> .....	214
<u>1.2 Tecneci(V)</u> .....	218
<u>1.3 Complexos de tecneci amb lligands fosfina</u> .....	220
<u>1.4 El reni com a model</u> .....	221
<b>2. RADIOCOMPOSTOS DE TECNECI-99m</b> .....	222
<u>2.1 Estudis amb els lligands 10, 11 i 12</u> .....	223
<u>2.1.1 Estudis cromatogràfics</u> .....	223
<u>2.1.1.1 Resultats</u> .....	224
<u>2.1.1.2 Discussió dels resultats</u> .....	231
<u>2.1.2 Estudis de marcatge de leucòcits</u> .....	235
<u>2.2 Estudis amb els lligands 2, 3, 4, i 8</u> .....	237
<u>2.2.1 Estudis cromatogràfics</u> .....	237
<u>2.2.1.1 Resultats</u> .....	238
<u>2.2.1.2 Discussió de resultats</u> .....	242
<u>2.2.2 Estudis de marcatge de leucòcits</u> .....	243
<u>2.3 Estudis amb el lligand difosfina 18</u> .....	245
<u>2.3.1 Estudis cromatogràfics</u> .....	245
<u>2.3.2 Estudi de marcatge de leucòcits</u> .....	247
<u>2.3.3 Estudi del radiocompost amb el lligand 18 en una rata</u> .....	248
<u>2.3.3.1 Resultats</u> .....	249



<b>3. COMPLEXOS DE RENI</b> .....	252
3.1 Síntesi de $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	256
3.2 Síntesi de complexos de reni amb lligands fosfina .....	257
3.3 Reaccions del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb fosfines .....	258
3.3.1 Estudis previs a partir del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	258
3.3.2 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand 11 .....	260
3.3.3 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand 16 .....	261
3.3.4 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand 18 .....	262
3.4 Reaccions del $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ amb fosfines .....	265
3.5 Reaccions del $\text{KReO}_4$ amb fosfines .....	266
<b>4. CONCLUSIONS</b> .....	267
<b>5. PART EXPERIMENTAL</b> .....	268
5.1 Estudis de radiocompostos de tecneci .....	268
5.1.1 Preparació de vials .....	268
5.1.2 Formació dels radiocompostos de tecneci .....	269
5.1.3 Marcatge de leucòcits .....	270
5.1.4 Estudis "in vivo" en rates de laboratori .....	270
5.2 Síntesi de compostos de reni .....	272
5.2.1 Síntesi de $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$ .....	272
5.2.2 Síntesi de $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	274
5.2.3 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand 11 .....	276
5.2.4 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand 16 .....	278
5.2.5 Reacció del $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amb el lligand difosfina 18.....	279
5.2.6 Reacció del $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ amb el lligand difosfina 18.....	281
<b>TÈCNiques EXPERIMENTALS I APARELLS UTILITZATS</b> .....	<b>285</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>287</b>

## ABREVIATURES

Me	metil	dppets	bis(difenilfosfino)età sulfonat
Et	etil	dppp	bis(difenilfosfino)propà
Pr	propil	dmpe	bis(dimetilfosfino)età
Bu	butil	TPPMS	trifenilfosfinamonosulfonada
Ph	fenil	TPPDS	trifenilfosfinadisulfonada
Ar	Aril	TPPTS	trifenilfosfinatrisulfonada
py	piridina	RMN	ressonància magnètica nuclear
acac	ió acetilacetonat	IR	infraroig
COD	1,5-ciclooctadiè	UV	ultraviolat
THF	tetrahidrofurà	HPLC	cromatografia líquida d'alta resolució
dppm	bis(difenilfosfino)età	cmc	concentració micel·lar crítica
dppe	bis(difenilfosfino)età		

- <sup>1</sup> G.W. Parshall, S.D. Iltel, "Homogeneous Catalysis", 2nd edition (1992), John Wiley & Sons.
- <sup>2</sup> C.B. Dartt, M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 2887.
- <sup>3</sup> I.T. Horváth, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 1.
- <sup>4</sup> T.G. Southern, *Polyhedron*, **8** (1989) 407.
- <sup>5</sup> J.R. Dilworth, S.J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 43.
- <sup>6</sup> E. Valls, "Síntesi de fosfines ambifiliques, estudi de la seva capacitat complexant i avaluació de la seva possible aplicació en catàlisi", (1996), Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona.
- <sup>7</sup> J.A. Babor, J.I. Ibarz, "Química General Moderna", (1968), Editorial Marín, S.A.
- <sup>8</sup> N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 1st ed. Pergamon Press, (1984).
- <sup>9</sup> P. Thenard, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **25** (1847) 892.
- <sup>10</sup> A. Michaelis, H.V. Soden, *Annalen*, **229** (1885) 295.
- <sup>11</sup> L.H. Pignolet, "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes", (1983), Plenum Press.
- <sup>12</sup> F.A. Cotton, B. Hong, *Prog. Inorg. Chem.*, **40** (1992) 179.
- <sup>13</sup> B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman, O.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5946.
- <sup>14</sup> R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 345.
- <sup>15</sup> B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", (1998), Wiley-VCH: Weinheim.
- <sup>16</sup> J. Podlahová, B. Kratochvíl, V. Langer, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2160.
- <sup>17</sup> A. Bader, E. Linder, *Coord. Chem. Rev.*, **108** (1991) 27.
- <sup>18</sup> O. Stelzer, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 3.2.1.
- <sup>19</sup> P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.*, **34** (1992) 219.
- <sup>20</sup> F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 3.
- <sup>21</sup> W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1524.
- <sup>22</sup> S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1958) 264.
- <sup>23</sup> E.G. Kuntz, Fr. Patent 2,314,910, Rhône-Poulenc Industries (1975).
- <sup>24</sup> S. Ganguly, D. Max Roundhill, *Organometallics*, **12** (1993) 4825.
- <sup>25</sup> F. Joó, A. Kathó, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 6.2.
- <sup>26</sup> M.S. Goedheijt, P. Kamer, P. van Leeuwen, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 3.2.2.
- <sup>27</sup> F.G. Mann, I.T. Millar, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4453.
- <sup>28</sup> R.T. Smith, M.C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, **62** (1982) 135.
- <sup>29</sup> H. Dibowski, F.P. Schmidtchen, *Tetrahedron*, **51** (1995) 2325.
- <sup>30</sup> E. Renaud, R.B. Russell, S. Fortier, S.J. Brown, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **419** (1991) 403.
- <sup>31</sup> P.G. Pringle, M.B. Smith, *Platinum Met. Rev.*, **34** (1990) 74.
- <sup>32</sup> T.N. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **436** (1992) 43.
- <sup>33</sup> T. Okano, M. Yamamoto, T. Noguchi, H. Konishi, J. Kiji, *Chem. Lett.*, (1982) 977.
- <sup>34</sup> T. Okano, M. Iwahara, H. Konishi, J. Kiji, *J. Organomet. Chem.*, **346** (1988) 267.
- <sup>35</sup> G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 3.2.4.
- <sup>36</sup> A.F. Borowski, D.J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chem.*, **2** (1978) 137.
- <sup>37</sup> R.G. Nuzzo, D. Feitler, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3683.
- <sup>38</sup> E.A. Karakhanov, Y.S. Kardasheva, A.L. Maksimov, V.V. Predeina, E.A. Runova, A.M. Utukin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107** (1996) 235.
- <sup>39</sup> J. Manassen, Y. Dror, US Patent 4,415,500, (1983).
- <sup>40</sup> G. Oehme, E. Paetzold, A. Kinting, DD 259.194, (1988).
- <sup>41</sup> B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.*, **66** (1991) 143.
- <sup>42</sup> H. Ding, B.E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics*, **13** (1994) 3761.
- <sup>43</sup> H. Ding, B.E. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 2747.
- <sup>44</sup> H. Ding, B.E. Hanson, T.E. Glass, *Inorg. Chim. Acta*, **229** (1995) 329.
- <sup>45</sup> T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson, I. Guo, I. Tóth, *Organometallics*, **12** (1993) 164.
- <sup>46</sup> T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.*, **88** (1994) 43.
- <sup>47</sup> T. Bartik, H. Ding, B. Bartik, B.E. Hanson, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **98** (1995) 117.
- <sup>48</sup> H. Ding, B.E. Hanson, J. Bakos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 1645.
- <sup>49</sup> B.E. Hanson, H. Ding, C.W. Kohlpaintner, *Catal. Today*, **42** (1998) 421.
- <sup>50</sup> B.E. Hanson, *Coord. Chem. Rev.*, **185-186** (1999) 795.
- <sup>51</sup> D.E. Bergbreiter, L. Zhang, V.M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 9295.
- <sup>52</sup> Z. Jin, X. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 55.
- <sup>53</sup> Z. Jin, X. Zheng, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 4.6.3.
- <sup>54</sup> Y. Yan, H. Zhuo, Z. Jin, *Chem. Abstr.*, **121** (1994) 111875a.
- <sup>55</sup> A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.*, **98** (1995) 69.

- <sup>56</sup> A. Buhling, J.W. Elgersma, S. Nkrumah, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2143.
- <sup>57</sup> A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.W. Elgersma, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics*, **16** (1997) 3027.
- <sup>58</sup> D.C. Mudalige, G.L. Rempel, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 309.
- <sup>59</sup> H. Gulyás, P. Árva, J. Bakos, *Chem. Commun.*, (1997) 2385.
- <sup>60</sup> M. Karlsson, M. Johansson, C. Andersson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 4187.
- <sup>61</sup> Diferents autors, *Catal. Today*, **42** (1998).
- <sup>62</sup> E. Valls, J. Suades, B. Donadieu, R. Mathieu, *Chem. Commun.*, (1996) 771.
- <sup>63</sup> E. Valls, J. Suades, R. Mathieu, *Organometallics*, **18** (1999) 5475.
- <sup>64</sup> R.G. Nuzzo, S.L. Haynie, M.E. Wilson, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 2861.
- <sup>65</sup> J.G. Calzada, J. Hooz, *Organic Syntheses*, (1989) 634.
- <sup>66</sup> V.V.S. Reddy, J.E. Whitten, K.A. Redmill, A. Varshney, G.M. Gray, *J. Organomet. Chem.*, **372** (1989) 207.
- <sup>67</sup> W.E. Hill, D.M.A. Minahan, J.G. Taylor, C.A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1982) 327.
- <sup>68</sup> P.H.M. Budzelaar, J.A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **110** (1991) 420.
- <sup>69</sup> W. Gee, R.A. Shaw, B.C. Smith, *Inorg. Synth.*, **9** (1967) 19.
- <sup>70</sup> L.M. Green, D.W. Meek, *Polyhedron*, **9** (1990) 35.
- <sup>71</sup> a) J.A. van Doorn, N. Meijboom, J.H.G. Frijns, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **110** (1991) 441. b) J.A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **111** (1992) 170.
- <sup>72</sup> E.N. Suciú, J.R. Livingston, E.J. Mozeleski; Patent 5300617, Exxon Chemical Patents Inc. (1994).
- <sup>73</sup> H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.*, **96** (1965) 2051.
- <sup>74</sup> R.V. Parish, "NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry", Ellis Horwood, 1990.
- <sup>75</sup> B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", (1996), VCH: Weinheim.
- <sup>76</sup> A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby, "Chirality in Industry: the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds", (1992), John Wiley.
- <sup>77</sup> L.A. Oro, E. Sola, (Eds.), "Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea" (2000), CYTED.
- <sup>78</sup> M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104** (1995) 17.
- <sup>79</sup> J. Manassen, "Catalysis: progress in research", F. Bassolo, R.L. Burwell, (Eds.), (1973), Plenum Press, London, p. 177.
- <sup>80</sup> A. Lubineau, *Chemistry & Industry*, (1996) 123.
- <sup>81</sup> B. Cornils, W.A. Herrmann, R.W. Eckl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 27.
- <sup>82</sup> J.C. Bayón, "Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea", L.A. Oro, E. Sola, (Eds.), (2000), CYTED, capítol 6.
- <sup>83</sup> B. Cornils, E.G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, **502** (1995) 177.
- <sup>84</sup> H. Bahrmann, H. Bach, C.D. Frohning, H.J. Kleiner, P. Lappe, D. Peters, D. Regnat, W.A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116** (1997) 49.
- <sup>85</sup> O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today*, **42** (1998) 373.
- <sup>86</sup> H. Bahrmann, S. Bogdanovic, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 6.1.3.2.
- <sup>87</sup> F. Monteil, R. Queau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **480** (1994) 177.
- <sup>88</sup> M.S. Goedheijt, B.E. Hanson, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1650.
- <sup>89</sup> C. Masters, "Homogeneous Transition-metal Catalysis", (1981), Chapman and Hall.
- <sup>90</sup> C.P. Casey, G.T. Whiteker, M.G. Melville, L.M. Petrovich, J.A. Gavney, D.R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5535.
- <sup>91</sup> J.C. Bayón, A. Bertran, *Comunicació personal*.
- <sup>92</sup> F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3156.
- <sup>93</sup> J. Chatt, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- <sup>94</sup> R. Usón, L.A. Oro, J. Cabeza, *Inorg. Synth.*, **23** (1985) 126.
- <sup>95</sup> A.C. Jesse, M.A.M. Meester, D.J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **26** (1978) 129.
- <sup>96</sup> B.E. Hanson, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, (1998) capítol 4.3.2.
- <sup>97</sup> T. Bartik, B.B. Bunn, B. Bartik, B.E. Hanson, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 164.
- <sup>98</sup> N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, **15** (1974) 45.
- <sup>99</sup> Z. Freixa, M.M. Pereira, A.A.C.C. Pais, J.C. Bayón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 3245.
- <sup>100</sup> C. Bianchini, H.M. Lee, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics*, **19** (2000) 849.
- <sup>101</sup> J.M. Brown, A.G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1987) 1597.
- <sup>102</sup> C.F.J. Barnard, M.J.H. Russell, "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press. **5** (1987) 1099.
- <sup>103</sup> A.W. Verstuyft, J.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1501.
- <sup>104</sup> A.T. Hutton, C.P. Morley, "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press. (1987), Capítol 51.9.
- <sup>105</sup> D.A. Redfield, L.W. Cary, J.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 50.
- <sup>106</sup> S.O. Grim, R.L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta*, **4:1** (1969) 56.
- <sup>107</sup> E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 2255.

- <sup>108</sup> J.L. Wedgwood, A.P. Hunter, R.A. Kresinski, A.W.G. Platt, B.K. Stein, *Inorg. Chim. Acta*, **290** (1999) 189.
- <sup>109</sup> C.E. Housecroft, B.A.M. Shaykh, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 125.
- <sup>110</sup> W.E. Hill, C.A. McAuliffe, I.E. Niven, R.V. Parish, *Inorg. Chim. Acta*, **38** (1980) 273.
- <sup>111</sup> G. Exarchos, S.D. Robinson, J.W. Steed, *Polyhedron*, **19** (2000) 1511.
- <sup>112</sup> D.L. Oliver, G.K. Anderson, *Polyhedron*, **11** (1992) 2415.
- <sup>113</sup> C.T. Hunt, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2267.
- <sup>114</sup> D.C. Smith Jr., G.M. Gray, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 1791.
- <sup>115</sup> J. Leitch, G. Salem, D.C.R. Hockless, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4** (1995) 649.
- <sup>116</sup> E. Valls, J. Suades, R. Mathieu, J.F. Piniella, A. Alvarez-Larena, *J. Organomet. Chem.*, **626** (2001) 139.
- <sup>117</sup> M. Condom, "Síntesi de nous lligands de fòsfor hidrosolubles i asimètrics. Aplicacions en catàlisi", (2000), Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona.
- <sup>118</sup> D. Drew, J.R. Doyle, *Inorganic Syntheses*, **13** (1972) 47.
- <sup>119</sup> N.A. Al-Salem, H.D. Empsall, R. Markham, B.L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1972.
- <sup>120</sup> N.A. Al-Salem, W.S. McDonald, R. Markham, M.C. Norton, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 59.
- <sup>121</sup> H. Jiang, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, H. Chen, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142** (1999) 147.
- <sup>122</sup> F. Vögtle, "Supramolecular Chemistry. An Introduction", (1991), John Wiley & Sons.
- <sup>123</sup> Th.F. Tadros, "Surfactants", (1984), Academic Press.
- <sup>124</sup> "Los Tensioactivos y sus Aplicaciones. Módulo I: Físico-Química de los Sistemas Tensioactivos", (1989), Universitat de Barcelona.
- <sup>125</sup> J. Falbe, "Surfactants in Consumer Products", (1987), Springer-Verlag.
- <sup>126</sup> P.K. Vinson, J.R. Bellare, H.T. Davis, W.G. Miller, L.E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.*, **140** (1991) 74.
- <sup>127</sup> G. Ghirlanda, P. Scrimin, P. Tecilla, A. Toffoletti, *Langmuir*, **14** (1998) 1646.
- <sup>128</sup> I.A. Fallis, P.C. Griffiths, P.M. Griffiths, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, A.L. Winnington, *Chem. Commun.*, (1998) 665.
- <sup>129</sup> T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3860.
- <sup>130</sup> A.K. Murthy, E.W. Kaler, J.A.N. Zasadzinski, *J. Colloid Interface Sci.*, **145** (1991) 598.
- <sup>131</sup> Y. Ishikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, (1989) 1737.
- <sup>132</sup> J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Science*, **268** (1995) 1592.
- <sup>133</sup> J.H. van Esch, A.L.H. Stols, R.J.M. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1658.
- <sup>134</sup> T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 450.
- <sup>135</sup> O. López, A. de la Mata, L. Coderch, C. López-Iglesias, E. Wehrli, J.L. Parra, *FEBS Letters*, **426** (1998) 314.
- <sup>136</sup> R. Bargallo, "Nociones de Microscopia Electrónica para Biólogos", (1969), Societat Catalana de Biologia.
- <sup>137</sup> WebLab ViewerPro 3.11. Molecular Simulations Inc.
- <sup>138</sup> D.E. Reichert, J.S. Lewis, C.J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.*, **184** (1999) 3.
- <sup>139</sup> [http://www.psi.ch/www\\_lrp\\_hn/lrp.html](http://www.psi.ch/www_lrp_hn/lrp.html), Paul Scherrer Institut, Center for Radiopharmaceutical Science.
- <sup>140</sup> <http://www.semn.es/paciente.htm>, Sociedad Española de Medicina Nuclear.
- <sup>141</sup> S.S. Jurisson, J.D. Lydon, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2205.
- <sup>142</sup> G. Wilkinson, R. Gillard, J. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press. **6** (1987) 936.
- <sup>143</sup> P.J. Sullivan, J. Werre, D.R. Elmaleh, R.D. Okada, S.Y. Kapiwoda, F.P. Castronovo, K.A. McKusick, H.W. Strauss, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, **11** (1984) 3.
- <sup>144</sup> E. Deutsch, K. Libson, J-L. Vanderheyden, "Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol. 3", Cortina International, Verona, Italia, (1989) p. 13.
- <sup>145</sup> K. Hashimoto, K. Yoshihara, "Topics in Current Chemistry, 176, Technetium and Rhenium", K. Yoshihara, T. Omori, (Eds.), Springer Verlag (1996) p. 275.
- <sup>146</sup> W.A. Volkert, S. Jurisson, "Topics in Current Chemistry, 176, Technetium and Rhenium", K. Yoshihara, T. Omori, (Eds.), Springer Verlag (1996) p. 123.
- <sup>147</sup> J.D. Kelly, A.M. Forster, B. Higley, C.M. Archer, F.S. Booker, L.R. Canning, K.W. Chiu, B. Edwards, H.K. Gill, M. McPartlin, K.R. Nagle, I.A. Latham, R.D. Pickett, A.E. Storey, P.M. Webbon, *J. Nucl. Med.*, **34** (1993) 222.
- <sup>148</sup> B. Johannsen, H. Spies, "Topics in Current Chemistry, 176, Technetium and Rhenium", K. Yoshihara, T. Omori, (Eds.), Springer Verlag (1996) p. 77.
- <sup>149</sup> U. Mazzi, *Polyhedron*, **8** (1989) 1683.
- <sup>150</sup> J-L. Vanderheyden, A.R. Ketring, K. Libson, M.J. Heeg, L. Roecker, P. Motz, R. Whittle, R.C. Elder, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3184.
- <sup>151</sup> E. Deutsch, K.A. Glavan, V.J. Sodd, H. Nishiyama, D.L. Ferguson, S.J. Lukes, *J. Nucl. Med.*, **22** (1981) 897.
- <sup>152</sup> E. Deutsch, W. Bushong, K.A. Glavan, R.C. Elder, *Science*, **214** (1981) 85.
- <sup>153</sup> (a) R. Dudezak, P. Angelberger, R. Homan, K. Kletter, R. Schmoliner, H. Frischauf, *J. Nucl. Med.*, **8** (1983) 513. (b) M.C. Gerson, E.A. Deutsch, K.F. Libson, R.J. Adolph, A.R. Ketring, J-L. Vanderheyden, C.C. Williams, E.L. Saenger, *J. Nucl. Med.*, **9** (1984) 403.
- <sup>154</sup> J.D. Kelly, B. Higley, C.M. Archer, L.R. Canning, K.W. Chiu, B. Edwards, A.M. Forster, H.K. Gill, I.A. Latham, R.D. Pickett, P. Webbon, P.G. Edwards, A. Imran, D.V. Griffiths, D.C. York, P.M. Mahoney, D.J.

- Tonkinson, J.R. Dilworth, A. Lahiri, "Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol. 3", Cortina International, Verona, Italia, (1989) p. 405.
- <sup>155</sup> S.L. Brock, J.L. Mayer, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 2138.
- <sup>156</sup> A.M. Verbruggen, M.J.K. De Roo, "Radiopharmaceuticals: Chemistry and Pharmacology", capítol 10 (19??) 365.
- <sup>157</sup> L. Hansen, A. Taylor, L. Marzilli, *Metal Based Drugs*, **1** (1993) 31.
- <sup>158</sup> E. Valls, D. Martín, J. Suades, C. Piera, J. Labelled Cpd. Radiopharm., **44** (1) (2001) S666.
- <sup>159</sup> V.S. Reddy, D.E. Berning, K.V. Katti, C.L. Barnes, W.A. Volkert, A.R. Ketring, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 1753.
- <sup>160</sup> L. Chang, S. Aizawa, M.J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4920.
- <sup>161</sup> V.W. Yam, K.K. Tam, M.C. Cheng, S.M. Peng, Y. Wang, *J. Chem. Soc.*, (1992) 1717.
- <sup>162</sup> V.S. Reddy, K.V. Katti, W.A. Volkert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 4459.
- <sup>163</sup> K.A. Conner, R.A. Walton, "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press. **4** (1987) 186.
- <sup>164</sup> G. Rouschias, *Chemical Reviews*, **74** (1974) 531.
- <sup>165</sup> C. Kremer, M. Rivero, E. Kremer, L. Suescun, A.W. Mombrú, R. Mariezcurrena, S. Domínguez, A. Mederos, S. Midollini, A. Castiñeiras, *Inorg. Chim. Acta*, **294** (1999) 47.
- <sup>166</sup> a) B. Chen, M.J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 4683; b) F. Refosco, F. Tisato, G. Bandoli, C. Bolzati, A. Dolmella, A. Moresco, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 605.
- <sup>167</sup> D.E. Berning, K.V. Katti, L.J. Barbour, W.A. Volkert, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 334.
- <sup>168</sup> D.J. Rose, K.P. Maresca, P.B. Kettler, Y.D. Chang, V. Soghomomian, Q. Chen, M.J. Abrams, S.K. Larsen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3548.
- <sup>169</sup> L.S. Chang, J. Rall, F. Tisato, E. Deutsch, M.J. Heeg, *Inorg. Chim. Acta*, **205** (1993) 35.
- <sup>170</sup> S.B. Banerjee, B. Sur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** (1966) 2423.
- <sup>171</sup> A. Mahmood, K.E. Baidoo, S.Z. Lever, "Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine. Vol. 3", Cortina International, Verona, Italia, (1989) p. 119.
- <sup>172</sup> R. Alberto, "Topics in Current Chemistry, 176, Technetium and Rhenium", K. Yoshihara, T. Omori, (Eds.), Springer Verlag (1996) p. 149.

# I. INTRODUCCIÓ

---

Una de les àrees bàsiques de la Química Inorgànica és la síntesi de complexos mitjançant lligands funcionalitzats. L'estructura d'aquestes molècules es dissenya a la mida d'unes determinades aplicacions, i a més a més, en funció dels resultats obtinguts és possible redissenyar-les per optimitzar alguna o algunes de les seves característiques.

En aquesta línia, els compostos de fòsfor i molt especialment les fosfines han tingut un protagonisme especial ja que reuneixen en una mateixa molècula característiques que els fan bons lligands per a formar compostos organometàl·lics i, a més a més, els seus substituents es poden modificar fàcilment per modular les seves propietats (basicitat, impediments estèrics, interacció amb el medi, etc.). D'aquesta manera un lligand de fòsfor que mostri bons resultats en una determinada aplicació es pot anar modificant, funcionalitzant, per adaptar-lo a noves condicions de treball.

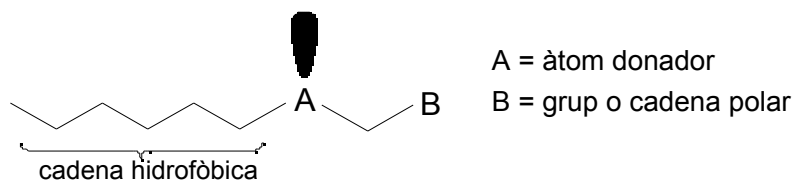
A partir dels anys 30 es va posar de manifest la importància dels compostos organometàl·lics per a la indústria química, ja que la utilització d'aquests com a catalitzadors homogenis permet accelerar i controlar la selectivitat de molts processos sintètics industrials<sup>1</sup>. Això ha fet que la recerca en aquest camp hagi experimentat un fort desenvolupament en les darreres dècades, fins al punt que avui en dia diferents catalitzadors homogenis controlen la selectivitat de processos que impliquen produccions elevades, com hidrogenacions, hidroformilacions o oxidacions d'olefines.

Molts dels estudis que es realitzen actualment en l'àrea de la catàlisi homogènia estan centrats principalment en el disseny de catalitzadors mitjançant l'ús de lligands funcionalitzats.

Un altre punt d'interès dins del camp de la catàlisi és la possibilitat de dur a terme reaccions en medi aquós. Des del punt de vista industrial, la utilització de l'aigua com a solvent en processos catalítics amb reactius hidrosolubles pot ser molt convenient ja que, a més a més de contribuir a reduir els costos econòmics, pot fer el procés més respectuós amb el medi ambient<sup>2,3</sup>.

Quan la reacció té lloc en medi orgànic, l'ús d'un catalitzador hidrosoluble permet treballar en un sistema bifàsic, en el qual el catalitzador es troba en solució aquosa, facilitant la seva recuperació en finalitzar la reacció. Un cop més, la funcionalització dels lligands utilitzats per a preparar catalitzadors juga un paper molt important, ja que així es poden introduir grups polars o iònics per a aconseguir catalitzadors hidrosolubles.

En el nostre grup de recerca es va iniciar una nova línia d'investigació l'any 1990 amb la finalitat d'introduir un nou tipus de funcionalització als lligands. La idea era crear una sèrie de nous lligands que tinguessin una part hidrofílica i una altra hidrofòbica, de tal manera que en solució es comportessin com a espècies tensioactives. L'estructura general d'aquests tipus de lligands anomenats ambifílics és la següent:



Els compostos ambifílics en solució s'agreguen i formen sistemes supramoleculars que poden tenir diferents estructures en funció del tipus de cadena hidrofòbica i hidrofílica, i d'altres factors com el dissolvent emprat, temperatura, concentració, etc. Exemples d'aquestes estructures poden ser entre d'altres, les micel·les i les vesícules.

En processos catalítics on un dels reactius és un gas (hidrogenació, etc.) o en sistemes bifàsics<sup>4</sup> amb dos líquids immiscibles, l'aplicació d'aquests lligands pot donar lloc a sistemes microheterogenis on el catalitzador se situa prop de la interfase, afavorint així un major contacte amb el substrat.

Cal destacar que l'ús de lligands ambifílics en processos de catàlisi pot permetre modular les característiques del catalitzador. La introducció de canvis en la llargada i l'estructura dels grups hidrofòbics i hidrofílics del lligand pot representar una millor adaptació als requeriments d'una determinada reacció.

Una altra àrea on els lligands funcionalitzats prenen especial rellevància és en la medicina nuclear<sup>5</sup>. La utilització de compostos radioactius (radiofàrmacs) té dues finalitats mèdiques ben diferenciades: la diagnosi i la teràpia. En l'àrea de la diagnosi, s'estudia la morfologia i el funcionament dels òrgans, mentre que en la teràpia s'utilitzen pel tractament de tumors.

En aquesta àrea, les fosfines prenen una vegada més especial interès, degut a l'ampli ventall de funcionalitzacions possibles. Fruit d'això és l'existència de diferents radiofàrmacs comercials basats en aquest tipus de lligands.



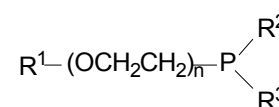


## II. OBJECTIUS

Aquest treball s'engloba dins d'una línia de recerca iniciada l'any 1990 a la Unitat de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona amb la finalitat de sintetitzar i estudiar nous lligands i complexos ambifílics.

En el primer treball<sup>6</sup> realitzat en aquesta línia, es varen sintetitzar tota una sèrie de fosfines ambifíliques, de les quals es va estudiar la seva capacitat complexant, les propietats d'agregació (tant de les fosfines com dels complexos) i el seu possible ús en processos catalítics.

Una de les característiques bàsiques d'algunes de les fosfines estudiades és que la seva composició està formada per diferents molècules on varia la llargada d'una de les seves cadenes (Figura 1, cadena polièter amb n variable).



**Figura 1**

Dels resultats obtinguts amb aquestes fosfines en va sorgir el primer objectiu del present treball, que és la síntesi de lligands d'estructura igual que els de la Figura 1, però on la seva composició estaria formada per un sol tipus de molècula (cadena polièter amb n exacte). La possibilitat d'usar altres reactius i de plantejar els processos sintètics per altres vies, ens podrien dur cap a l'obtenció d'aquestes noves fosfines. Posteriorment serien usades en processos de complexació.

La síntesi d'aquests nous lligands i nous complexos ens permetria, mitjançant mesures de tensió superficial en solució aquosa, comparar les seves propietats d'agregació amb les mostrades amb els compostos homòlegs obtinguts anteriorment en el grup de recerca. Si aquests estudis comparatius mostressin diferències significatives, seria molt interessant veure si també s'observaria un

comportament diferent en altres tipus d'estudis en medis aquosos, com per exemple en processos catalítics.

En la mateixa línia d'anàlisi de les propietats d'agregació, ens vàrem proposar iniciar estudis de la viabilitat de la tècnica de microscòpia electrònica per a la identificació d'estructures formades en solució aquosa amb les fosfines ambifílques i els seus corresponents complexos. Tot i que a la bibliografia hi ha nombrosos treballs on usen aquesta tècnica per a l'observació d'estructures supramoleculares de compostos ambifílcs, a l'inici d'aquest treball no hi havia cap cita que fes referència a l'estudi de fosfines.

Un altre tipus de lligands ambifílcs molt interessants de sintetitzar, també a efectes comparatius, serien les diarilalquilfosfines amb un grup arilsulfonat. En el primer treball comentat del nostre grup, es varen sintetitzar tota una sèrie de arildialquilfosfines que posseïen un grup alquilsulfonat que les feia especialment hidrosolubles (Figura 2, **a**). La substitució d'aquest grup per un arilsulfonat (Figura 2, **b**) faria que la fosfina fos menys bàsica i més estable en front d'un procés d'oxidació.

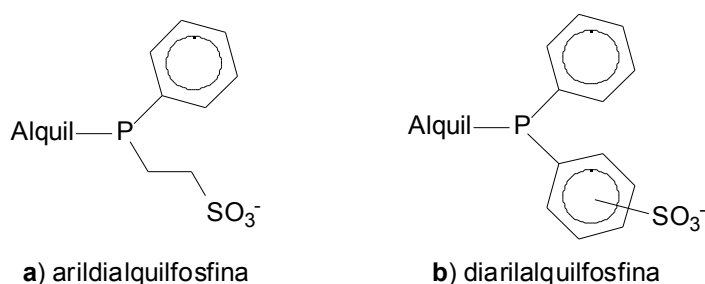


Figura 2

Una aplicació força important de les fosfines, des del punt de vista industrial, és el seu ús en processos catalítics. En aquest treball ens vàrem proposar l'avaluació de les diferents fosfines ambifílques hidrosolubles, sintetitzades en el nostre grup de recerca, en processos d'hydroformilació d'olefines superiors en sistemes bifàsics amb catalitzadors de rodi. Com s'ha comentat en la introducció, un dels avantatges d'utilitzar lligands hidrosolubles en aquests sistemes és que en acabar la reacció es pot recuperar el catalitzador per una simple separació de fases. A més a més, pensem que amb les característiques de les nostres fosfines es podria afavorir el contacte entre l'olefina i el catalitzador, el que representaria una millora de resultats en relació a les fosfines hidrosolubles convencionals.

Paral·lelament als estudis catalítics, ens vàrem plantejar l'avaluació del comportament de les nostres fosfines en la formació de complexos de rodi. Així es pretenia, entre d'altres coses, esbrinar quina era l'estructura del catalitzador que es formava a l'inici de les reaccions d'hydroformilació, quan es mesclava el

precursor de rodi i el lligand, i se sotmetia a pressió d'hidrogen i de monòxid de carboni.

Un altre dels objectius d'aquest treball es centra en l'àrea de la medicina nuclear. L'ús de lligands fosfina en radiofàrmacs comercials amb finalitats de diagnosi per tècniques d'imatge ens va fer pensar en la possibilitat d'avaluar el comportament de les nostres fosfines en aquesta àrea. Així, es va plantejar l'inici d'estudis de formació de radiocompostos de tecneci amb els nostres lligands a fi de determinar si era possible la complexació en les mateixes condicions que s'utilitzen en la preparació de radiofàrmacs. En cas afirmatiu seria molt interessant veure el comportament de cada complex en funció del diferent caràcter hidrofòbic/hidrofílic del lligand fosfina.

Com a conseqüència que la majoria de lligands de fòsfor emprats en radiofarmàcia tenien una estructura de difosfina, es va planificar la síntesi de nous lligands d'aquest tipus. L'aplicació d'una difosfina en aquesta àrea ens permetria fer comparacions amb els resultats obtinguts amb les monofosfines.

A la vegada, seria molt interessant poder realitzar estudis amb éssers vius dels possibles radiocompostos formats, tant amb les monofosfines com amb les difosfines.

El darrer objectiu, també relacionat amb el camp de la medicina nuclear, consisteix en la síntesi de complexos de reni. Les quantitats de productes emprades en els experiments amb tecneci no permeten l'ús de tècniques i mètodes químics habituals per a la caracterització dels complexos formats. S'ha comprovat experimentalment que el tecneci i el reni són químicament i físicament molt similars, i degut a això, existeixen molts treballs en els quals s'usa reni no radioactiu com a model per a la caracterització de complexos de tecneci. Aquest fet va fer que ens plantegéssim per primera vegada, en el nostre grup de recerca, la síntesi de complexos de reni.

