

V. COMPLEXOS DE PAL·LADI

1. INTRODUCCIÓ

Ja hem vist en el capítol anterior que l'estudi de la complexació de les fosfines està molt lligat a la seva avaluació com a lligands en processos catalítics. El pal·ladi ha estat juntament amb el rodi un metall molt utilitzat en aquests processos. En aquest treball però, no s'han realitzat estudis catalítics amb complexos de pal·ladi, ja que el principal objectiu a l'hora de sintetitzar aquests complexos fou el seu posterior estudi d'agregació en solució aquosa amb la finalitat d'esbrinar si aquests es comportaven com a tensioactius. El fet que el Pd(II) formi complexos estables en front de l'oxidació resulta idoni per realitzar estudis d'agregació, els quals es realitzen en solució aquosa i en presència d'aire.

Els complexos de Pd(II) amb lligands fosfina han estat àmpliament estudiats en les darreres dècades. Aquests, amb una configuració electrònica d^8 , tenen una clara preferència per la geometria plano-quadrada¹⁰², i els mètodes de síntesi més utilitzats es basen en reaccions de substitució. A la Figura 152 es mostren dos d'aquests mètodes per a l'obtenció de complexos amb estructura $[PdX_2L_2]$ (on $X=Cl, Br$ o I , i L =fosfina).

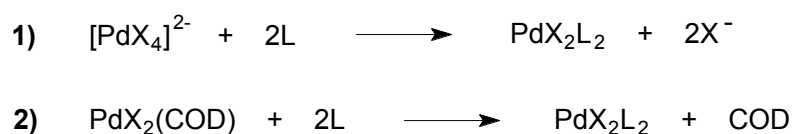


Figura 152: mètodes de síntesi de complexos $[PdX_2L_2]$

El fet que els complexos d'estequiometria $[PdX_2L_2]$ adoptin una estructura plano-quadrada fa que en el seu procés sintètic es puguin obtenir dos isòmers, el *cis* i el *trans* (Figura 153).

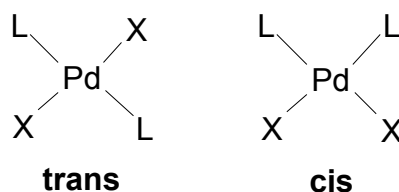


Figura 153: isòmers *cis*- i *trans*- $[PdX_2L_2]$

En la literatura es descriu que l'isòmer *cis* és termodinàmicament més estable que el *trans* i que en dissolució existeix un equilibri entre els dos isòmers¹⁰³. La quantitat obtinguda de cada isòmer és funció de la basicitat i dels requeriments estèrics del lligand, així com de la polaritat del dissolvent. La quantitat d'isòmer *trans* disminueix com més bàsic és el lligand i més polar és el dissolvent¹⁰⁴. Quan els grups orgànics units a l'àtom de fòsfor són voluminosos, es tendeix a la formació de l'isòmer *trans*. El mecanisme per passar d'un isòmer a l'altre es postula com a associatiu, mitjançant la coordinació d'una molècula de solvent (Figura 154). En estat sòlid però, s'obté moltes vegades només un dels isòmers, el qual quan es dissol isomeritza espontàniament per donar un equilibri entre els dos isòmers¹⁰⁵.

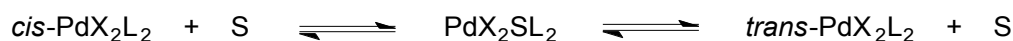


Figura 154: mecanisme associatiu d'equilibri entre els isòmers *cis*- i *trans*- $[PdL_2X_2]$ (S = molècula de solvent o molècula de lligand)

A continuació es presenten un conjunt de dades bibliogràfiques referents a estudis de complexos de pal·ladi d'estequiometria $[PdX_2L_2]$ amb lligands fosfina que seran útils per a la interpretació dels nostres resultats.

En primer lloc cal destacar el treball realitzat per Grim¹⁰⁶ l'any 1969, en el qual es va fer un extens estudi de complexos de pal·ladi amb fosfines terciàries mitjançant ³¹P-RMN. A la Taula 16 es mostren els desplaçaments químics dels espectres d'alguns dels complexos obtinguts amb lligands diarilalquilfosfines i arildialquilfosfines. Cal destacar la diferència en les posicions dels senyals en els espectres en funció de la isomeria *cis/trans* dels complexos. En aquest mateix treball també es varen caracteritzar complexos dinuclears de pal·ladi amb ponts clorur, amb uns valors de desplaçament químic en els espectres de ³¹P{¹H}-RMN situats generalment entre 30 i 50 ppm.

LLIGAND (L)	$\delta^{31}\text{P}(\text{L})$	$\delta^{31}\text{P}(\text{cis-PdCl}_2\text{L}_2)$	$\delta^{31}\text{P}(\text{trans-PdCl}_2\text{L}_2)$
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-17.6	27.4	16.3
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-17.1	27.1	16.3
$\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	-17.1	25.4	16.1
$\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	-26.2	19.8	10.9

Taula 16: dades del desplaçament químic¹⁰⁶ dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (en ppm) per complexos PdCl_2L_2

Un altre treball que cal destacar és el realitzat per Lindner¹⁰⁷ l'any 1991, on s'estudia la formació de complexos del tipus $[\text{PdX}_2\text{L}_2]$ amb lligands èter-fosfina (cal recordar que molts dels lligands emprats en aquest treball són del tipus èter-fosfina). Aquests lligands, com ja s'ha comentat en l'apartat 1.2.1 del capítol III, a part de coordinar-se per l'àtom de fòsfor, tenen la possibilitat de fer-ho també mitjançant l'àtom d'oxigen. Tot i així, la bibliografia mostra que els lligands èter-fosfina coordinen essencialment de forma monodentada^{66,107} per l'àtom de fòsfor en la formació de complexos de pal·ladi que representem de la següent manera: $[\text{PdX}_2(\text{P O})_2]$.

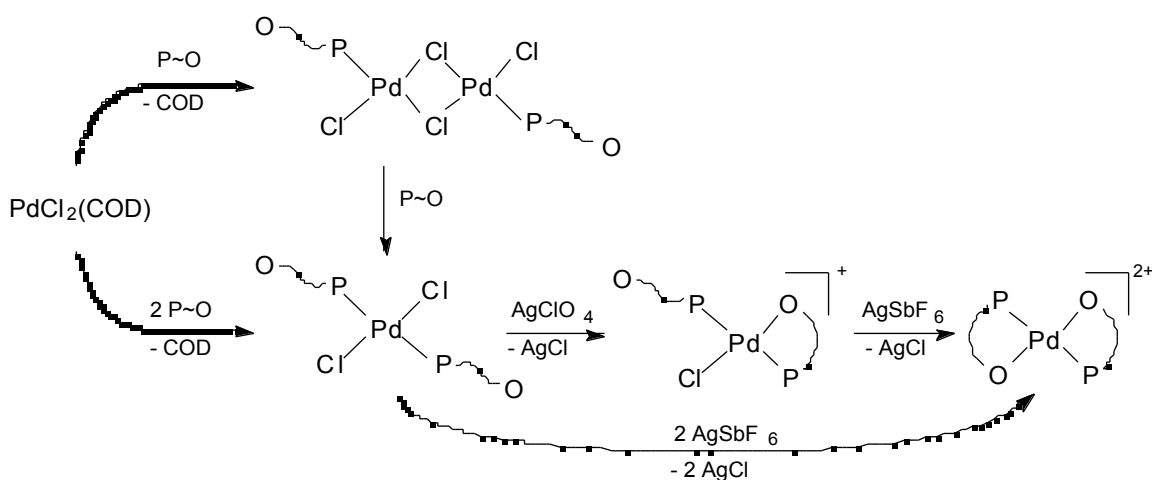


Figura 155: estudi de coordinació de lligands èter-fosfina realitzat per Lindner

A la Figura 155 hi ha una representació esquemàtica del treball de Lindner¹⁰⁷ on es pot observar que quan es realitza la reacció amb una relació estequiomètrica 1:1 tampoc s'aconsegueix que el lligand coordini mitjançant l'àtom d'oxigen, ja que adopta una estructura dinuclear amb el lligand monocoordinat. L'única manera que aconseguen coordinar d'una forma bidentada els lligands èter-fosfina és mitjançant la creació d'una vacant de coordinació. Així s'aïllen els complexos amb un o dos lligands èter-fosfina coordinats de forma bidentada, que representem respectivament de la següent manera: $[\text{PdX}(\text{P O})(\text{P O})]$ i $[\text{Pd}(\text{P O})_2]$.

Un dels lligands utilitzat per Lindner en les reaccions de la Figura 155 fou la fosfina $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, que dóna un senyal a -21.8 ppm en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Els diferents desplaçaments químics en els espectres pels complexos de pal·ladi obtinguts amb la fosfina anterior són els següents: per l'espècie dimèrica amb ponts clorur $^{31}\text{P}=27.5$ ppm, pel complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{P O})_2]$ $^{31}\text{P}=11.3$ ppm (no varen obtenir complex *cis*), per l'espècie $[\text{PdCl}(\text{P O})(\text{P O})]$ $^{31}\text{P}=38.0$ i 53.4 ppm, i per l'espècie $[\text{Pd}(\text{P O})_2]$ $^{31}\text{P}=54.3$ ppm.

En un treball paral·lel a l'anterior realitzat per Reddy⁶⁶, es sintetitzà un complex de pal·ladi amb un lligand molt similar a l'utilitzat per Lindner, la fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ ($^{31}\text{P}=-21.8$ ppm). En aquest cas varen obtenir els dos isòmers, el *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{P O})_2]$ ($^{31}\text{P}=24.8$ ppm) i el *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{P O})_2]$ ($^{31}\text{P}=12.4$ ppm).

Tot i que hi ha força referències bibliogràfiques de complexos de Pd(II) amb fosfines terciàries, és relativament reduït el nombre de treballs realitzats amb fosfines hidrosolubles. En un treball força interessant, realitzat per Hanson⁴⁵, es comparen els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de fosfines sulfonades amb unes de no sulfonades amb estructura semblant. Com es pot veure a la Taula 17 la presència del grup sulfonat fa variar molt lleugerament el valor del desplaçament químic de l'espectre en comparació amb el lligand no sulfonat.

<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$	13,3	<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{Na})_3\}_2]$	15,0
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$	11,8	<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{Na})_3\}_2]$	12,7
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$	10,9	<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2\{\text{P}((\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{Na})_3\}_2]$	11,2

Taula 17: dades del desplaçament químic dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (en ppm) per complexos $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ amb fosfines sulfonades i no sulfonades⁴⁵.

En el mateix treball s'adverteix de la major sensibilitat de la TPPTS respecte a la trifenilfosfina enfront a l'oxidació.

També cal destacar un estudi recent de complexos de pal·ladi i platí amb fosfines alquilsulfonades realitzat per Wedgwood¹⁰⁸ l'any 1999, en el qual es dedica especial atenció al diferent comportament dels lligands en funció del pH del medi de reacció. Tot i que l'estudi està centrat fonamentalment en el metall platí, se sintetitzen uns complexos de pal·ladi amb les fosfines $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$ ($n=2, 3$ i 4). En els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels complexos obtenen un únic senyal entre 28 i 30 ppm que assignen al complex $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, sense fer cap comentari respecte l'isòmer del qual es pugui tractar. En el mateix treball es postula per primera vegada la possibilitat que tenen les fosfines alquilsulfonades de coordinar pel grup

sulfonat amb el platí, en base als valors obtinguts de les constants d'acoblament $J_{\text{Pt-P}}$.

Pel que fa referència als estudis de complexos de Pd(II) amb lligands de tipus difosfina, en la bibliografia se n'ha trobat una gran varietat, d'entre els quals destacaríem els diferents compostos amb estructura $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]$.

Aquests complexos amb $n=1-4$ són descrits¹⁰⁹ amb estructura *cis*-mononuclear (Figura 156, a), mentre que els compostos amb $n>4$ solen estar formats, en solució, per barreges de compostos mono i polinuclears¹¹⁰. Concretament, el complex amb $n=6$ va poder ser aïllat en forma cristal·lina i resolt per difracció de raigs X donant una estructura de tipus *trans*-dinuclear (Figura 156, b), on el lligand fa de pont entre els dos nuclis metàl·lics.

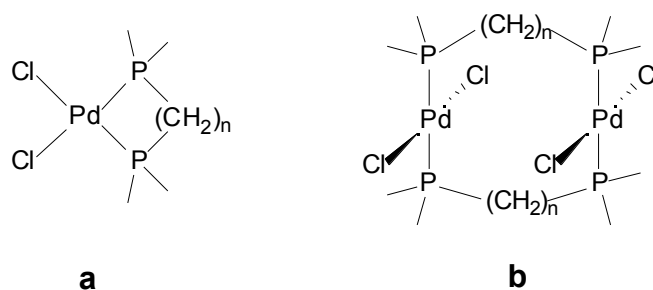


Figura 156: diclorocomplexos de Pd(II) amb lligands difosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$

Els mètodes sintètics usats amb els lligands difosfina solen ser similars als descrits per a la síntesi de complexos de pal·ladi amb monofosfines. A la Taula 18 es mostren algunes dades espectroscòpiques^{111,112} que ens seran útils per a la interpretació dels resultats obtinguts en aquest treball.

LLIGAND (L)	$\delta^{31\text{P}}(\text{L})$	$\delta^{31\text{P}}(\text{cis-PdCl}_2\text{L})$
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm)	-21.5	-53.7
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (dppe)	-12.0	64.0
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (dppp)	-14.0	11.8

Taula 18: dades del desplaçament químic dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (en ppm) per complexos $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ on L és un lligand difosfina

Són força interessants les diferències observades en els desplaçaments químic dels complexos de la taula anterior, que es justifiquen en funció de la mida de l'anell que es forma entre el lligand quelant i el metall¹¹¹.

Cal destacar el fet que es pogués sintetitzar el complex quelat amb la difosfina dppm ($n=1$), ja que es forma un anell de 4 membres molt tensionat. Tot i així, es

va trobar¹⁰⁴ que aquest lligand també podia actuar de pont formant per exemple el complex *trans*-dinuclear $[\text{Pd}(\mu\text{-dppm})\text{Cl}_2]_2$ amb un valor $(^{31}\text{P})=8.5 \text{ ppm}^{113}$.

Un altre estudi força interessant és el realitzat per Smith¹¹⁴, en el qual obtenen en solució una mescla de diclorocomplexos de Pd(II) amb un lligand polièter difosfina. Aquesta mescla de complexos va ser resolta com un equilibri de polimerització-isomerització tal com mostra la Figura 157, on cada compost va ser identificat mitjançant $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

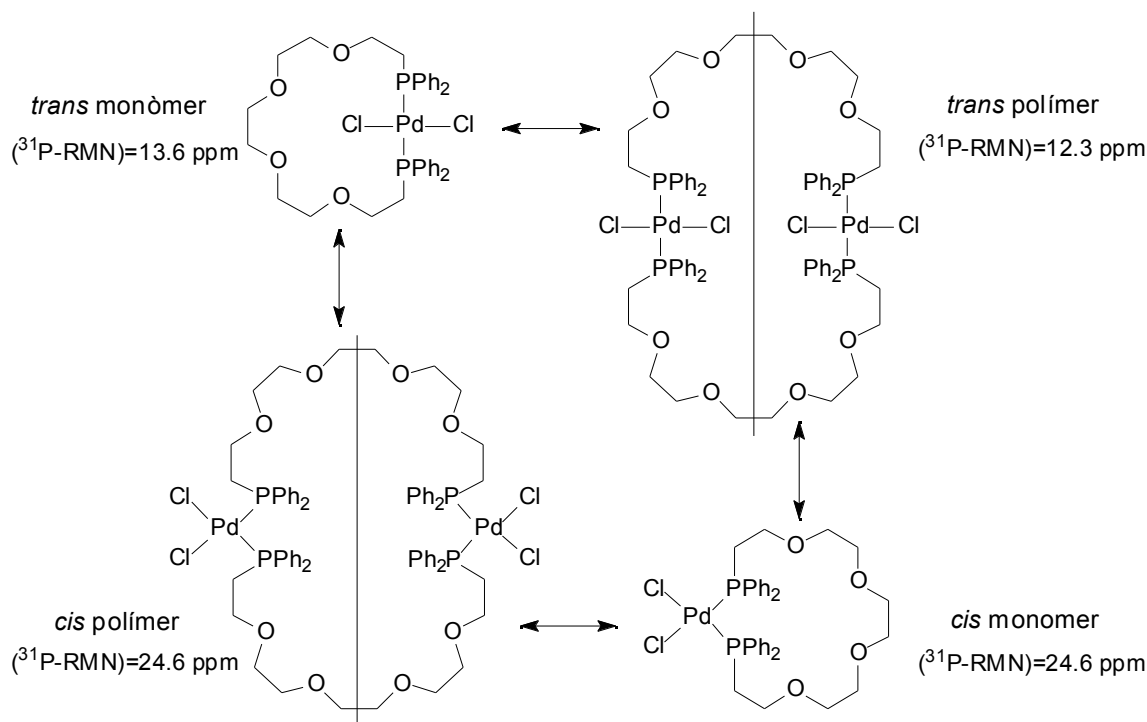


Figura 157

En la literatura s'ha trobat un únic treball⁹⁷ pel que fa referència a complexos amb estequiometria $[\text{PdCl}_2\text{L}]$, on L és una difosfina sulfonada amb una estructura similar als lligands descrits amb anterioritat. La seva estructura i les dades espectroscòpiques de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN apareixen a la Figura 158.

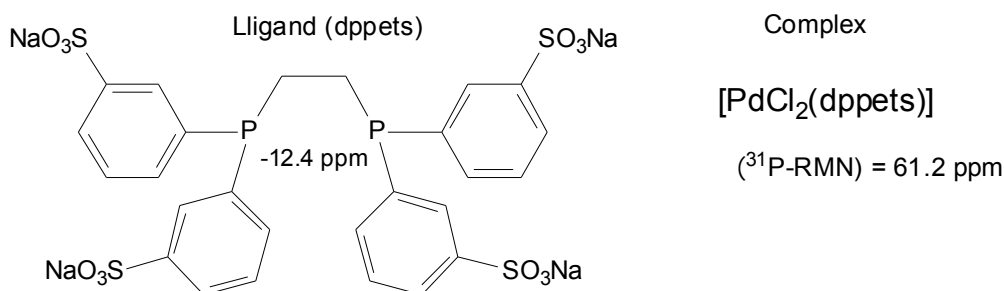


Figura 158

Per finalitzar aquest apartat dedicat als complexos de Pd(II) amb difosfines, i basant-nos en els lligands d'estructura $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$, cal destacar que només s'ha trobat un estudi¹¹⁵ on es sintetitza un complex amb una difosfina quiral (Figura 159). Una dada interessant és que la separació entre cada un dels senyals de fòsfor en l'espectre de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN del lligand lliure es redueix força quan aquest forma el complex.

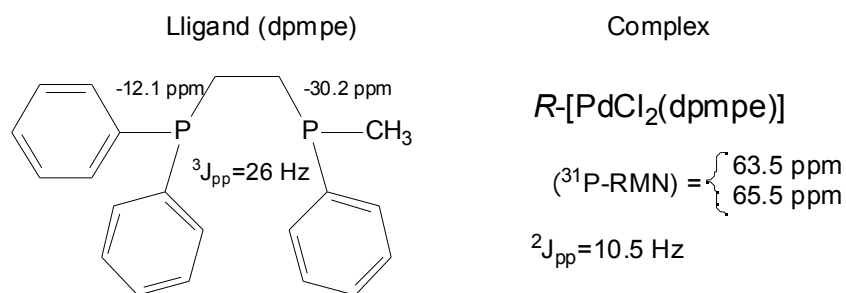


Figura 159

Per acabar aquesta introducció es realitza una breu descripció dels complexos de pal·ladi sintetitzats en un treball anterior en el nostre grup de recerca^{6,116}, els quals estan estretament relacionats amb el present treball. Es varen realitzar una sèrie de reaccions seguint el segon mètode exposat en la Figura 152 a partir del precursor $[PdCl_2(COD)]$. Aquestes reaccions s'estudiaren amb els lligands de l'**1** al **17**, els quals han estat comentats i alguns utilitzats en diverses ocasions en el present treball. L'estudi de les reaccions amb les fosfines neutres **1-7** per espectroscòpia $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostrà un senyal majoritari entre 12 i 14 ppm i un de poc intens entre 24 i 27 ppm, assignats respectivament als isòmers *trans*- i *cis*- $[PdCl_2L_2]$. Afortunadament es va poder obtenir un cristall en la reacció realitzada amb el lligand **1**, i mitjançant l'estudi per difracció de raigs X va quedar confirmada la formació del complex *trans*- $[PdCl_2(\mathbf{1})_2]$ (Figura 160). En les reaccions amb els lligands **8** i **9** es varen obtenir senyals en el espectres de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN entre 9 i 10 ppm i entre 17 i 19 ppm també atribuïts als complexos *trans* i *cis* respectivament. En aquest cas el valor del desplaçament químic en els espectres era inferior en comparació amb els lligands **1-7**, fet que no era d'estranyar ja que **8** i **9** són arildialquilfosfines mentre que **1-7** són diarilaquilfosfines.

Finalment cal comentar que els espectres de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN que s'obtingueren dels productes de les reaccions amb els lligands iònics **10-17** varen ser menys clars ja que en tots els casos s'observaren senyals molt amples. Apareixien dos senyals, un entre 10 i 12 ppm i l'altre entre 19 i 22 ppm assignats respectivament als complexos *trans* i *cis*- $[PdCl_2L_2]$. Per tal de justificar l'eixamplament dels senyals en els espectres es va pensar en dues possibles explicacions: 1) els complexos formats podrien ser espècies fluxionals, fet que provocaria senyals amples en

l'espectre, 2) la formació d'agregats en solució també podria provocar aquest efecte d'eixamplament.

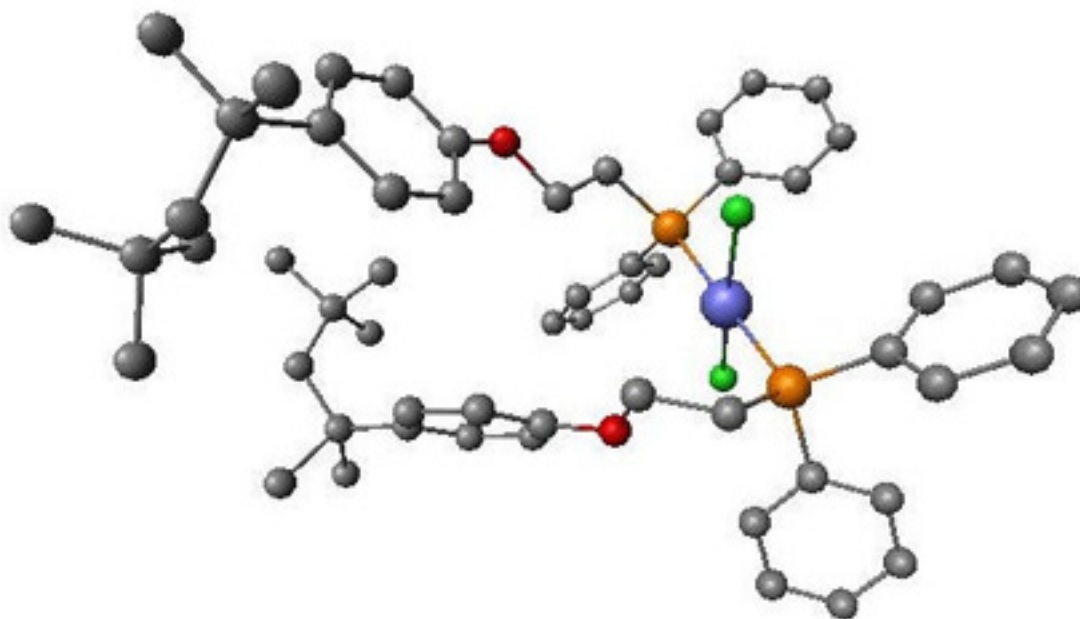
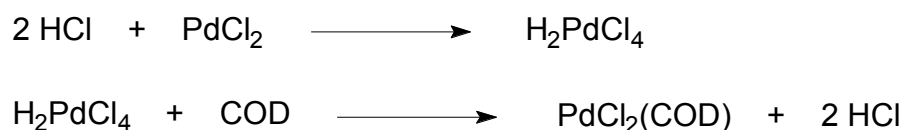


Figura 160: Representació de l'estructura del complex *trans*-[PdCl₂(1)₂] determinada per difracció de raigs X (colors usats: carboni, clor, fòsfor, oxigen, pal·ladi)

2. SÍNTESI DE COMPLEXOS DE PAL·LADI

2.1 Síntesi del precursor [PdCl₂(COD)]

Els complexos amb estructura [PdCl₂L₂] es poden preparar per reacció directa entre un lligand i un precursor de pal·ladi tal com s'ha comentat en la introducció d'aquest capítol. A la literatura s'empren diferents precursors dels que destaquem el [PdCl₂(COD)] per ser l'utilitzat en aquest treball i en estudis previs en el nostre grup de recerca^{6,117}. Aquest compost s'obtingué mitjançant el següent procés sintètic¹¹⁸:



El [PdCl₂(COD)] es va caracteritzar mitjançant l'espectre IR. Les bandes aparegudes coincideixen amb les definides a la literatura¹¹⁸.

Una vegada obtingut aquest compost, es fa reaccionar amb dos equivalents de lligand monofosfina produint-se la substitució del COD (lligand bidentat).

2.2 Síntesi del complex [PdCl₂(**11b**)₂]

Tal com mostra la Figura 161 el complex [PdCl₂(**11b**)₂] es va sintetitzar per reacció directa entre el precursor de pal·ladi i dos equivalents de lligand **11b**. Aquesta reacció es va poder realitzar en CH₂Cl₂ degut a que aquest lligand, tot i ser hidrosoluble, és força soluble en aquest dissolvent.

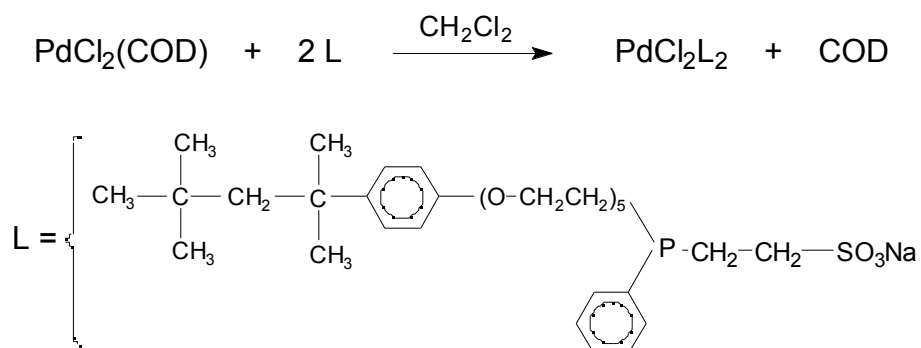


Figura 161

Caracterització: es va realitzar l'espectre de RMN de fòsfor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: en l'espectre en CDCl_3 apareixen dos senyals amples cap a 10 i 19 ppm. Per comparació amb un treball anterior del nostre grup⁶ i amb d'altres treballs^{66,107}, assignem els senyals als complexos *trans* i *cis*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ respectivament. Apareix un senyal minoritari cap a 30 ppm que podria ser degut a la presència d'òxid de trifenilfosfina.

En l'espectre realitzat de la mateixa mostra però amb D_2O com a dissolvent, els senyals tot i ser força amples, no ho són tant com en l'espectre anterior. En aquest cas cal destacar que mentre que el senyal assignat al compost *trans* apareix també cap a 10 ppm, el senyal assignat al complex *cis* apareix a 27 ppm, una posició relativament superior a l'observada en l'espectre en CDCl_3 .

Les dades de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN són similars a les que es troben a la bibliografia per a complexos de pal·ladi amb lligands èter-fosfina on el lligand coordina al pal·ladi de forma monodentada per l'àtom de fòsfor⁶⁶. Això ens permet descartar la formació d'espècies quelat on el lligand fosfina podria coordinar de forma bidentada pel seu àtom de fòsfor i per un dels seus oxígens. Cal comentar que aquest resultat és equivalent a l'obtingut en un treball previ en el nostre grup de recerca⁶ en el que se sintetitzava el mateix complex però amb el lligand **11**.

Els espectres UV-Visible de les solucions d'aquest complex no varen mostrar cap banda en la zona de 500 a 530 nm. Com es veurà més endavant (apartat 2.3), aquest resultat estaria d'acord amb l'absència d'interaccions entre els oxígens del grup sulfonat i el metall. Tot i així caldrà dur a terme, en un futur, més estudis per a confirmar aquesta hipòtesi.

2.2.1 Estabilitat del complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ en solució aquosa

Es va comprovar la solubilitat del complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ en aigua i va resultar ser força soluble encara que, lògicament, en menor proporció que el lligand de partida. Sorprenentment al cap d'unes tres hores de preparar la solució aquosa del complex s'observà que aquesta es començava a enfosquir fins al punt que al cap d'unes dotze hores la solució era completament negra. Per tal d'esbrinar quin tipus de procés es podia produir es va realitzar un seguiment de la reacció per espectroscòpia RMN i un altre per UV-Visible que es comenten a continuació.

RMN

Es va dissoldre el complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ en D_2O i ràpidament es va realitzar un espectre de ^1H i un de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Es varen realitzar espectres cada mitja hora durant les primeres 4 hores i després cada hora fins a un total de 12 hores de reacció. Una vegada passades les 12 hores es va treure el tub de l'interior de

l'aparell de RMN i es va observar que la solució era completament negra. Sorprenentment tots els espectres obtinguts varen ser idèntics.

UV-Visible

Es va dissoldre el complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ en H_2O i es va realitzar un estudi similar a l'anterior obtenint-se el mateix resultat. Tot i enfosquir-se la solució a mesura que passaven les hores, els senyals obtinguts en l'espectre UV-Visible no van experimentar cap canvi apreciable.

El fet que els senyals en els espectres de RMN i UV-Visible no variïn amb el temps, ens va fer pensar en que es podria produir una descomposició en forma de partícules d'un sòlid negre insoluble, que no seria observat mitjançant les tècniques espectroscòpiques utilitzades ja que aquestes només analitzen les substàncies dissoltes. Una altra conclusió que se'n pot treure dels estudis anteriors és que la descomposició no és tant majoritària com sembla a jutjar pel color de la solució. Segurament petites traces de producte de descomposició són les causants del color negre que s'observa. Probablement aquest producte de descomposició es tracti de pal·ladi metàl·lic, ja que aquest tipus de reacció és força habitual degut al caràcter noble del metall.

Cal destacar finalment que el complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$ es soluble en dissolvents com metanol, diclorometà o cloroform en els quals no s'hi observa cap tipus de descomposició encara que tinguem el producte dissolt durant setmanes.

2.3 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2]$

Ens vàrem proposar fer la mateixa reacció de síntesi de complexos $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ però amb un lligand sulfonat més senzill estructuralment i que no fos una mescla de productes amb diferents graus d'etoxilació. Les finalitats d'aquest estudi foren: 1) observar si es produïa també l'eixamplament en les bandes en els espectres de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -RMN com s'havia vist en tots els complexos obtinguts amb lligands sulfonats⁶; 2) intentar obtenir monocristalls per tal d'estudiar-los per difracció de raigs X. Així es va escollir la fosfina $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, el procés de síntesi de la qual ja ha estat detallat en el capítol III. Aquesta fosfina, a diferència de la **11b** (apartat anterior), no és soluble en clorur de metilè, i es va haver de realitzar la reacció en un altre dissolvent. Es va provar d'utilitzar metanol, i tot i que el precursor de pal·ladi és poc soluble en aquest dissolvent, a mesura que es va afegint la fosfina, es va solubilitzant i la reacció avança (Figura 162).

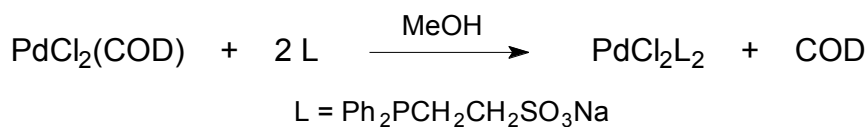


Figura 162

Mitjançant la caracterització per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN s'observà l'aparició de dos senyals majoritaris assignats als isòmers *cis*- i *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2]$. Els espectres es varen realitzar en dos dissolvents diferents, MeOD i D₂O, i s'observaren diferències pel que fa a la relació entre els compostos *cis* i *trans* que es detallaran a continuació. Malauradament no va ser possible l'obtenció d'un monocristall del complex sintetitzat.

Caracterització: es va realitzar l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en MeOD i D₂O.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: en l'espectre en MeOD (Figura 163, part superior) apareixen dos senyals amples majoritaris a 14.3 i 26.4 ppm. Per comparació s'assigna el senyal de 14.3 ppm al compost *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ i el de 26.4 ppm al *cis*. En l'espectre s'observa que el senyal assignat al compost *trans* és força més majoritari que el del *cis*. També s'observa un senyal a 36.3 ppm assignat a l'òxid del lligand.

En l'espectre en D₂O apareixen també dos senyals majoritaris però no tant amples com en l'espectre anterior. El senyal a 13.2 ppm s'assigna al compost *trans* i el de 27.7 ppm al *cis*. En aquest cas però el senyal assignat al compost *cis* és més majoritari que el senyal del *trans*. Així, sembla que l'equilibri presentat en la introducció d'aquest capítol (Figura 154) es decanta cap al complex *trans* quan el dissolvent emprat és metanol i cap al complex *cis* quan és aigua, fet que està d'acord amb la bibliografia¹⁰⁴ on és comenta que la quantitat d'isòmer *trans* en solució disminueix en augmentar el moment dipolar del dissolvent. S'observa en l'espectre un altre senyal a 39.2 ppm assignat a l'òxid de la fosfina. Finalment comentar que al cap d'unes tres hores d'haver preparat la solució en D₂O, aquesta es va començar a enfosquir, és a dir que es va observar el mateix fenomen que el descrit pel complex amb el lligand **11b** quan es solubilitzava en aigua.

Cal remarcar que quan es va realitzar la síntesi del $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ amb el lligand fosfina $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ no havia aparegut en la literatura cap treball en el que se'l descrivís, però tal i com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, el mateix complex va ser sintetitzat per Wedgwood¹⁰⁸ l'any 1999. El procés sintètic utilitzat per aquest autor és diferent del d'aquest treball, ja que utilitza el K_2PdCl_4 com a precursor i realitza la síntesi en aigua. Sorprenentment no fa cap comentari respecte l'estabilitat del complex obtingut en aigua. En el treball descrit es va observar un sol senyal en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a 28.4 ppm que se'l va assignar al complex $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ però curiosament sense especificar en cap moment

l'isòmer del que es podia tractar. Per comparació amb els nostres resultats, assignaríem aquest senyal a l'isòmer *cis*.

Posteriorment a l'estudi espectroscòpic descrit en aquest apartat, es va realitzar un espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del producte en MeOD amb una concentració força més reduïda. Sorprenentment l'espectre va canviar, observant-se un desdoblament dels senyals amples que havíem apreciat inicialment i que havíem assignat als complexos *cis* i *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ (Figura 163, espectre inferior). Així, el senyal observat inicialment a 14.3 ppm es desdobra en un senyal a 13.6 i un altre a 15.1 ppm. Si bé no s'observa tan clarament, sembla també que el senyal a 26.4 ppm evolucioni cap a dos pics, a 26.3 i 29.8 ppm.

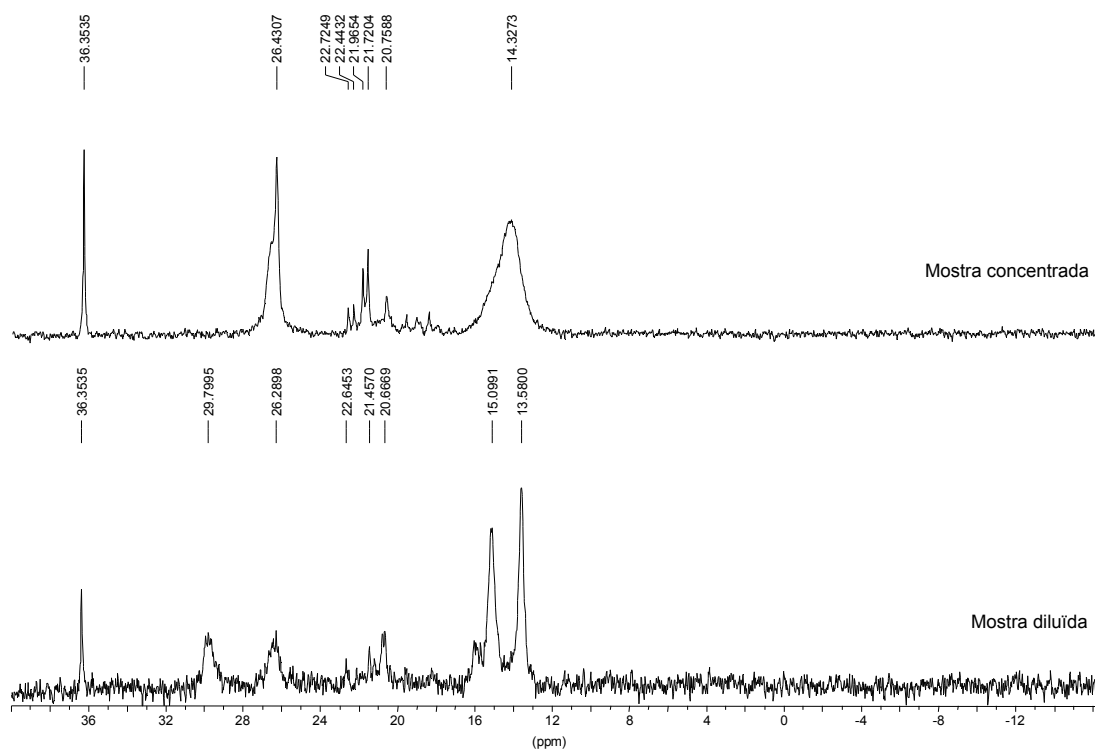


Figura 163: espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOD) d'una mostra concentrada i una de diluïda del complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

Aquest resultat ens va fer pensar en la possibilitat de que el grup sulfonat pogués prendre part en la coordinació al metall, ja fos intermolecularment o intramolecularment. Cal comentar també que generalment els complexos amb estructura $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ (on L=fosfina) són de color groc o taronja, mentre que en aquest cas es va obtenir un complex de color vermell. La hipòtesi de la coordinació del grup sulfonat estaria d'acord amb aquest canvi de coloració.

Per tal de poder confirmar aquesta hipòtesi, es va fer reaccionar el producte de la reacció amb un excés de NEt_4Cl , a l'interior d'un tub de resonància amb MeOD com a dissolvent. Aquest excés de clorurs que s'afegeix hauria de portar cap a

l'obtenció del complex $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, on el grup sulfonat no prendria part en la coordinació, tal i com es mostra a la Figura 164.

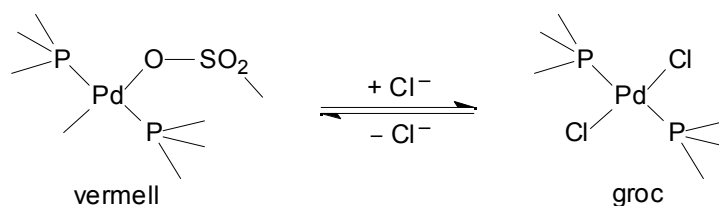


Figura 164

Quan es va realitzar la reacció de la figura anterior, es va observar efectivament un canvi de coloració de la solució passant de vermell a groc. L'espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la solució groga resultant està d'acord amb la formació del complex $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, ja que els senyals desdoblats observats en la solució vermella inicial desapareixen per donar un sol senyal pel complex *cis* (~ 27 ppm) i un sol senyal pel *trans* (~ 16 ppm) com es veu a la Figura 165. En aquest espectre s'observa també una banda, més intensa que en espectres anteriors, a ~ 24 ppm, que amb les dades que disposem no s'ha pogut assignar.

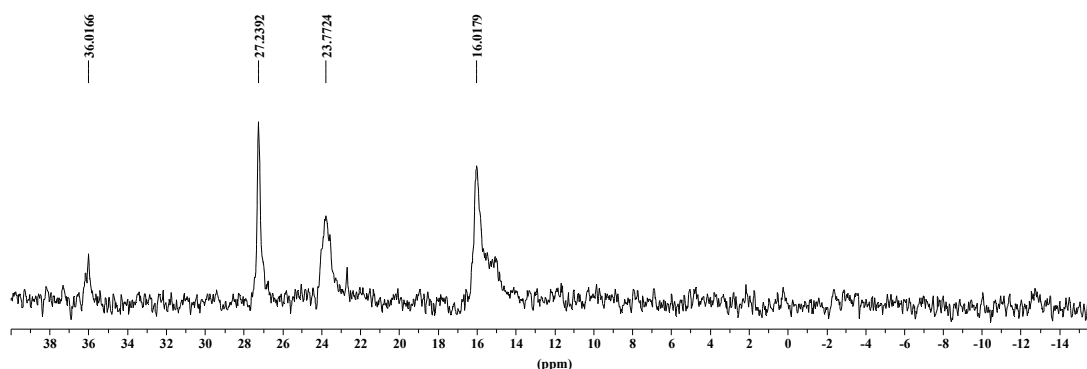


Figura 165: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOD) fruit de l'addició d'un excés de NEt_4Cl dins el tub de RMN de la mostra diluïda del complex resultant de la reacció $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Aquesta mateixa reacció es va estudiar per espectroscòpia UV-Visible. L'espectre inicial del complex amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ en solució metanòlica mostra una banda característica a 520 nm. Aquest senyal desapareix quan s'afegeix un excés de NEt_4Cl a la solució (Figura 177). Aquest resultat també està d'acord amb un canvi en l'esfera de coordinació del pal·ladi.

Finalment cal destacar la importància d'aquest resultat ja que les proves experimentals realitzades apunten per primera vegada cap a l'existència de la coordinació a través del grup sulfonat en els complexos de pal·ladi amb fosfines alquilsulfonades. Recordem que en complexos de Pt amb aquest mateix lligand s'havia proposat a la literatura¹⁰⁸ aquest tipus de coordinació en base a les constants d'acoblament $J_{\text{Pt-P}}$ obtingudes en l'espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

2.4 Síntesi del complex [PdCl₂(**18**)]

Vàrem avaluar també el comportament del lligand difosfina **18** en el procés de formació de complexos de pal·ladi. En aquest cas, a diferència dels anteriors, es realitza la reacció amb un sol equivalent de la difosfina, i pensàriem en la formació del complex *cis*-[PdCl₂(**18**)], on el lligand coordinaria de forma bidentada pels dos àtoms de fòsfor. Degut al fet que els dos àtoms de fòsfor estan enllaçats per un grup -CH₂CH₂CH₂-, no considerem la possibilitat que es pugui formar l'isòmer *trans*¹¹⁰. Aquesta vegada vam realitzar la síntesi per dues vies diferents (Figura 166): 1) a partir del precursor [PdCl₂(COD)] en metanol, 2) a partir del PdCl₂ en aigua en medi àcid. En tots dos casos es va obtenir un producte sòlid de color vermellós.

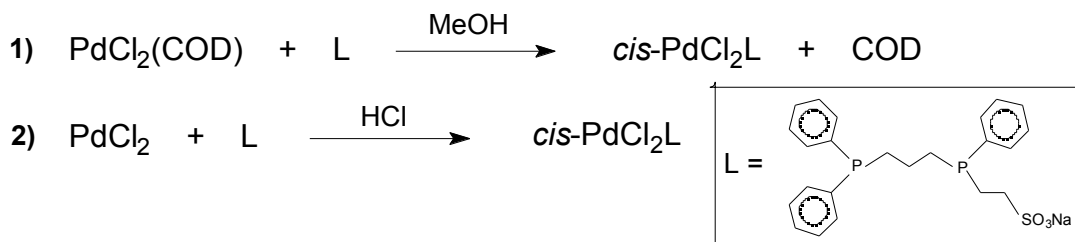


Figura 166

Caracterització dels productes de la reacció 1 (MeOH):

³¹P{¹H}-RMN: apareix majoritàriament un senyal ample desdoblada a 13.5 ppm. Per comparació amb la bibliografia¹¹² (recordem que la difosfina quelada del complex *cis*-[PdCl₂(dppp)] apareixia a 11.8 ppm), assignàriem aquest senyal al *cis*-[PdCl₂L] on el desdoblament observat podria correspondre als dos fòsfors no equivalents del lligand coordinat. Cal comentar el fet que aquests senyals estiguin tan propers, ja que els dos fòsfors són força diferents (en el lligand de partida els senyals assignats a cada un dels fòsfors estaven separats per més de 8 ppm). Aquest fet s'ha observat anteriorment¹¹⁵ en un complex de pal·ladi amb una difosfina quiral, com s'ha comentat en la introducció d'aquest capítol (Figura 159). Un altre fet destacable és que no s'observa l'acoblament entre els dos àtoms de fòsfor, encara que podria quedar amagat degut a l'amplada del senyal. En l'espectre també apareix un senyal ample minoritari a 28.9 ppm, el qual per manca de dades no ha pogut ser assignat. No descartàriem en aquest cas la possible formació d'una espècie dinuclear o polinuclear^{119,120}. En l'espectre apareixen també dos senyals minoritaris a 36.5 i a 44.2 ppm assignats al lligand oxidat.

L'espectre realitzat dels productes obtinguts a partir de la reacció **2**, en medi àcid (Figura 166), és pràcticament igual a l'anterior, confirmant que les dues reaccions porten a un producte final de composició molt similar.

Posteriorment, i una vegada observat que en la reacció realitzada amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, el grup sulfonat podia prendre part en la coordinació del complex, vam decidir d'avaluar aquesta possibilitat en la reacció amb la difosfina **18**. A priori, el fet de que el complex obtingut tingués una coloració vermella ens va fer sospitar que el grup sulfonat pogués participar en la coordinació.

Així, primer de tot vàrem procedir a la realització d'un espectre UV-Visible del compost vermellós, en el qual va aparèixer un senyal a 510 nm (Figura 180, part experimental). Aquest resultat és molt semblant a l'obtingut en el cas de la reacció amb $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, on apareixia un senyal a 520 nm. Això indica que l'entorn de coordinació és similar en ambdós complexos i està d'acord amb una interacció del grup sulfonat amb el metall.

A continuació vàrem procedir a l'addició d'un excés de clorurs a la solució i aquesta va canviar del color vermellós a color groc, desapareixent la banda de 510 nm de l'espectre UV-Visible. Aquests resultats també estarien d'acord amb l'equilibri descrit en la Figura 164, on inicialment el grup sulfonat està coordinat (complex vermell), i després de l'addició de clorurs, l'equilibri es desplaça cap a la dreta, observant-se la presència majoritària del complex groc amb un entorn de coordinació *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{P P})]$. A la Figura 167 es representa un possible equilibri amb la difosfina **18**, amb una coordinació intramolecular del grup sulfonat.

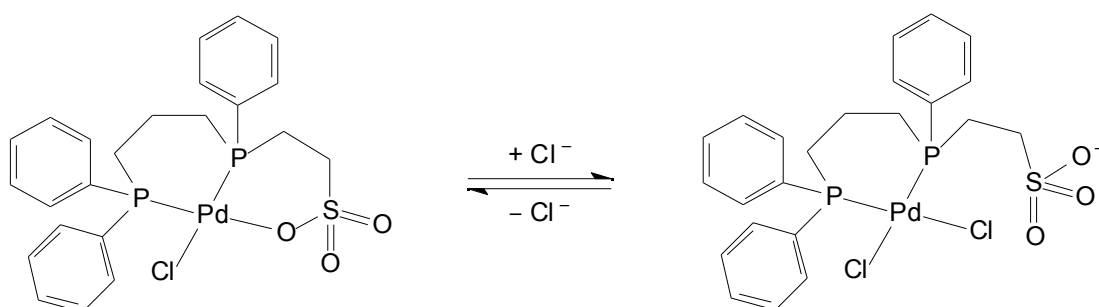


Figura 167

Es varen enregistrar els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la solució del complex inicial de pal·ladi (vermell) i de la solució del complex després d'afegir-hi clorurs (groc). Comparant la zona ampliada dels dos espectres (Figura 168), es veu clarament que l'addició de clorurs ha afectat en la resolució dels senyals. En ambdós espectres assignaríem el senyal de la dreta al fòsfor arildialquilsulfonat i el senyal de l'esquerra al fòsfor diarilaquil. Degut al caràcter hemilàbil de la fosfina, l'equilibri descrit a la Figura 167 provocaria un eixamplament de les bandes en l'espectre (Figura 168, part superior). Quan s'afegeix un excés de clorurs, es bloqueja la coordinació del grup sulfonat, i s'observa un espectre característic d'una difosfina quelada a un fragment *cis*- PdCl_2 . En aquest espectre apareixen ben definits els dos

senyals dels fòsfors no equivalents de la difosfina, i l'acoblament entre ells amb una constant $^2J_{P-P}=11.5$ Hz.

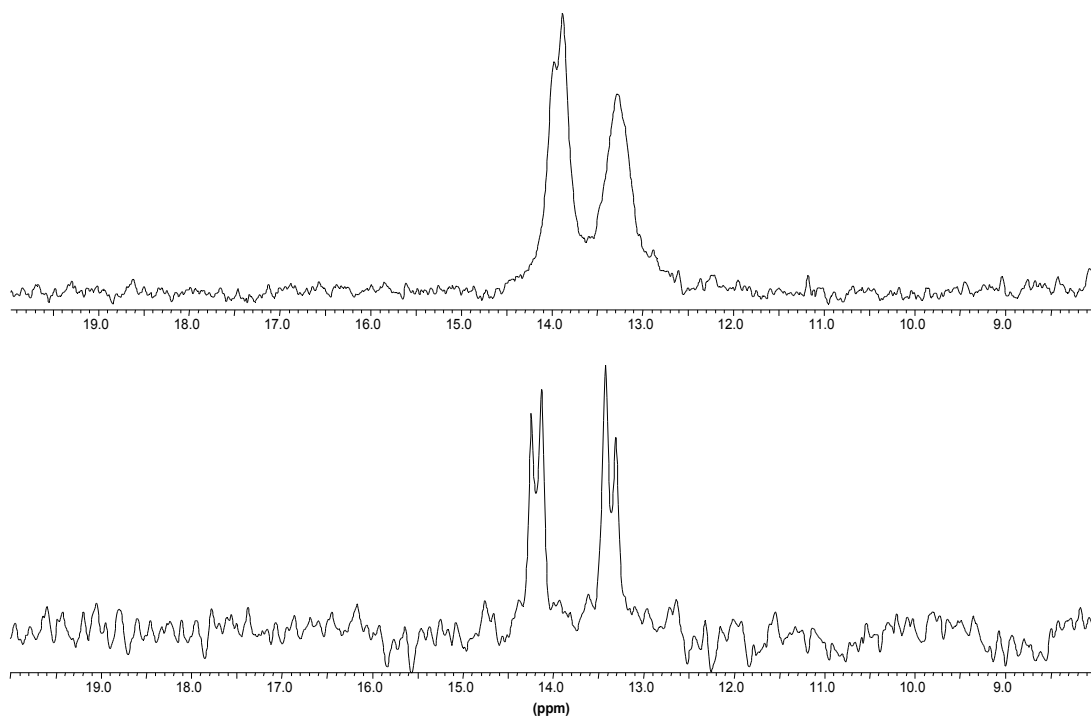


Figura 168: ampliació de la zona 8-20 ppm del espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacció de la difosfina **18** amb $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (part superior) i de la posterior addició d'un excés de NEt_4Cl (part inferior)

2.5 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2]$

Ja s'ha comentat anteriorment que un dels principals objectius de la síntesi de complexos de pal·ladi era el seu posterior estudi d'agregació en dissolucions aquoses. Així, ens vàrem proposar la síntesi d'un complex de pal·ladi amb un lligand hidrosoluble que no tingués característiques de tensioactiu (TPPTS), per tal de fer comparacions amb els complexos amb lligands tensioactius en els estudis d'agregació realitzats amb el microscopi electrònic. Aquests estudis es detallen en l'apartat 3 d'aquest capítol.

Vàrem trobar a la bibliografia¹²¹ un treball molt recent en el qual es descriu el complex que preteníem sintetitzar: $[\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2]$. L'obtenció d'aquest es realitza per reacció en medi àcid del PdCl_2 amb la fosfina (Figura 169). Una vegada realitzada la reacció, s'addiciona etanol al medi obtenint-se el complex en forma de precipitat de color groc.



Figura 169

Es va caracteritzar el complex obtingut per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, apareixent un sol senyal a 36.3 ppm, que concorda amb la literatura¹²¹, on és assignat a l'isòmer *trans*.

2.6 Conclusions

- En primer lloc cal destacar que en totes les reaccions estudiades en aquest capítol amb els diferents lligands, s'ha observat la formació dels corresponents complexos metàl·lics.
- S'ha constatat la tendència a la descomposició dels complexos amb lligands alquilsulfonats amb l'aparició de sòlid negre quan es troben en solució aquosa. S'ha confirmat però, mitjançant els estudis espectroscòpics de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN i UV-Visible, que aquesta descomposició és molt lenta i per tant els complexos obtinguts es consideren com a força estables.
- Els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex amb el lligand tensioactiu **11b** mostren la formació de bandes amples. Aquest resultat concorda amb les mesures de tensió superficial i està d'acord amb la formació d'agregats supramoleculars.
- Per primera vegada s'han trobat dades experimentals que indiquen la coordinació d'un grup sulfonat a l'àtom de pal·ladi. Segons els nostres coneixements, aquest resultat, sense precedents en fosfines amb grups alquilsulfonats, només s'havia plantejat com una hipòtesi en una cita bibliogràfica¹⁰⁸. Aquest tipus de coordinació va ser observat amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ i amb la difosfina **18**. El caràcter hemilàbil d'aquests lligands provoca també un eixamplament dels senyals en els seus espectres de RMN.

3. PART EXPERIMENTAL

3.1 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]^{118}$

Es dissol 1 g (5.64 mmol) de PdCl_2 en 2.5 ml d'àcid clorhídric concentrat (29.34 mmol) escalfant la mescla. Tot seguit es deixa refredar i s'afegeixen 75 ml d'etanol. Es filtra i es renta el residu amb 20 ml d'etanol. Es mesclen el filtrat i els rentats, i sobre aquesta dissolució s'addicionen amb agitació 1.5 ml (12.23 mmol) de 1,5-ciclooctadiè. Tot seguit precipita sobtadament un sòlid groc. Es deixa agitant durant 10 minuts, es filtra i es renta 3 vegades amb 30 ml d'èter. S'obté 1.43 g de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (rendiment 89%).

Es va realitzar l'espectre IR en pastilla de KBr.

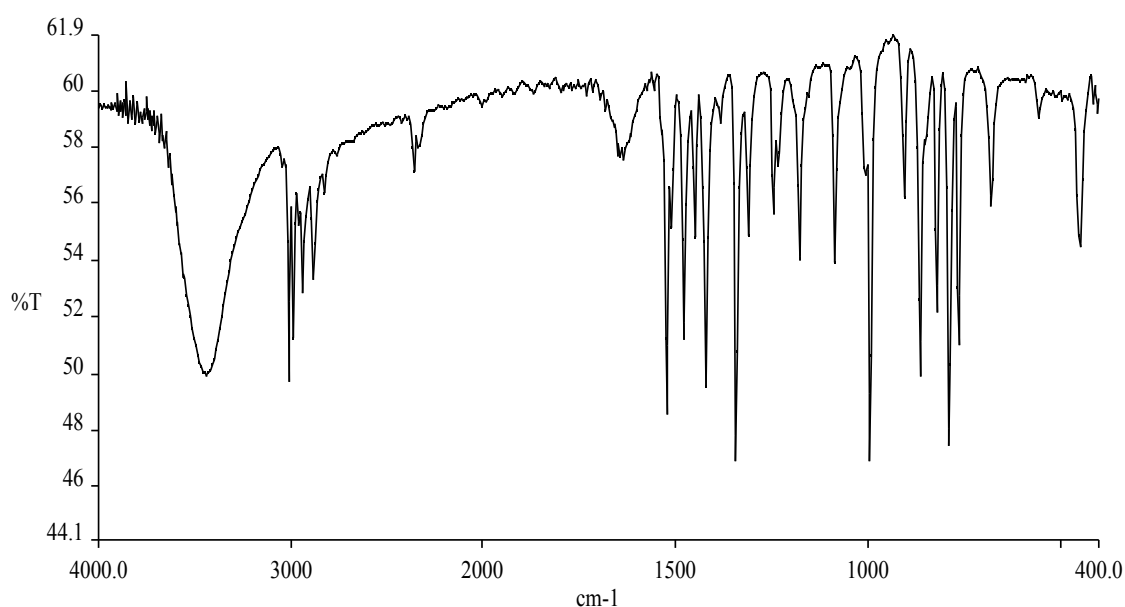


Figura 170: Espectre IR del compost $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ realitzat amb pastilla de KBr

3.2 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$

Es realitza tot el procediment sota atmosfera de nitrogen.

Es dissolen 0.26 g (0.40 mmol) de lligand **11b** en 30 ml de clorur de metilè prèviament desgasats. S'addiciona 0.06 g (0.20 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ i es deixa agitant durant uns 30 minuts. La solució es torna de color ataronjat. Evaporem a sequedat i obtenim 0.28 g de producte en forma d'oli de color taronja (rendiment 95%).

Es va caracteritzar mitjançant l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

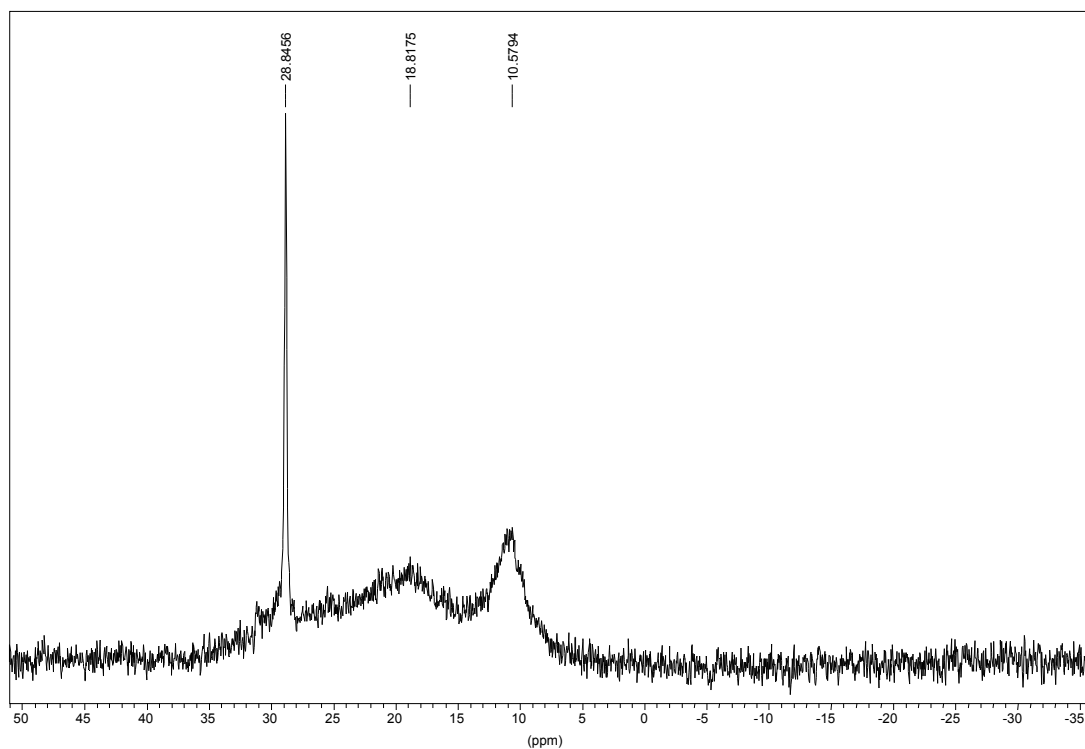


Figura 171: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3) del complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$

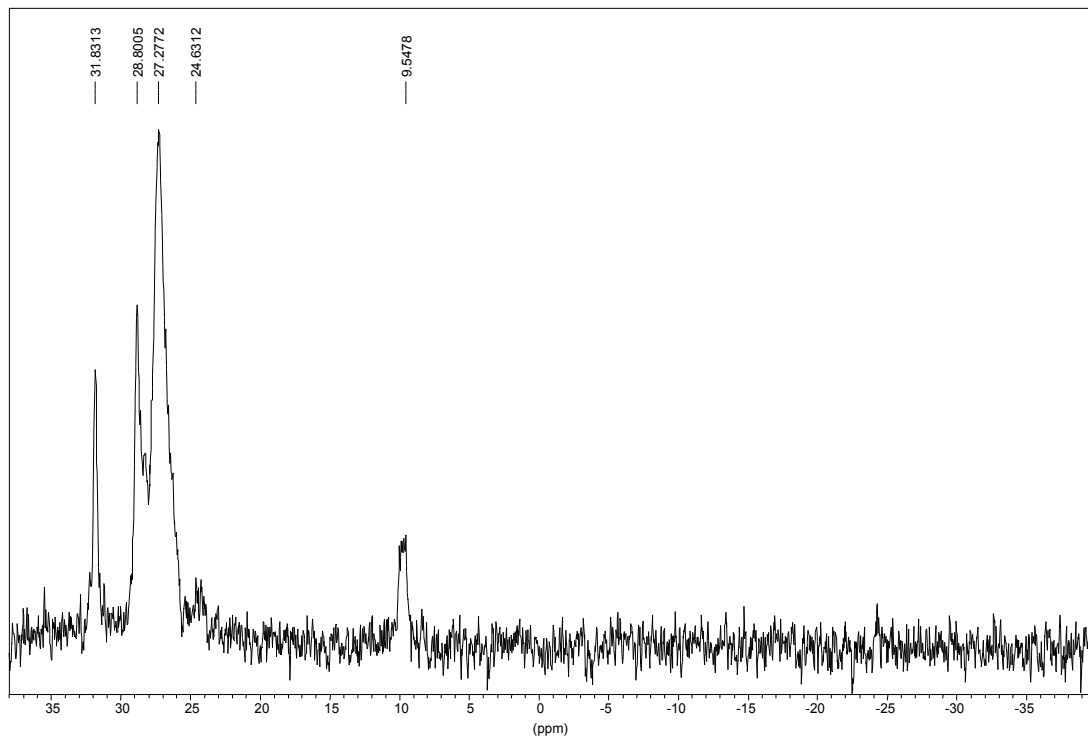


Figura 172: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (D_2O) del complex $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11b})_2]$

3.3 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2]$

Es realitza tot el procediment sota atmosfera de nitrogen.

S'addicionen 50 ml de metanol desgasat sobre 0.40 g (1.39 mmol) de complex $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$. Tot i que aquest complex és molt poc soluble en metanol es continua endavant. Es connecta l'agitació i s'addicionen 0.92 g (2.91 mmol) de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ lentament. A mesura que es va afegint la fosfina la solució va agafant color vermell. Quan s'addicionen les últimes porcions de lligand desapareix la terbolesa provocada a l'inici de la reacció per la insolubilitat del precursor i la solució agafa un color grana. Es deixa durant 15 minuts en agitació i s'evapora el dissolvent, obtenint 1.07 g de producte en forma de sòlid vermellós. El producte és molt soluble en metanol, parcialment soluble en aigua i insoluble en clorur de metilè i hexà. Es varen enregistrar els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en MeOD i D_2O , i UV-Visible.

Posteriorment, dins del tub de RMN es va afegir un excés de NEt_4Cl sobre la solució del complex en MeOD. Es va realitzar l'espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN i UV-Visible.

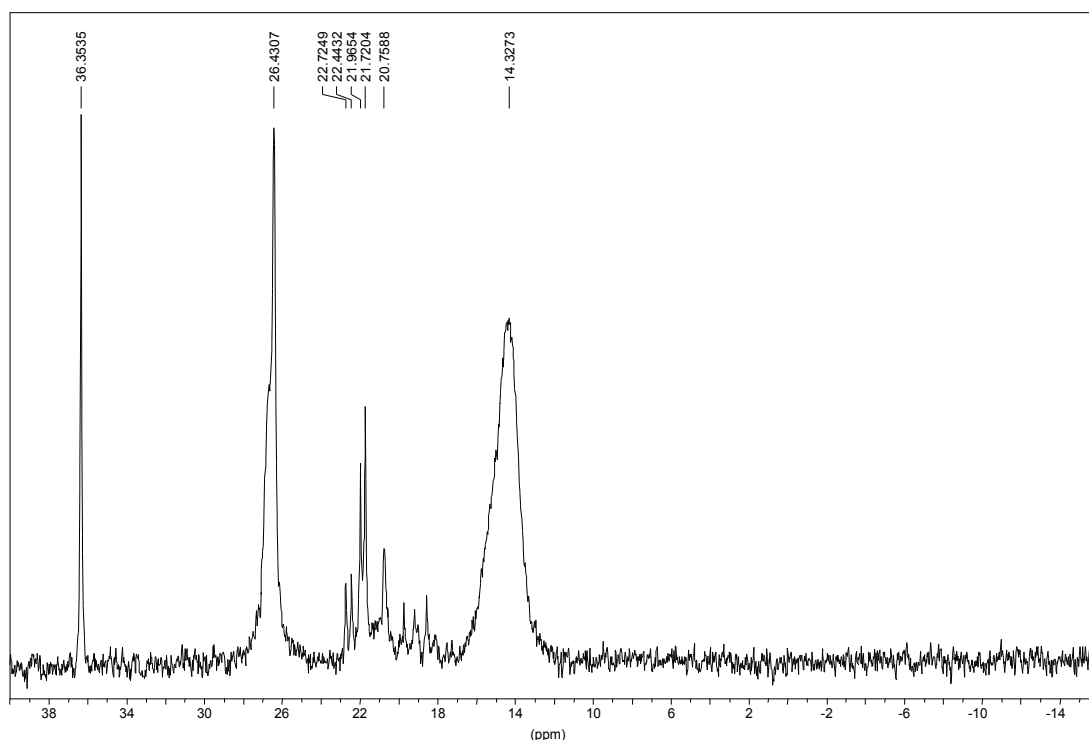


Figura 173: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOD) d'una mostra concentrada del complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

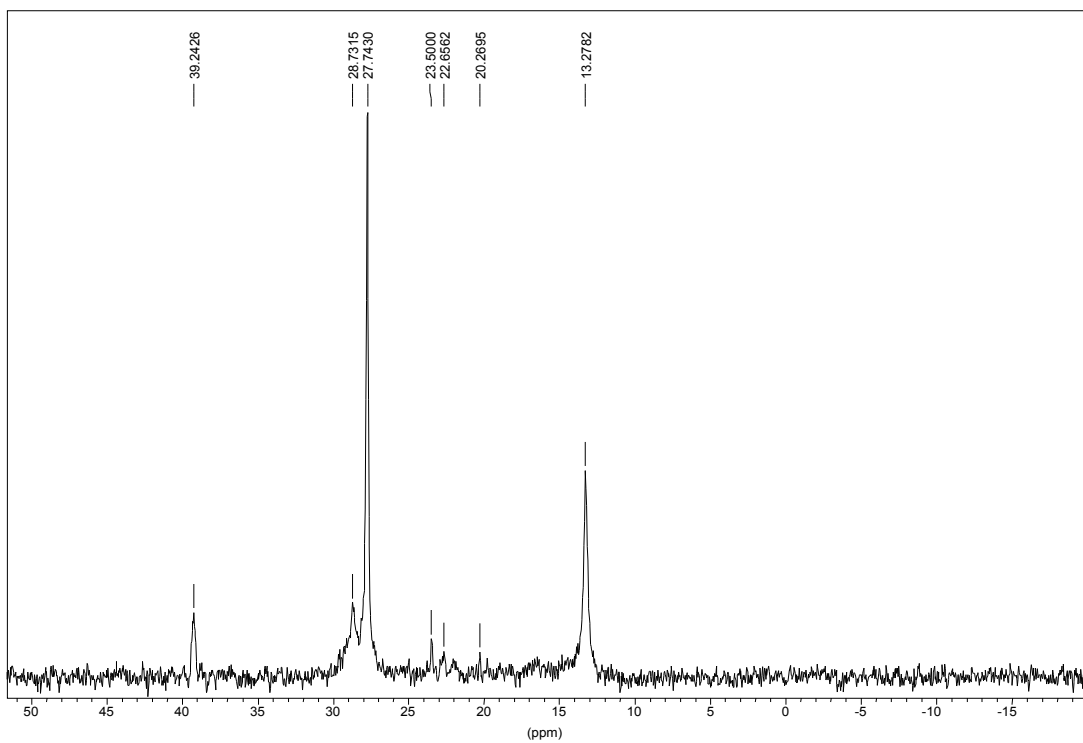


Figura 174: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (D_2O) del complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

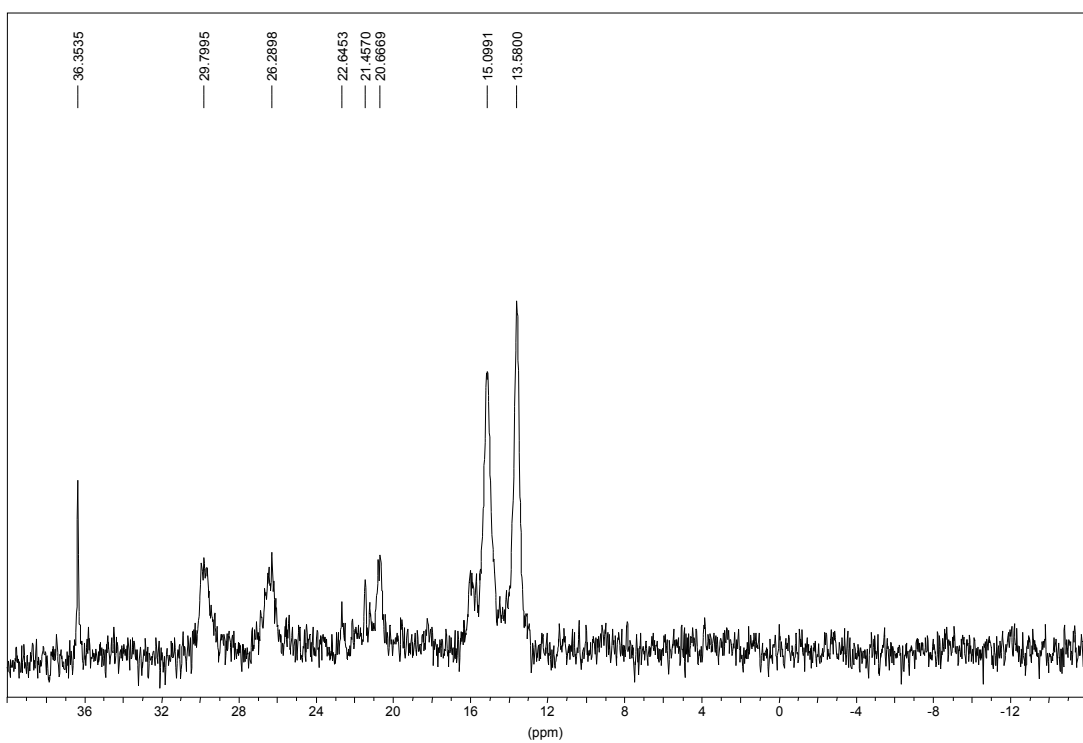


Figura 175: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOD) d'una mostra diluïda del complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

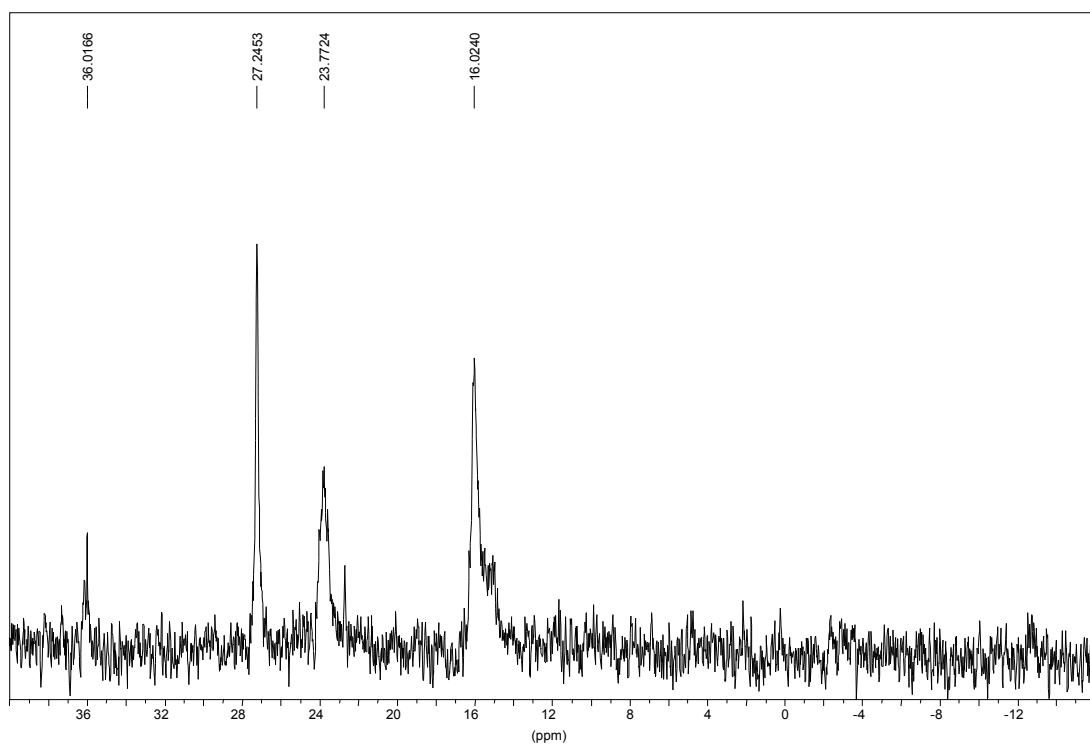


Figura 176: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOD) fruit de l'addició d'un excés de NEt_4Cl dins el tub de RMN de la mostra diluïda del complex resultant de la reacció $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

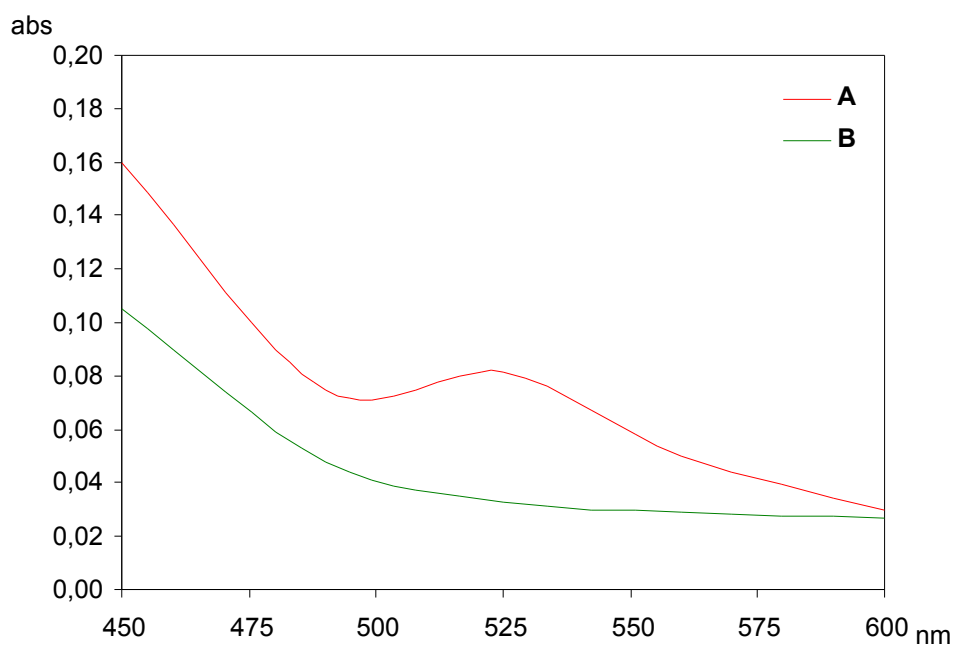


Figura 177: espectres UV-Visible (MeOD) de: **(A)** complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, **(B)** solució anterior amb un excés de NEt_4Cl

3.4 Síntesi de complexos amb la difosfina **18**

3.4.1 Reacció amb [PdCl₂(COD)]

Es realitza tot el procediment sota atmosfera de nitrogen.

S'addicionen 30 ml de metanol desgasat sobre 0.15 g (0.52 mmol) del complex [PdCl₂(COD)]. Es posa el sistema en agitació i s'hi afegeixen lentament 0.27 g (0.59 mmol) de la difosfina Ph₂P(CH₂)₃P(Ph)CH₂CH₂SO₃Na (**18**). A mesura que es va afegint el lligand, la solució agafa color vermell i va desapareixent la terbolesa inicial provocada per la insolubilitat del precursor metàl·lic. Es deixa 15 minuts en agitació i s'evapora el dissolvent. S'obté un producte sòlid de color vermellós que és soluble en metanol i poc soluble en H₂O.

Es va enregistrar l'espectre de ³¹P{¹H}-RMN i UV-Visible.

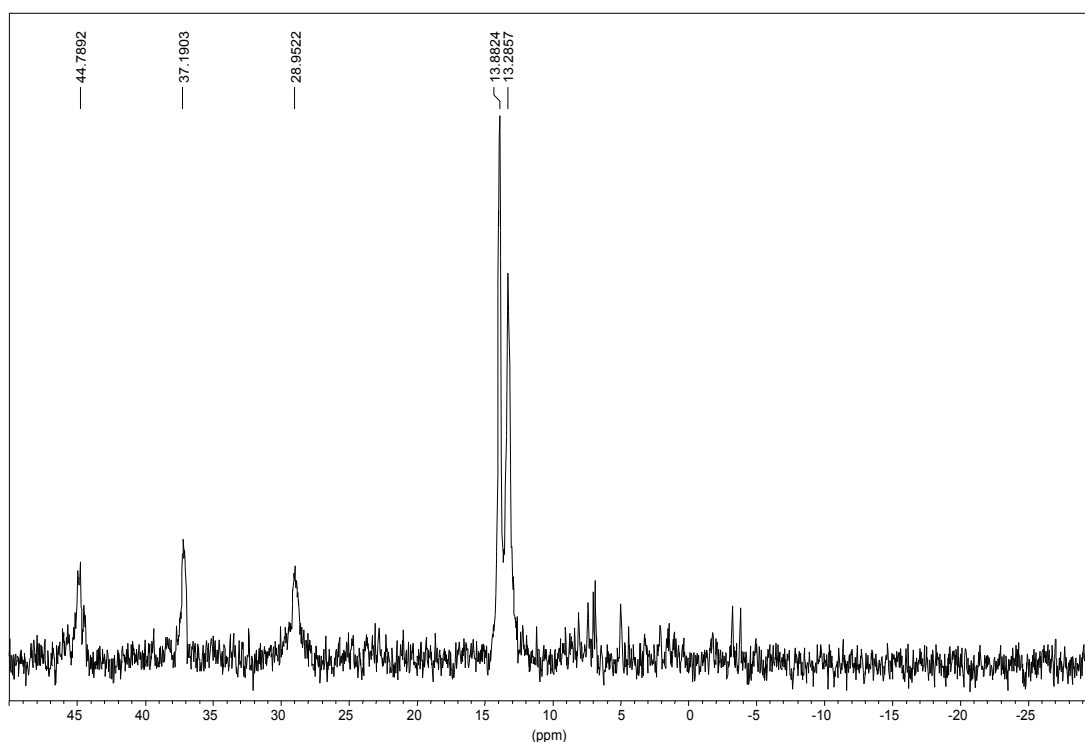


Figura 178: espectre de ³¹P{¹H}-RMN (MeOH amb capil·lar d'acetona d₆) de la reacció de la difosfina **18** amb [PdCl₂(COD)]

Posteriorment, es va dissoldre el producte vermell obtingut en metanol i es va afegir un excés de NEt₄Cl. Es va deixar 5 minuts en agitació i la solució va canviar a color groc. Es va enregistrar un espectre UV-Visible. Es va afegir més NEt₄Cl i es va repetir l'espectre. Finalment, es va dur a terme un espectre ³¹P{¹H}-RMN d'aquesta darrera solució amb un capil·lar d'acetona deuterada.

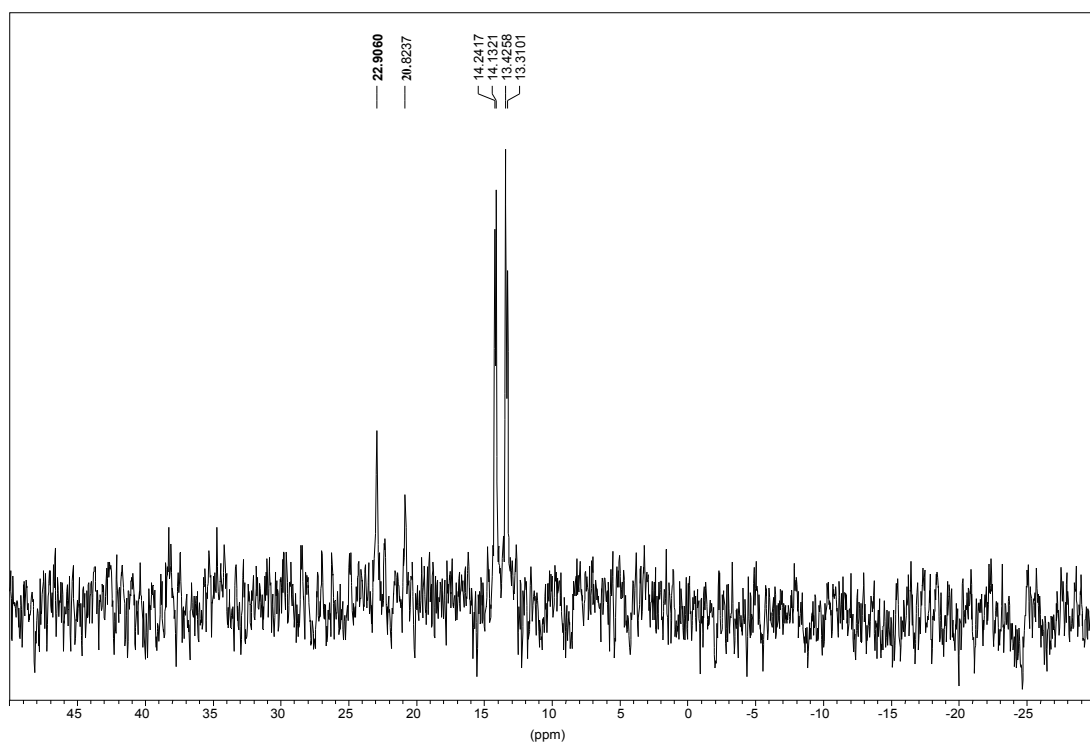


Figura 179: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (MeOH amb capil·lar d'acetona d_6) fruit de l'addició d'un excés de NEt_4Cl en la solució del complex resultant de la reacció $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb el lligand **18**

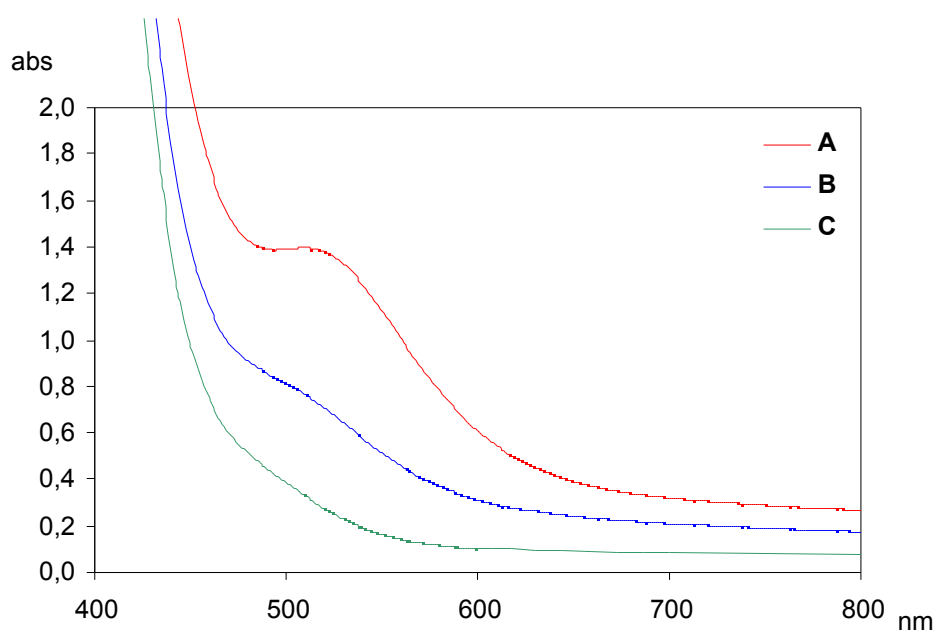


Figura 180: espectres UV-Visible (MeOD) de: **(A)** complex resultant de la reacció del $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ amb la difosfina **18**, **(B)** solució anterior amb una excés de NEt_4Cl , **(C)** la mateixa solució amb més excés de NEt_4Cl

3.4.2 Reacció amb PdCl₂ en medi àcid

Es preparen 0.50 g (0.28 mmol) de PdCl₂ en 1 ml (2 mmol) d'àcid clorhídric 2 M en un schlenk de 50 ml sota atmosfera de nitrogen. S'escalfa la mescla a 50°C fins que el PdCl₂ es dissol completament. A continuació es deixa refredar a temperatura ambient, s'addicionen 0.16 g (0.34 mmol) de la difosfina **18** i es forma una pasta. Tot seguit s'afegeixen 15 ml d'etanol i es solubilitza tota la mescla de reacció agafant una color taronja. Es deixa en agitació durant 30 minuts i s'evapora el dissolvent obtenint-se un producte sòlid de color vermellós que es va caracteritzar per ³¹P{¹H}-RMN.

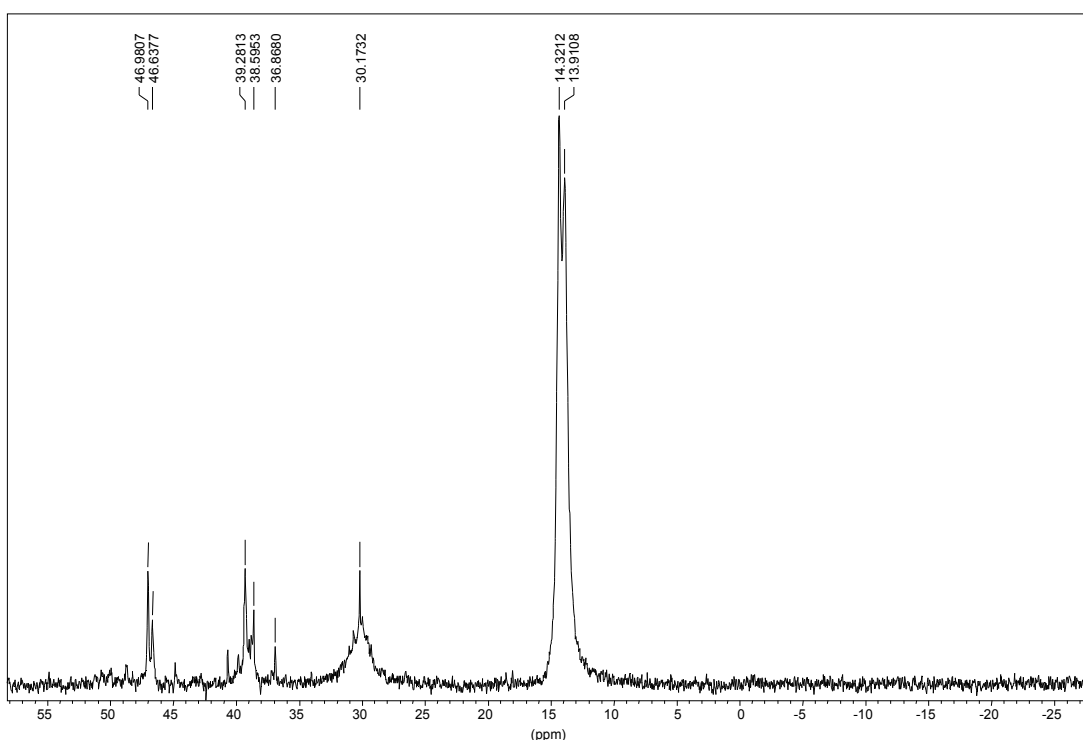


Figura 181: espectre de ³¹P{¹H}-RMN (MeOD) de la reacció de la difosfina **18** amb PdCl₂

3.5 Síntesi del complex $[\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2]$

Es va seguir el procés descrit en la bibliografia¹²¹ en el qual s'utilitza el PdCl_2 com a reactiu. Es realitza tot el procés en atmosfera de nitrogen.

Es dissolen 0.10 g (0.56 mmol) de PdCl_2 en 2 ml (4 mmol) d'àcid clorhídric 2 M amb l'ajuda d'un bany a 50°C. Es deixa refredar el sistema i s'addicionen 0.80 g (1.41 mmol) de TPPTS. La solució, de color groc brillant, es deixa 10 minuts en agitació. A continuació s'afegeixen 15 ml d'etanol i precipita un sòlid de color groc pàl·lid. Després de 30 minuts d'agitació es filtra, i es renta el precipitat amb tres porcions d'etanol calent. Es varen obtenir 0.72 g de producte (rendiment 97%).

Es va caracteritzar mitjançant l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

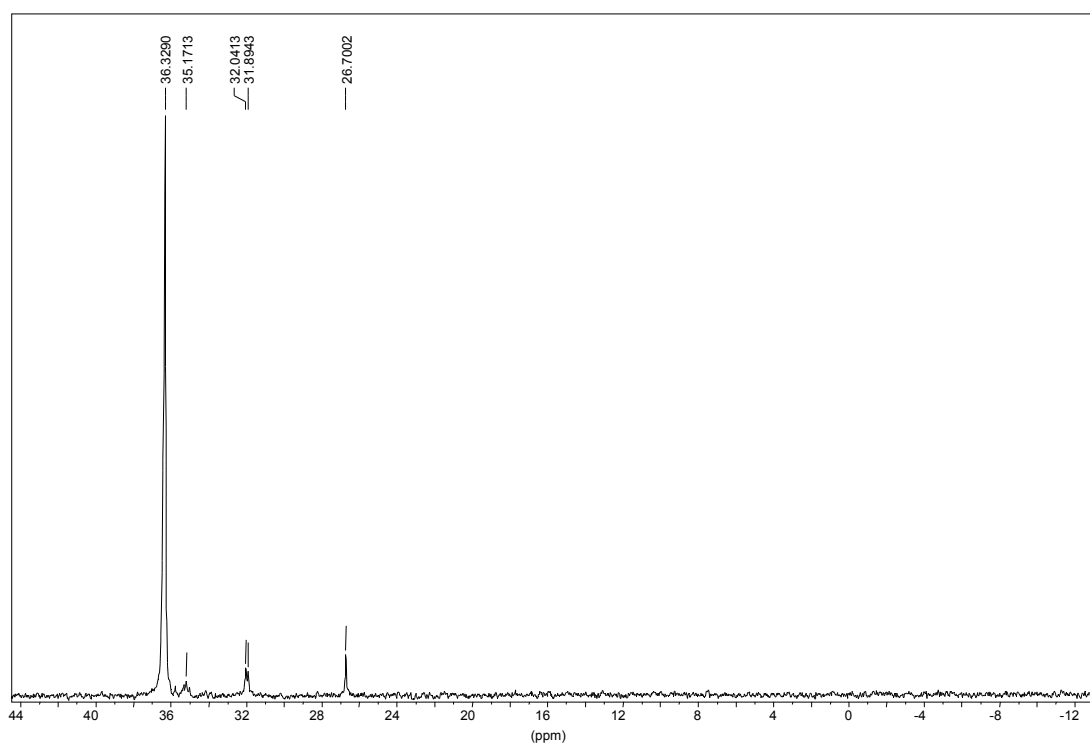


Figura 182: espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (D_2O) del complex $[\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2]$

