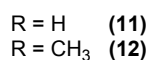
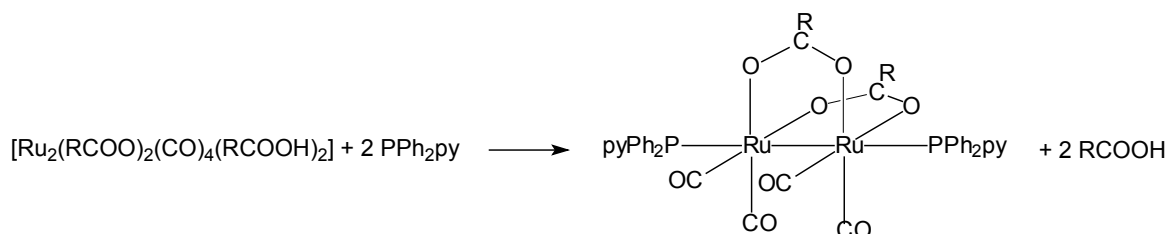
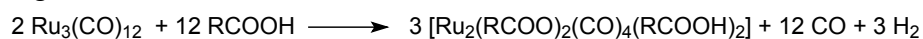


# **III. COMPLEXOS MONÒMERS DE Ru(II) AMB LLIGANDS CARBOXILAT I TIOLAT**

## 1. INTRODUCCIÓ

Aquesta introducció sobre complexos monòmers de ruteni amb lligands carboxilat i ditiolat té com a objecte la presentació d'una família de compostos que es va aïllar quan es va estudiar la síntesi de complexos dímers, fent reaccionar el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  amb l'àcid corresponent i afegint posteriorment la fosfina  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$ . Tal i com vèiem a la introducció del capítol II, aquesta reacció havia estat estudiada amb lligands monodentats com CO, py i  $\text{PR}_3$ <sup>105</sup>, donant lloc a compostos del tipus  $[\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ . Cal recordar que la mateixa reacció amb  $\text{PPh}_2\text{py}$  condueix a compostos dímers on el lligand fosfina actua com a lligand terminal:



Donat que les característiques espectroscòpiques dels nous compostos monòmers són molt diferents de les dels dímers, hem cregut convenient mostrar quins compostos monòmers de Ru(II) estaven descrits a la bibliografia.

Els complexos de Ru(II) presenten preferentment un nombre de coordinació de sis i geometria octaèdrica, malgrat que amb lligands voluminosos es coneixen també espècies pentacoordinades.<sup>141</sup>

Els complexos amb carboxilats dels metalls del grup del platí són precursors sintètics molt útils degut a la labilitat dels lligands carboxilat que permet la generació d'altres compostos en condicions suaus.

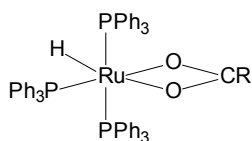
És aquesta mateixa labilitat i la versatilitat del lligand a coordinar-se com a monodentat, quelat o formant pont, que confereix a aquests complexos una interessant activitat catalítica en processos d'hidrogenació d'aldehids, cetones<sup>142</sup> i alquens<sup>143</sup>. També en la hidrogenació asimètrica d'àcids carboxílics<sup>144</sup> i en la deshidrogenació d'alcohols primaris i secundaris a aldehids i cetones respectivament<sup>145</sup>.

### Tipus de complexos

A la bibliografia podem trobar compostos amb lligands carboxilat i lligands fosfina amb estequiometries molt variades.

L'ús de lligands fosfina, com ja s'ha comentat al primer capítol d'aquest treball, aporta estabilitat al baix estat d'oxidació del metall en suportar part de la seva densitat electrònica. A més a més permet modificar les propietats dels complexos en funcionalitzar-les.

Trobem complexos del tipus RuH(RCOO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> on R = alquil, aril o fluoroalquil.



En aquests compostos el carboxilat actua com a lligand quelant.<sup>146,147</sup>

El més freqüent és trobar aquests complexos acompanyats també de lligands carbonil.

<sup>141</sup> F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 5a Ed, 1988.

<sup>142</sup> R.A. Sánchez-Delgado, N. Valencia, R-L. Márquez-Silva, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1106.

<sup>143</sup> G. Sbrana, G. Braca, E. Gianetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1847.

<sup>144</sup> M.T. Ashby, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 589.

<sup>145</sup> A. Dobson, S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 137.

<sup>146</sup> S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1972) 1047.

<sup>147</sup> S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1912.

És sabut que els carbonils estabilitzen càrregues baixes del metall donat que tenen un efecte  $\pi$ -acceptor encara més gran que el de les fosfines.

A més a més, tenen una característica molt interessant per al seu estudi, ja comentada en el capítol anterior, com són les bandes d'absorció en la radiació infraroja que permeten una identificació ràpida dels complexos.

Un exemple d'aquests complexos de ruteni(II) amb lligands carboxilat, fosfina i carbonil el trobem en aquells d'estequiometria  $\text{RuCl}(\text{RCOO})(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3$  i  $\text{RuCl}(\text{RCOO})(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$  on R = alquil, aril o fluoroalquil.

En els primers el carboxilat actua com a lligand monodentat<sup>148</sup> (Figura III.1.1) mentre que en els segons actua com a lligand quelant (Figura III.1.1). En els primers estudis<sup>146,149</sup> no es podia distingir entre els isòmers (a) i (b) per manca de

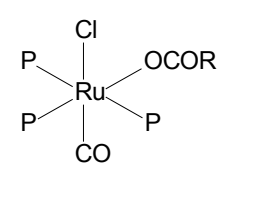


Figura III.1.0

dades espectroscòpiques, però més tard<sup>150</sup> els estudis per difracció de raigs X varen permetre afirmar que es formava l'isòmer (b) (Figura III.1.2).

(En moltes de les molècules dibuixades en aquest apartat usarem únicament l'àtom de fòsfor per representar una fosfina, generalment trifenilfosfina).

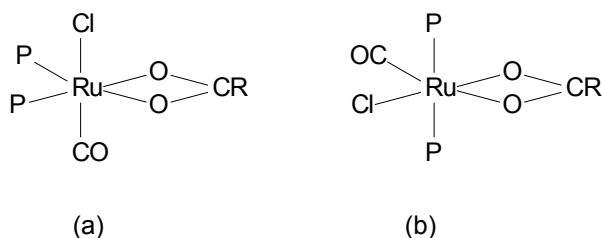
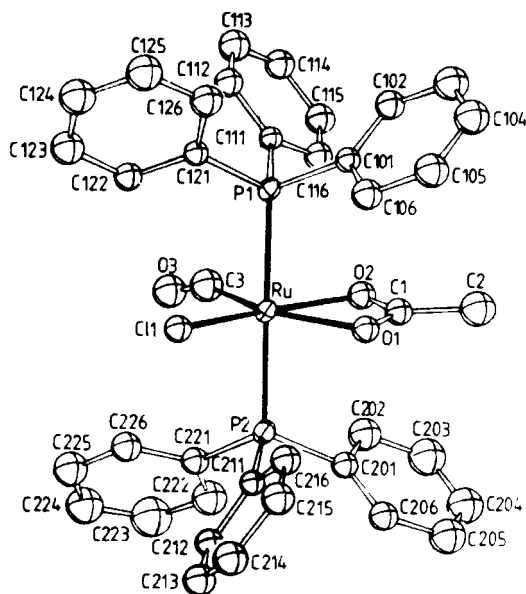


Figura III.1.1

<sup>148</sup> M.S. Lupin, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 741.

<sup>149</sup> A. Dobson, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 370.

<sup>150</sup> R.A. Sánchez-Delgado, U. Thewalt, N. Valencia, A. Andriollo, R-L. Márquez-Silva, J. Puga, H. Schöllhorn, H-P. Klein, B. Fontal, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1097.

Figura III.1.2 Estructura cristal·lina de  $\text{RuCl}(\text{OCOMe})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 

Aquests mateixos compostos s'han sintetitzat amb lligand hidrur:  $\text{RuH}(\text{RCOO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  i  $\text{RuH}(\text{RCOO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ , però en aquest cas les dades espectroscòpiques (Ressonància Magnètica Nuclear de  $^1\text{H}$ ) sí que permeten assignar els isòmers formats (Figura III.1.3<sup>145</sup> i Figura III.1.4<sup>147</sup> respectivament).

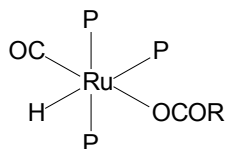


Figura III.1.3

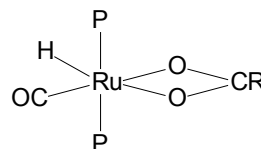
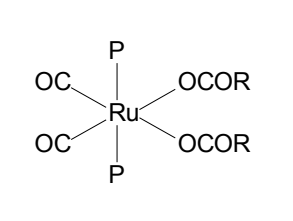


Figura III.1.4



Un altre exemple d'aquests compostos és la família d'estequiometria  $\text{Ru}(\text{RCOO})_2(\text{CO})_2\text{P}_2$  (on  $\text{R} = \text{H}$ , alquil, aril i fluoroalquil) en els quals no hi ha vacants de coordinació i el carboxilat actua sempre com a lligand monodentat.<sup>147,149,145,151,152,153</sup>

<sup>151</sup> J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4008.

<sup>152</sup> B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 689.

<sup>153</sup> M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.*, **259** (1983) 1523.

En canvi, en els compostos d'estequiometria  $\text{Ru}(\text{RCOO})_2(\text{CO})\text{P}_2$  un dels lligands actua com a monodentat i l'altre com a bidentat i es proposa certa fluxionalitat o intercanvi intramolecular entre ambdós.<sup>146,147,154</sup>

Aquest intercanvi i l'estructura que prenen (Figura III.1.5) queden demostrats amb estudis de Ressonància Magnètica Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  i  $^{19}\text{F}$  a temperatura variable.<sup>149,145,155</sup>

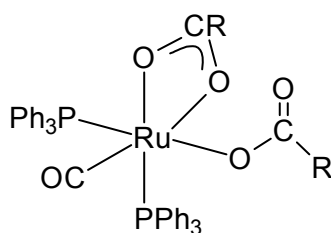
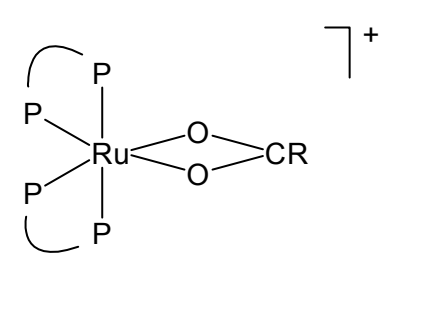


Figura III.1.5

Encara que el lligand fosfina més usat sigui la trifenilfosfina, moltes vegades se substitueix aquesta per altres lligands a fi i efecte d'ampliar els estudis de reactivitat dels complexos, d'obtenir informació sobre l'estructura o de fixar una determinada posició.

Amb aquesta última finalitat s'utilitzen moltes vegades difosfines per a que actuïn com a lligand quelant.



Un exemple d'aquests complexos amb lligands carboxilat i difosfines el trobem en el treball de Boyar *et al.*<sup>156</sup> en el qual s'obtenen complexos del tipus  $[\text{Ru}(\text{RCOO})(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2]^+$  (on R = Me, Et,  $^t\text{Bu}$ , Ph i  $\text{CF}_3$  i  $n = 1-3$ ) on tots els lligands actuen com a quelants.

<sup>154</sup> A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 786.

<sup>155</sup> C.J. Creswell, A. Dobson, D.S. Moore, S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2055.

<sup>156</sup> E.B. Boyar, P.A. Harding, S.D. Robinson, C.P. Brock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 1771.

Per al complex  $[\text{Ru}(\text{MeCOO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{BPh}_4$  es coneix l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X on es pot veure que la geometria al voltant de l'àtom de ruteni és molt distorsionada a causa de les tensions imposades pels anells de quatre membres (Figura III.1.6).

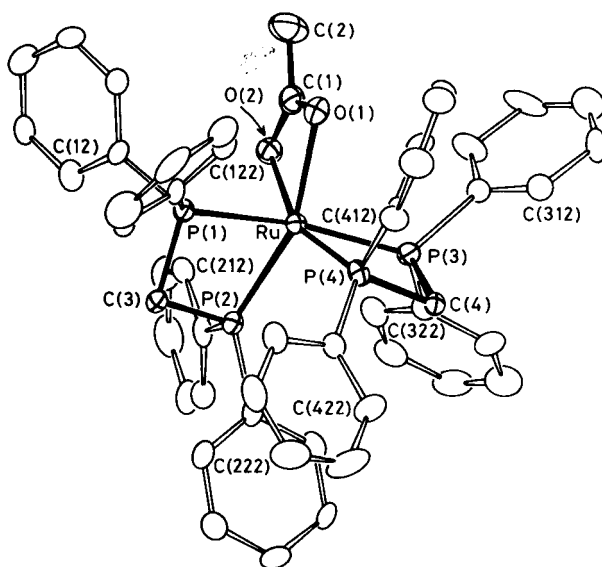
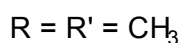
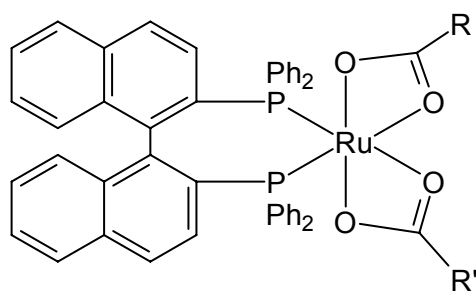


Figura III.1.6 Perspectiva del complex catiónic  $[\text{Ru}(\text{MeCO}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$

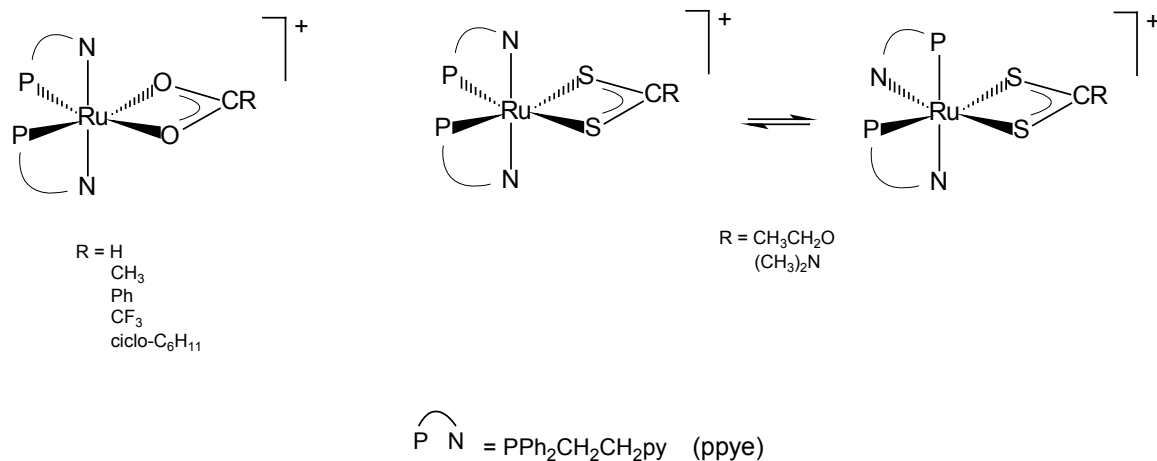
Un altre exemple molt conegut de complexos amb lligands carboxilat i fosfina quelant és el sintetitzat per Noyori *et al.*<sup>157</sup>  $[\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{OAc})_2]$  que s'utilitza com a catalitzador en la hidrogenació asimètrica d'un gran nombre de substrats.



<sup>157</sup> T. Ota, H. Takayo, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 3174.

L'últim exemple que voldríem destacar per tenir certa proximitat al nostre treball, tal i com veurem en aquest capítol, són els complexos de ruteni(II) amb lligands quelatants  $RCE_2^-$  ( $E = O$  o  $S$ ) i 1-(difenilfosfino)-2-(2-piridil)età (ppye).<sup>158</sup>

Aquests són compostos monomèrics amb lligands carboxilat i ditiocarboxilat i amb lligands bidentats hemilàbils P,N.



L'estructura cristal·lina de  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{ppye})_2]^+$  i  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{ppye})_2]^+$  mostra una geometria octaèdrica distorsionada generada, en aquest cas, pel petit angle O-Ru-O (Figura III.1.7).

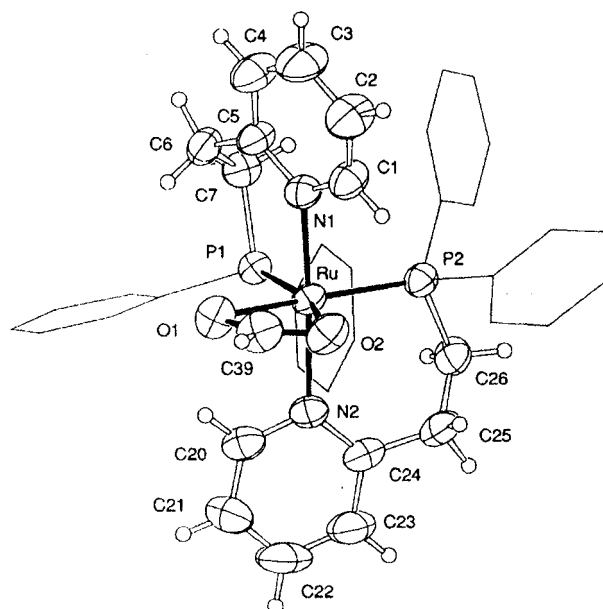
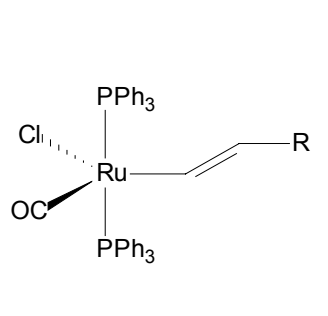


Figura III.1.7 Estructura molecular de  $[\text{Ru}(\text{HCO}_2)(\text{ppye})_2]^+$  amb els anells fenil simplificats per claredat

<sup>158</sup> A. Del Zotto, E. Rocchini, F. Pichierri, E. Zangrando, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta*, **299** (2000) 180.

Els únics compostos monomèrics amb lligands que contenen sofre que s'han trobat a la bibliografia són complexos amb ditiocarboxilats com els de Del Zotto *et al.*<sup>158</sup> i les referències allà citades, i altres treballs com els realitzats en el nostre grup de recerca. No hem trobat, però, exemples de complexos monòmers amb lligands ditiolat.



Tal com dèiem, en el grup de recerca dins el qual es realitza aquesta tesi s'ha treballat àmpliament amb complexos monòmers de ruteni(II): partint del complex  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  té lloc la inserció d'acetilens<sup>159</sup> i el posterior assaig de la reactivitat en front de molècules neutres com  $\text{CO}$ <sup>160</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>161</sup> i  $\text{CS}_2$ <sup>162</sup>, i molècules aniòniques quelants com carboxilats<sup>163</sup>, carboxilats amb cadena polièter<sup>164</sup>, ditiocarboxilats i ditiocarbamats<sup>165</sup>.

### **Rutes sintètiques dels complexos monòmers amb lligands carboxilat**

Arribat el moment d'estudiar quina és la manera de sintetitzar aquests compostos, hom s'adona que existeixen moltes vies de síntesi diferent, partint de reactius variats, la majoria d'elles sorgides arrel dels estudis de reactivitat.

Si bé no podem parlar, doncs, d'un mètode general, podem dir que la manera més estesa de formar-los és partir d'un altre complex més senzill (o fins i tot de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i fer-lo reaccionar amb l'àcid corresponent.

Malgrat això, també trobem la seva formació emprant complexos carboxilats en presència de fosfines. En aquest cas poden sintetitzar-se usant com a producte de partida un complex dimèric.

Per tal de donar alguns exemples d'aquestes reaccions, hem triat aquells complexos dels quals hem parlat en l'apartat anterior. Val a dir que no pretén ser més que una vista ràpida a la seva síntesi i no un estudi exhaustiu.

<sup>159</sup> M.R. Torres, A. Vegas, A. Santos, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **309** (1986) 169.

<sup>160</sup> H. Loumrhari, J. Ros, M.R. Torres, A. Santos, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 255.

<sup>161</sup> H. Loumrhari, J. Ros, R. Yáñez, M.R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) 233.

<sup>162</sup> M.R. Torres, A. Perales, J. Ros, *Organometallics*, **7** (1988) 1223.

<sup>163</sup> M.R. Torres, A. Perales, H. Loumrhari, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 379.

<sup>164</sup> J. Muniente Miras, Tesi Doctoral en curs.

<sup>165</sup> H. Loumrhari, J. Ros, M.R. Torres, *Polyhedron*, **10** (1991) 421.



Així, per exemple, els complexos de fórmula  $\text{RuX(RCOO)P}_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) se sintetitzen a partir del dihidrur  $\text{RuH}_2\text{P}_4$  o del dicloro  $\text{RuCl}_2\text{P}_3$  en presència d'àcid carboxílic o de la sal sòdica respectivament.

Encara que també es poden sintetitzar amb  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , l'àcid carboxílic i la fosfina en medi KOH.

També es troba com a producte de partida el complex  $\text{RuHCl(CO)P}_3$  que reacciona en condicions suaus amb el corresponent àcid carboxílic (Figura III.1.8).<sup>146,147,149</sup>

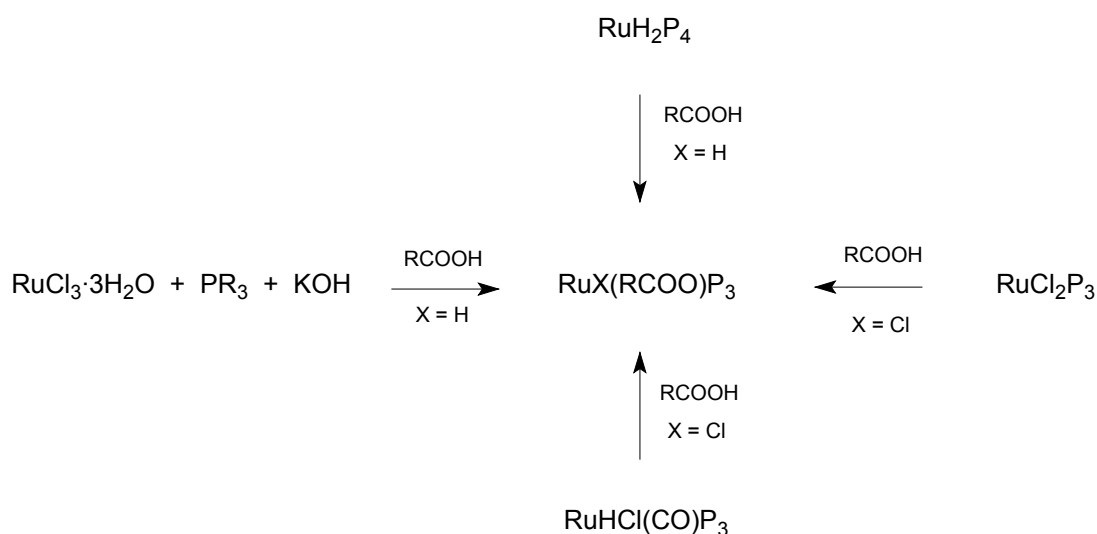
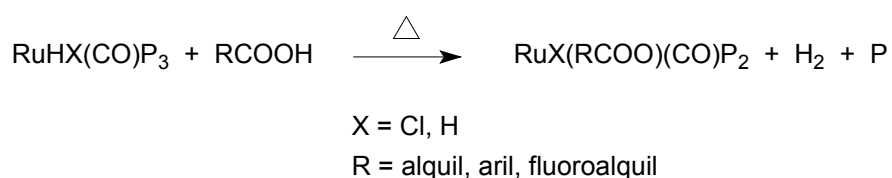
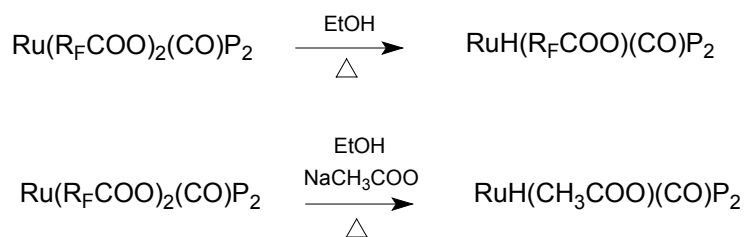


Figura III.1.8 Esquema de síntesi de  $\text{RuX(RCOO)P}_3$

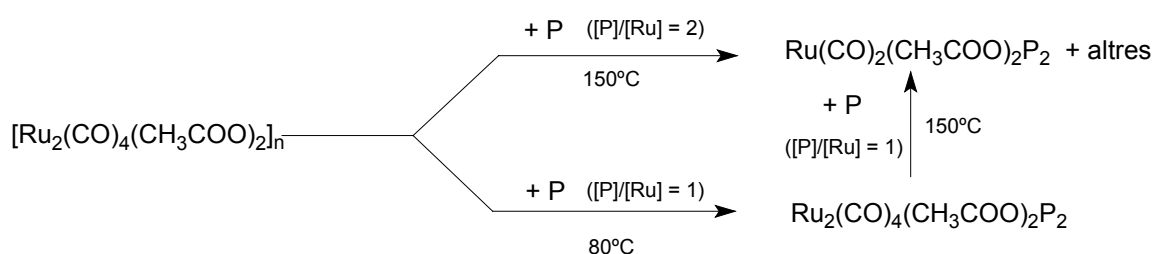
Per als complexos que contenen, a més a més, lligand carbonil ( $\text{RuX(RCOO)(CO)P}_2$ ) podríem dir que la síntesi general respon a la següent equació:<sup>146,147,149,150</sup>



Aquests complexos els trobem també en un treball de Dobson i Robinson<sup>145</sup> sintetitzats a partir de complexos trifluoroalquilats:

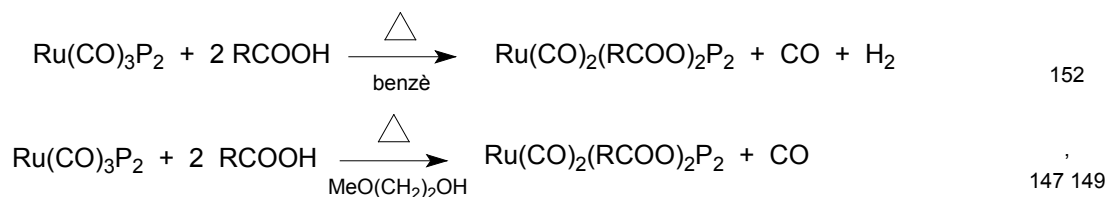


Dels complexos de fórmula  $\text{Ru}(\text{RCOO})(\text{CO})_2\text{P}_2$  voldríem destacar una part de l'esquema de síntesi que trobem al treball de Bianchi *et al.*<sup>153</sup>:

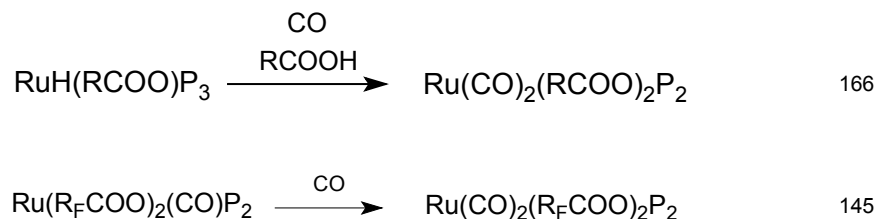


En aquest esquema s'observa no només que partint del polímer s'obté el dímer en condicions suaus i el monòmer en condicions més dràstiques i excés de fosfina, sinó que escalfant el dímer a 150°C en presència de fosfina es forma també el monòmer.

No és, però, l'única manera d'aconseguir aquests monòmers. Normalment es fa a partir de  $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{P}_2$  en presència d'àcid carboxílic:

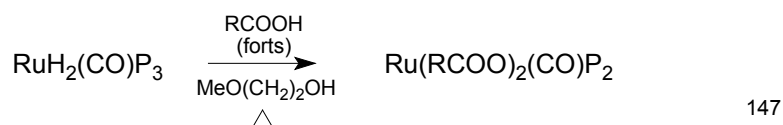
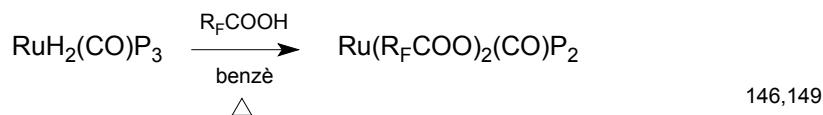


També s'han sintetitzat a partir d'altres carboxilats, bombollejant CO:

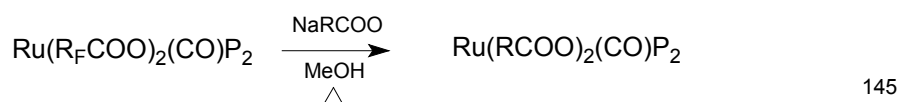


<sup>166</sup> D. Rose, J.D. Gilbert, R.P. Richardson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2610.

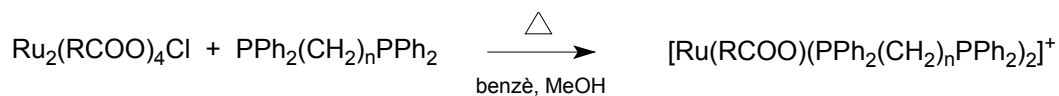
Els complexos que contenen dos lligands carboxilat, un dels quals actua com a monodentat i l'altre com a bidentat,  $\text{Ru}(\text{RCOO})_2(\text{CO})\text{P}_2$ , s'han sintetitzat majoritàriament per addició de l'àcid carboxílic corresponent:



Igual que en el cas anterior, també s'obté per substitució del trifluoroacetat:



Els complexos de Boyar *et al.*<sup>156</sup> comentats a l'apartat anterior que contenen lligands difosfina quelatants se sintetitzen a partir del dímer de Ru(II,III)  $\text{Ru}_2(\mu\text{-RCOO})_4(\text{Cl})$  en presència de la difosfina:



Per contra, els complexos de Noyori  $[\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{AcO})_2]$  s'obtenen normalment en fer reaccionar el polímer  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  amb el lligand BINAP amb trietilamina en toluè a reflux. Després de purificar convenientment es precipita en presència d'acetat sòdic.

Quant al complex amb el lligand ppye del qual comentàvem que tenia certa similitud als nostres complexos, es formen partint del dímer  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{ppy}_e)_4](\text{PF}_6)_2$  en acetonitril. Inicialment s'obté el monòmer solvatat i afegint el corresponent carboxilat de sodi obtenim el complex quelat  $\text{Ru}(\text{RCOO})(\text{ppy}_e)_2^+$ .<sup>158</sup>

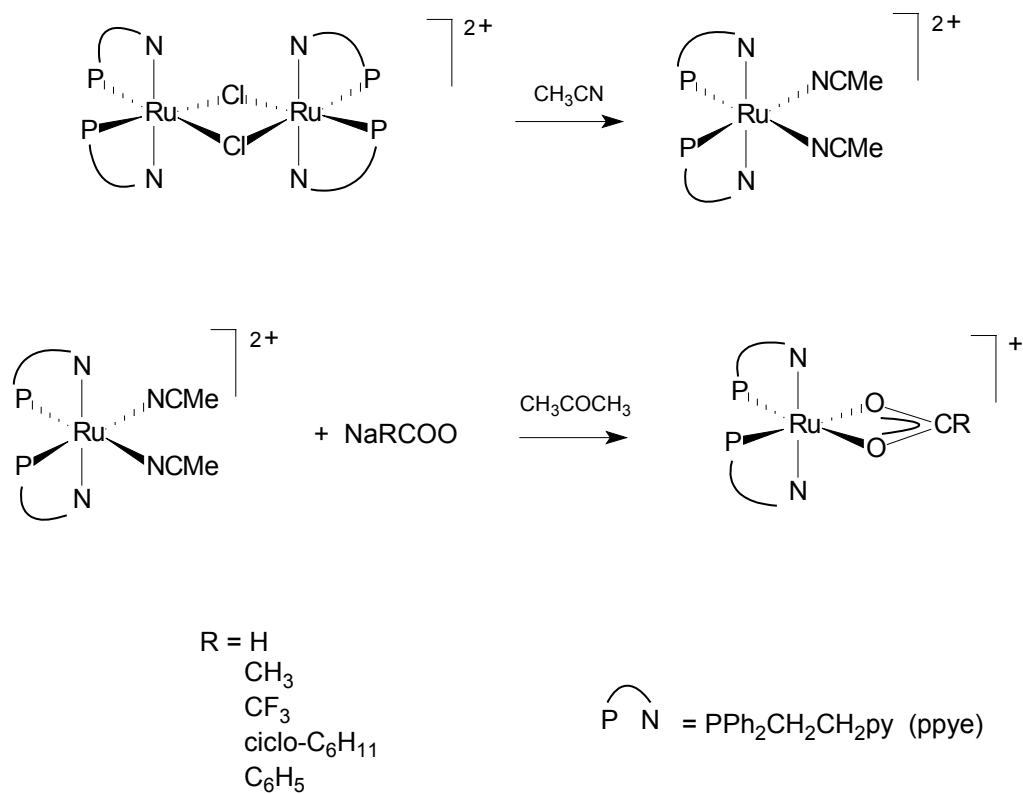


Figura III.1.9

I paral·lelament succeeix la reacció amb la corresponent sal del ditiocarboxilat:

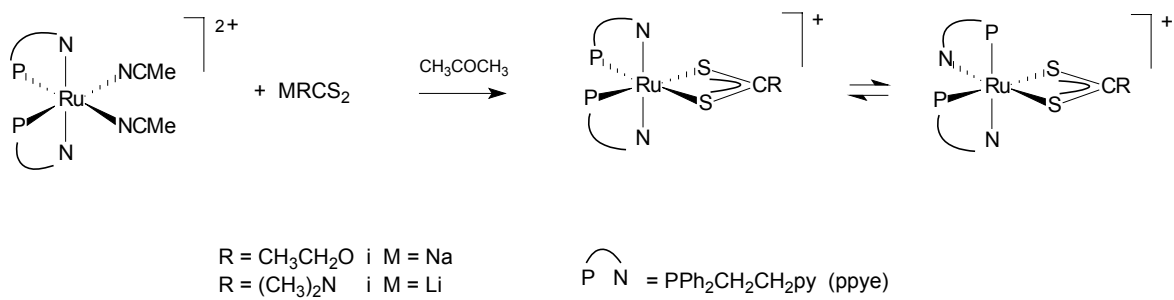


Figura III.1.10

## 2. OBJECTIUS

En aquest capítol ens hem marcat l'objectiu d'aprofundir en l'estudi dels complexos monòmers de ruteni(II) amb lligands carbonil, la fosfinopiridina  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  i el carboxilat que es formen en fer reaccionar  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en àcid carboxílic i el lligand P-N.

També hem estès aquest estudi cap a la síntesi de complexos monòmers de ruteni(II) amb lligand ditiolat.

Tal i com s'ha explicat en els apartats anteriors, no hi ha complexos monòmers de Ru(II) amb lligands carboxilat, CO i PN ( $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$ ) descrits prèviament a la literatura. Els més propers descrits serien els que es mostren a la Figura III.1.9. Sens dubte aquests ens serviran de guia a l'hora de fer algunes assignacions o de comprendre el seu comportament.

Mitjançant l'addició de 1,2-etanditiol a un d'aquests complexos s'ha format un compost monòmer de ruteni(II) amb carbonils, i, exactament igual que en el cas anterior, la  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  i el ditiolat actuant com a lligands quelants.

Malgrat que els compostos que mostra la Figura III.1.10 són molt similars, no tenim coneixement de que s'hagin descrit prèviament complexos d'aquest tipus.

Pel que fa a la manera com han estat sintetitzats, observem que correspon a la via més estesa per formar complexos monòmers, és a dir, partint de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , en presència d'àcid, i afegint la fosfina. Cal destacar que és aquesta mateixa reacció la que en el Capítol II donava lloc a complexos dímers amb  $\text{PPh}_2\text{py}$ .

Com hem vist en la introducció, és quan es treballa en condicions dràstiques i amb manca de lligand en el medi quan es formen complexos monomèrics. No són aquestes, però, les condicions en les quals s'han sintetitzat aquests monòmers.

Tot fa pensar que aquesta diferència de comportament rau en el lligand fosfina, ja que en el cas de la  $\text{PPh}_2\text{py}$  es formen dímers, mentre que en la cas de la  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  es formen monòmers.

Aquesta tendència es pot explicar gràcies a l'estabilitat que tenen els anells de cinc membres que es formen quan aquesta fosfina actua com a lligand quelant.<sup>167</sup>

<sup>167</sup> W.J. Knebel, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 632.

Per contra, el lligand PPh<sub>2</sub>py només actua com a lligand quelant quan se'l força a aquesta situació, com en els complexos catiónics del Capítol I, eliminant un clorur, formant un anell tens de quatre membres.

En qualsevol altra situació prefereix actuar com a lligand monodentat o bé com a lligand pont entre dos àtoms metàl·lics, com en el cas dels complexos de Field.<sup>127,168</sup>

---

<sup>168</sup> Z-Z. Zhang, H. Cheng, *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 1.

## 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 3.1. Complexos amb PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py i lligands carboxilat HCOO<sup>-</sup> i CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

#### *Mètode sintètic i propietats físiques*

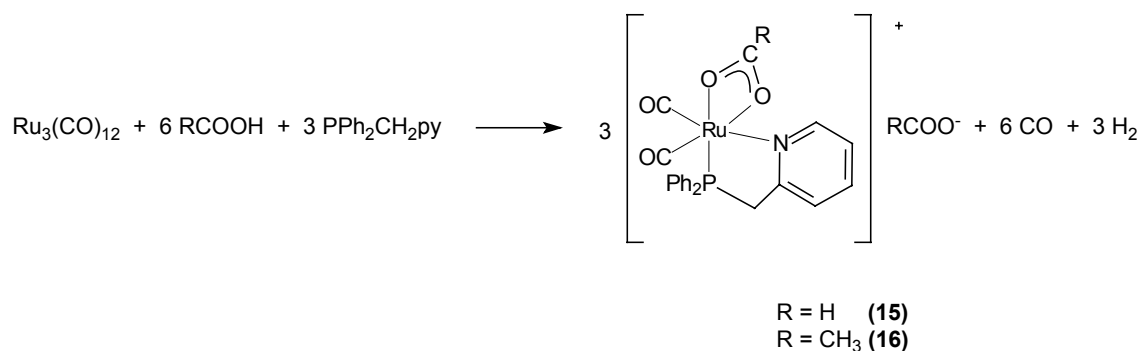
Es mesclen 0.3 g (0.47 mmol) de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> amb 15 mL de l'àcid corresponent (àcid fòrmic o àcid acètic) a reflux durant 2 hores. A continuació s'afegeixen 0.37 g (1.35 mmol) de PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py i es deixa agitant a reflux durant mitja hora més.

S'evapora a sequedat i es precipita amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i èter dietílic. S'obté un sòlid de color groc, que en el cas de l'àcid fòrmic correspon al producte desitjat amb un rendiment del 63%.

Quan treballem amb àcid acètic, l'espectre de Ressonància Magnètica Nuclear de <sup>1</sup>H del cru de reacció mostra que conté mescla de productes. Aquesta se separa per cromatografia en columna amb una mescla d'acetat d'etil i metanol 1:1. S'obté un sòlid blanc amb un rendiment del 52%.

En ambdós casos, el sòlid és soluble en dissolvents polars com el metanol i en dissolvents poc polars com el THF o el clorur de metilè. És insoluble en solvents no polars com l'hexà.

Convé manipular-lo sota atmosfera inert donat que és inestable a l'aire.



## Dades espectroscòpiques

### Espectroscòpia d'infraroig

A l'espectre d'Infraroig a la regió entre 2100 i 1900  $\text{cm}^{-1}$  s'observen dues bandes d'intensitat forta a 2069 i 2006  $\text{cm}^{-1}$  pel compost **(15)** i a 2064 i 2000  $\text{cm}^{-1}$  pel compost **(16)** degudes als lligands carbonil.

S'observa una banda ampla d'intensitat forta que s'assigna a  $\nu(\text{OCO})_{\text{asimètrica}}$  del contraanió  $\text{RCOO}^-$  a 1624  $\text{cm}^{-1}$  per al compost **(15)** i a 1569  $\text{cm}^{-1}$  per al compost **(16)**. Al voltant de 1500  $\text{cm}^{-1}$  s'esperaria la banda deguda a la vibració de tensió asimètrica del carboxilat que actua com a lligand quelant però aquesta es troba amagada sota la banda ampla comentada anteriorment.

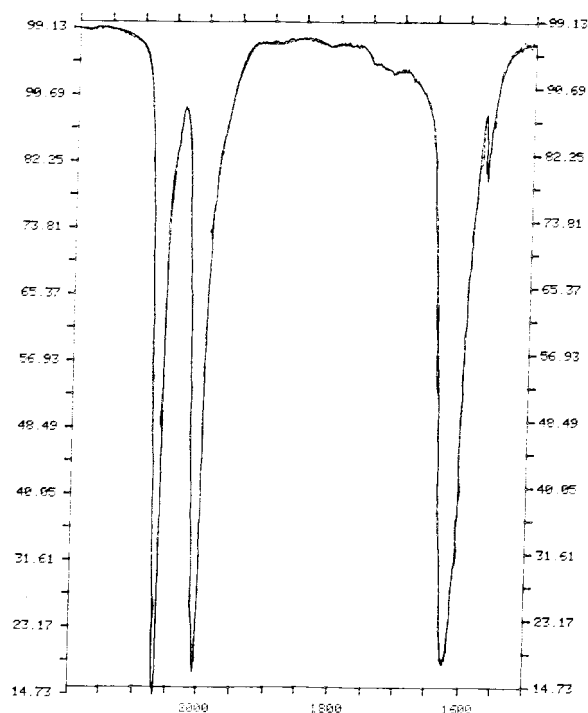


Figura III.3.1 Espectre IR del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (15)



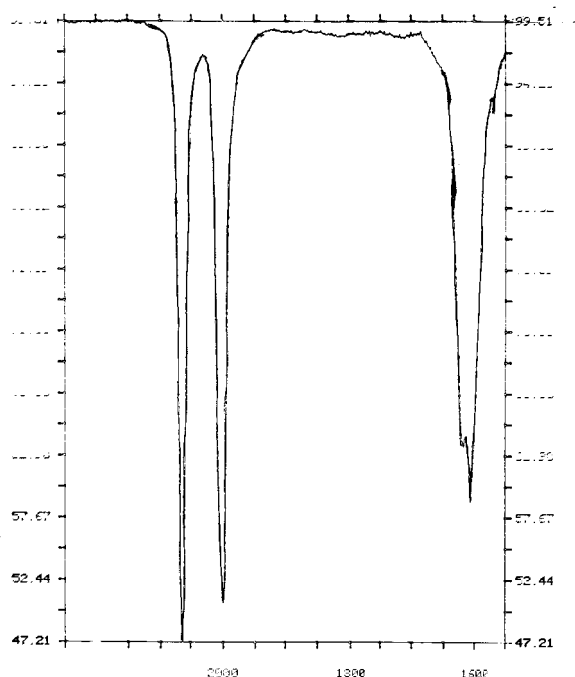


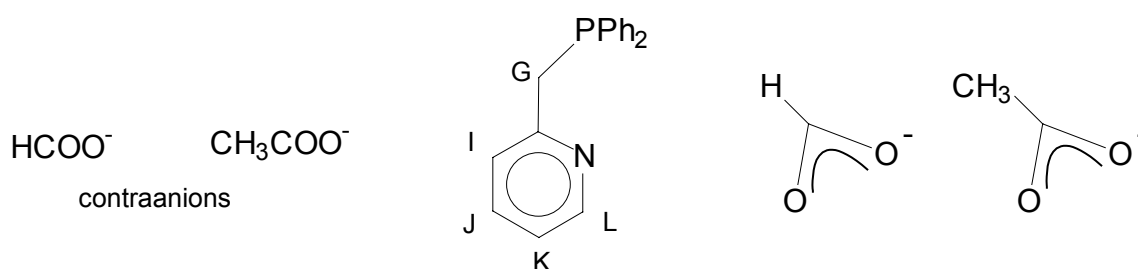
Figura III.3.2 Espectre IR del complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (16)

### Ressonància Magnètica Nuclear

Tots els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### • $^1\text{H}$ -RMN

A l'espectre de Ressonància Magnètica Nuclear de protó s'observen els senyals corresponents als lligands carboxilat i fosfina coordinats, així com al carboxilat que actua de contraanió:



Per tal que sigui més entenedor, disposarem els valors dels desplaçaments químics, així com els de les constants d'acoblament en forma de taula.

De la Taula III.3.1 cal destacar que anomenem R al substituent del carboxilat quan aquest actua com a lligand quelant i R\* quan actua com a contraanió, i per tant correspondrà a H per al complex (15) i a  $\text{CH}_3$  per al complex (16).

També voldríem comentar que els protons del grup G no són equivalents en cap de les molècules, i per tant s'acoblen cadascun amb l'àtom de fòsfor i amb el protó veí. Els anomenem G<sub>a</sub> i G<sub>b</sub> segons la seva posició, atès que no podem distingir-los.

Complex	Desplaçaments químics $\delta$ en ppm					
	R (J <sub>HP</sub> en Hz)	R*	G <sub>a</sub> (J <sub>ab</sub> , J <sub>aP</sub> en Hz)	G <sub>b</sub> (J <sub>ab</sub> , J <sub>bP</sub> en Hz)	Fenils i py	H <sub>L</sub> (J <sub>LK</sub> en Hz)
(15)	8.47 d (10.93)	7.85 s	4.05 dd (16.7, 12.4)	4.38 dd (16.7, 12.2)	7.63 m	8.98 d (5.37)
(16)	1.53 s	2.20 s	3.99 dd (16.4, 11.6)	4.34 dd (16.4, 12.2)	7.68 m	8.98 d (5.69)

Taula III.3.1 Desplaçaments químics de l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN.  
d = doblet, s = singlet, dd = doble doblet, m = multiplet

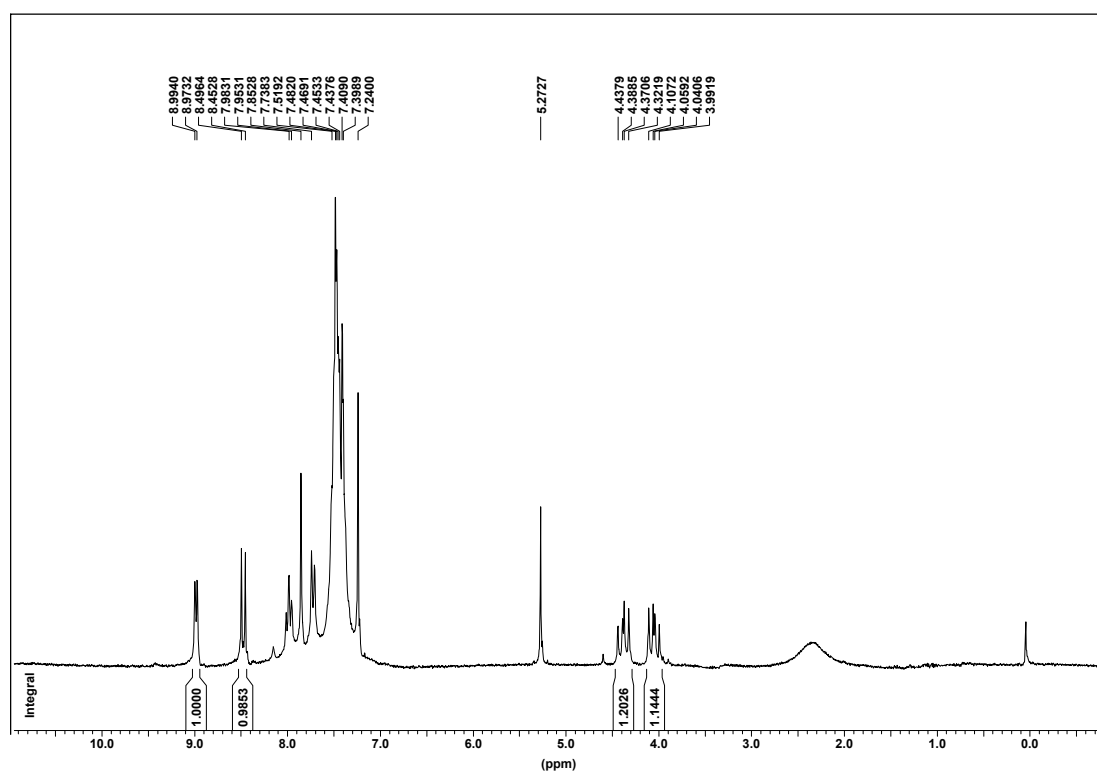


Figura III.3.3 Espectre de <sup>1</sup>H-RMN del complex [Ru(HCOO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]HCOO (15)

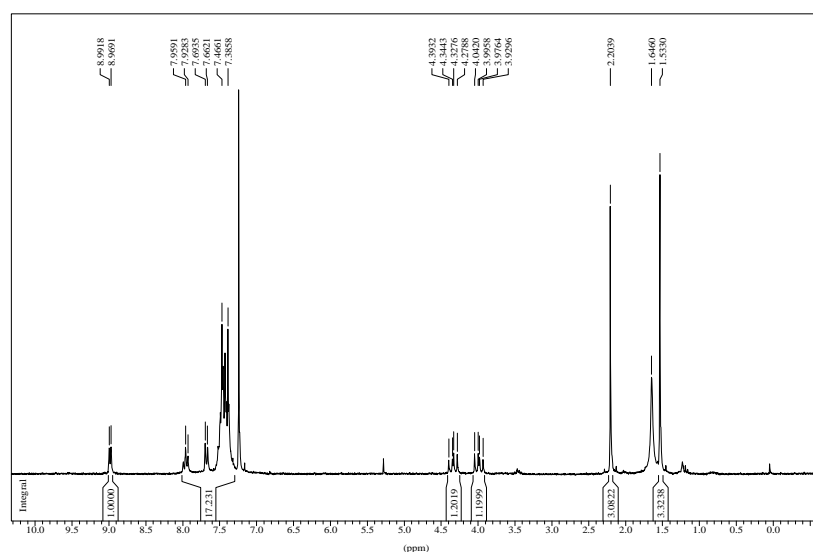


Figura III.3.4 Espectre de  $^1\text{H}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (**16**)

L'espectre de ressonància Magnètica Nuclear de protó desacoblat de fòsfor ( $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN) ens ajuda a determinar els valors de les diferents constants d'acoblament amb aquest nucli ja que en aquests espectres desapareixen els acoblaments amb el fòsfor. D'aquesta manera els protons del grup G donen lloc a dos senyals en forma de doblet degut a l'acoblament amb el protó en posició geminal.

En aquest mateix espectre per al complex (**15**) (Figura III.3.5) el protó del lligand format s'observa a 8.5 ppm en forma de singlet, la qual cosa és indicativa que aquest senyal pertany al protó d'una molècula coordinada.

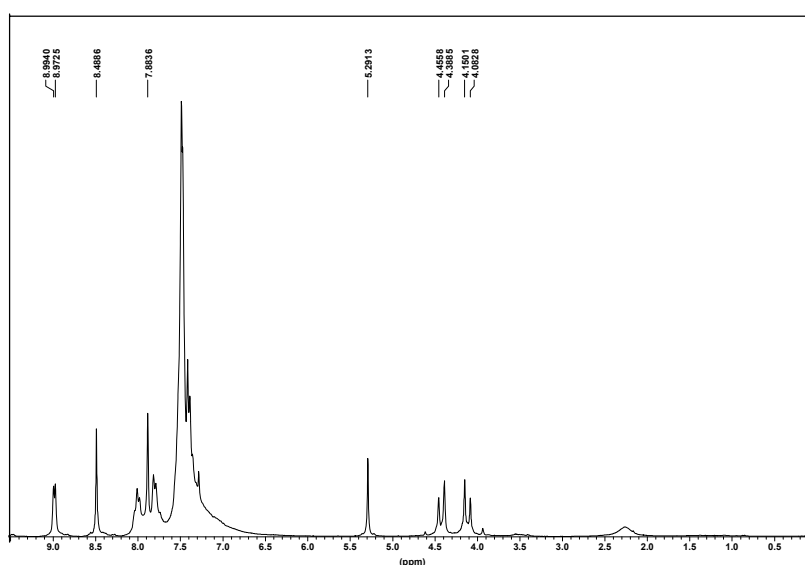


Figura III.3.5 Espectre de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (**15**)

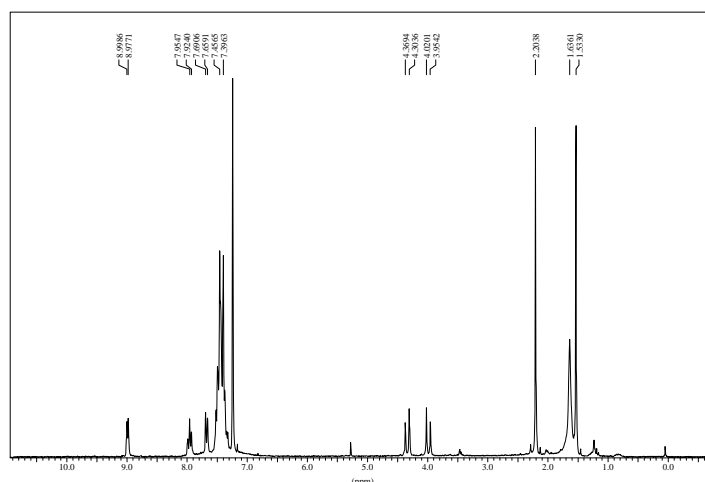
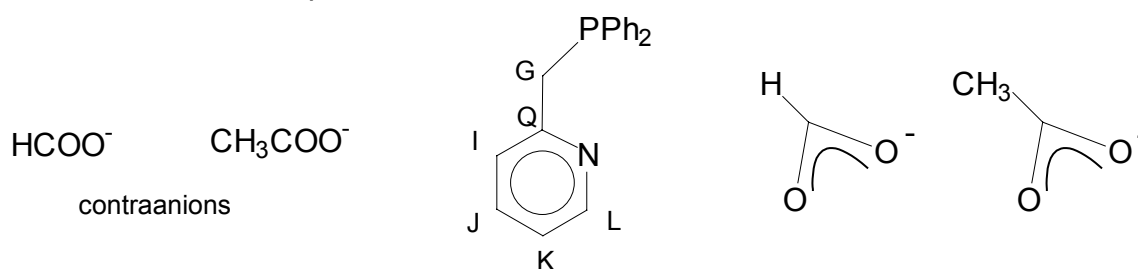


Figura III.3.6 Espectre de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (16)

•  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

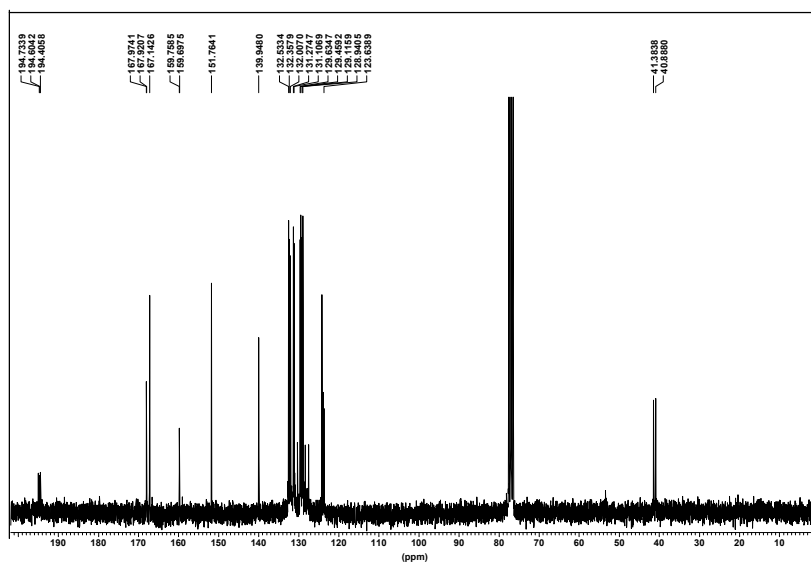
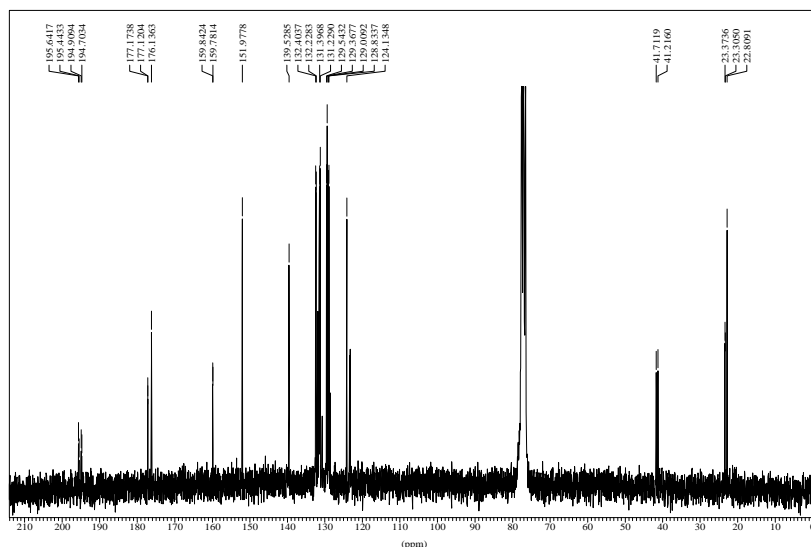
A l'espectre de Ressonància Magnètica Nuclear de carboni es poden veure els senyals corresponents als lligands carboxilat i fosfina, així com els lligands carbonil i el carboxilat que actua com a contraanió:



A la Taula III.3.2 es mostren els desplaçaments químics (amb les constants d'acoblament P-C entre parèntesi) dels complexos (15) i (16). S'han marcat amb asterisc aquells que pertanyen a les molècules que actuen com a contraanió (tant per al carboni del grup  $\text{COO}^-$  com els del metil).

Comp.	Desplaçaments químics( $\delta$ ) en ppm								
	$\text{CH}_3^*$	$\text{CH}_3$ (J/Hz)	G (J/Hz)	Fenils i piridina	L	Q (J/Hz)	$\text{COO}^*$	COO (J/Hz)	CO (J/Hz)
(15)	-	-	41.14 d (31.19)	123.64- 139.95	151.76 s	159.73 d (3.78)	167.14 s	167.95 d (3.36)	194.51 d (12.48) 194.83 d (12.95)
(16)	22.81 s	23.34 d (4.32)	41.46 d (31.19)	123.25- 139.53	151.98 s	159.81 d (3.83)	176.14 s	177.15 d (3.36)	194.81 d (12.95) 195.54 d (12.48)

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


 Figura III.3.7 Espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (15)

 Figura III.3.8 Espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (16)

Les assignacions dels espectres de Resonància Magnètica Nuclear de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  s'han realitzat amb l'ajuda dels espectres de correlació heteronuclear (HMQC) i homonuclear (COSY).

A l'espectre HMQC del complex **(15)** (Figura III.3.9) es pot veure com els dos dobles doblats a 4.05 i 4.38 ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN estan enllaçats al

carboni que ressona a 41.14 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Per tant aquests són els dos protons geminals del grup G.

El doblet a 8.98 ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN corresponent al protó L de la piridina està relacionat amb el senyal a 151.76 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

El senyal en forma de singlet a 7.85 ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN que hem assignat al contraanió formiat està relacionat amb el singlet a  $\delta = 167.14$  ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

El senyal en forma de doblet a 8.47 ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN correspon al protó del lligand formiat, enllaçat al carboni que ressona a 167.35 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

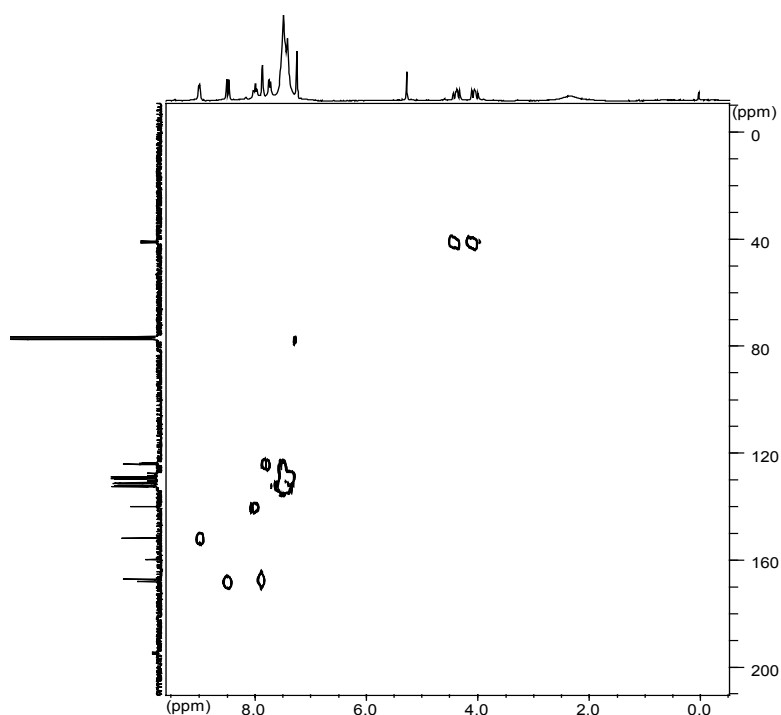


Figura III.3.9 Espectre HMQC per al complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (15)

Per altra banda, l'espectre de correlació homonuclear (COSY) (Figura III.3.10) ens mostra els pics creuats corresponents a l'acoblament del protó L de la piridina amb el protó K (que ressona a la zona dels fenils).

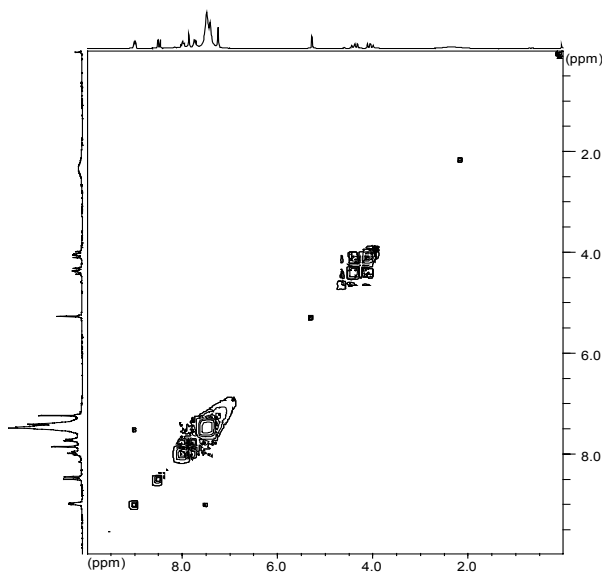


Figura III.3.10 Espectre COSY per al complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (15)

L'espectre de correlació heteronuclear (HMQC) del complex **(16)** (Figura III.3.11) ens mostra com el pic a 1.53 ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN, assignat al metil del lligand acetat coordinat, està relacionat amb el pic en forma de doblet a 23.34 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN. El protó que ressona a 2.20 ppm, assignat al metil de l'acetat contraanió, està relacionat amb el carboni que ho fa a 22.81 ppm. Els dos hidrògens del grup G estan enllaçats al carboni que ressona en forma de doblet a 41.46 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

L'hidrogen L de la piridina que ressona a  $\delta = 8.98$  ppm a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN està enllaçat al carboni que ressona a 151.98 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

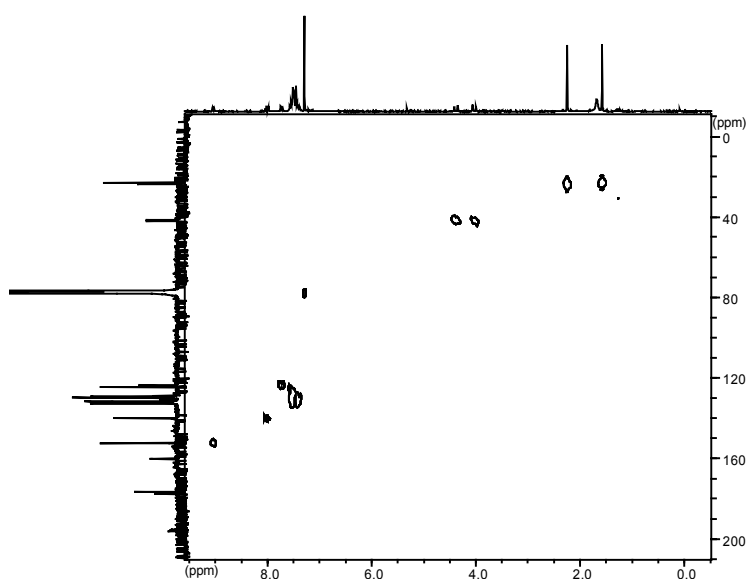


Figura III.3.11 Espectre HMQC per al complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (16)

A l'espectre COSY del complex **(16)** (Figura III.3.12) s'observa com els dos protons del grup G s'acoblen l'un amb l'altre mostrant un pic creuat a la zona entre 4 i 4.5 ppm. Es pot observar també l'hidrogen L de la piridina acoblat amb el seu hidrogen veí K que ressona a la zona dels fenils.

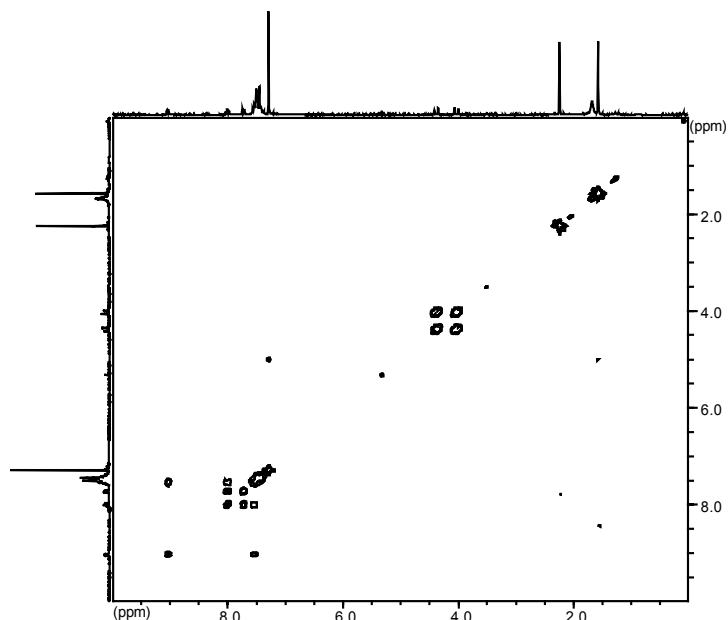


Figura III.3.12 Espectre COSY per al complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (**16**)

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

A l'espectre de  $^{31}\text{P}$  desacoblat de protó s'observa un únic senyal en forma de singlet a  $\delta = 58.3$  ppm per al complex **(15)** (Figura III.3.13) i a  $\delta = 58.7$  ppm per al complex **(16)** (Figura III.3.14). Aquest desplaçament del senyal cap a camps més baixos s'ha d'atribuir a la coordinació del lligand  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  en forma de quelat, tal com ja s'havia fet en aquest mateix treball per al compost **(6)**. A la bibliografia es troben compostos similars que presenten valors semblants de  $\delta$  per a lligands quelants.<sup>70,158</sup>



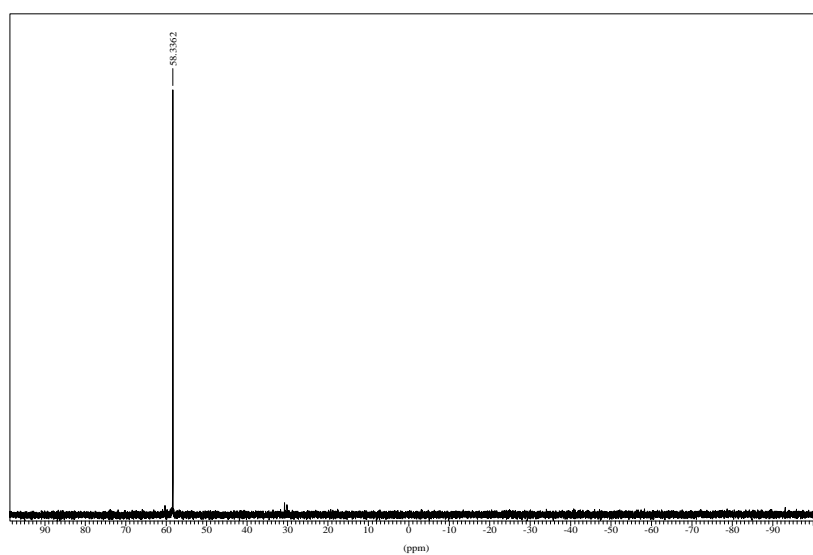


Figura III.3.13 Espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (**15**)

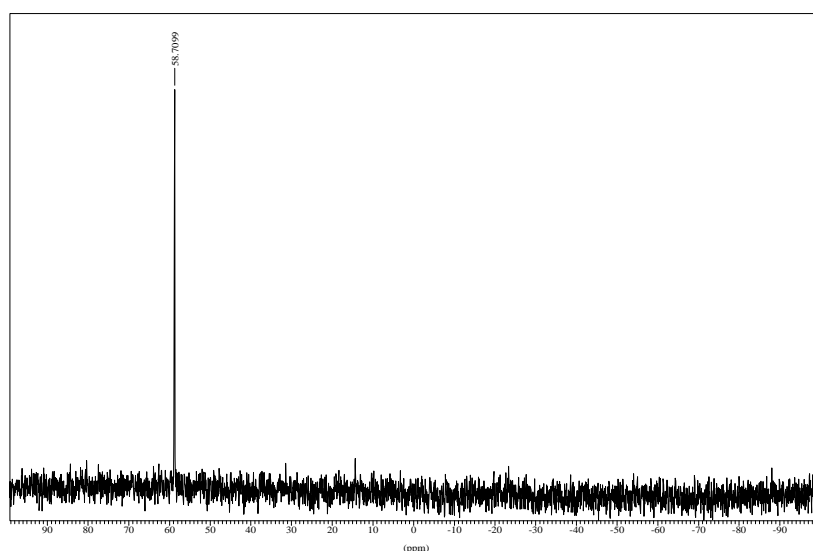


Figura III.3.14 Espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  (**16**)

#### Anàlisi elemental de C, H i N

Els resultats de les anàlisis elementals es mostren en forma de taula. A cada columna hi trobem el resultat experimental i, entre parèntesi, el teòric:

Complex	%C	%H	%N
$[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$ ( <b>15</b> )	49.2(50.4)	3.4(3.5)	2.2(2.7)
$[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>16</b> )	48.1(47.1)	4.4(3.8)	2.0(2.2)

### Espectrometria de masses Electrosprai

La tècnica d'ionització Electrosprai, ES o ESI (Electrospray Ionisation), és una tècnica API (Atmospheric Pressure Ionisation), que actua a pressió atmosfèrica i no a alt buit com és habitual en altres tècniques d'espectrometria de masses. En realitzar-se la ionització a pressió i temperatura pràcticament ambientals, és extremadament suau, aconseguint ions quasi moleculars intactes.

A la Figura III.3.15 es presenta l'espectre de masses Electrosprai del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  (**15**) on s'observa el pic més alt a  $479.6 \pm 0.2$  corresponent al pes molecular del catió present.

El pes molecular teòric per al catió  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]^+$  és de 479.4 uma.

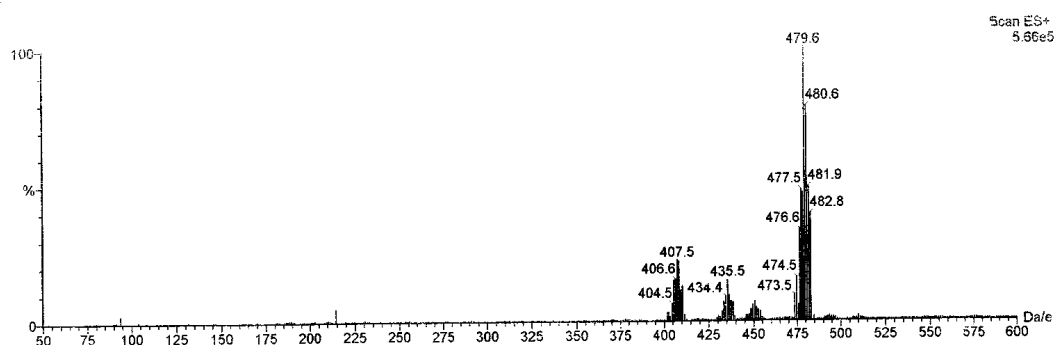


Figura III.3.15 Espectre de masses Electrosprai de  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$ .

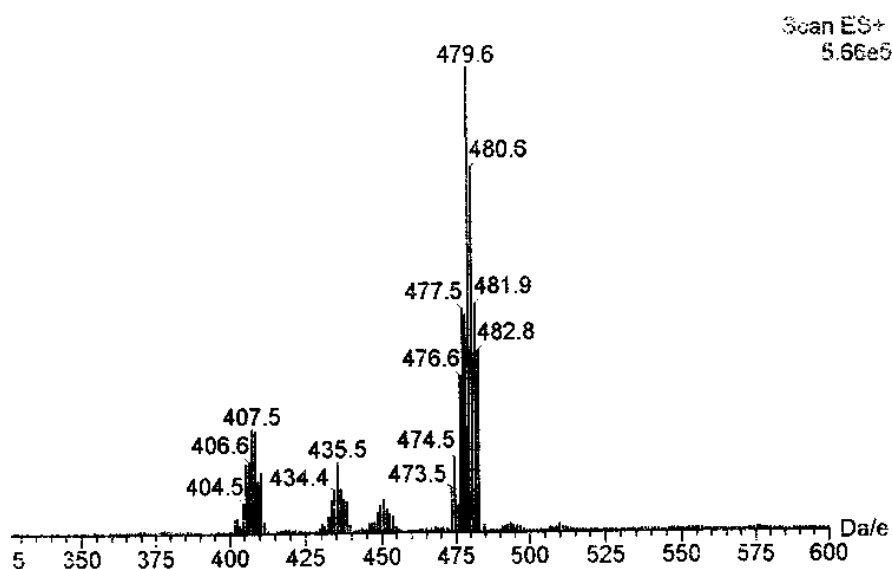
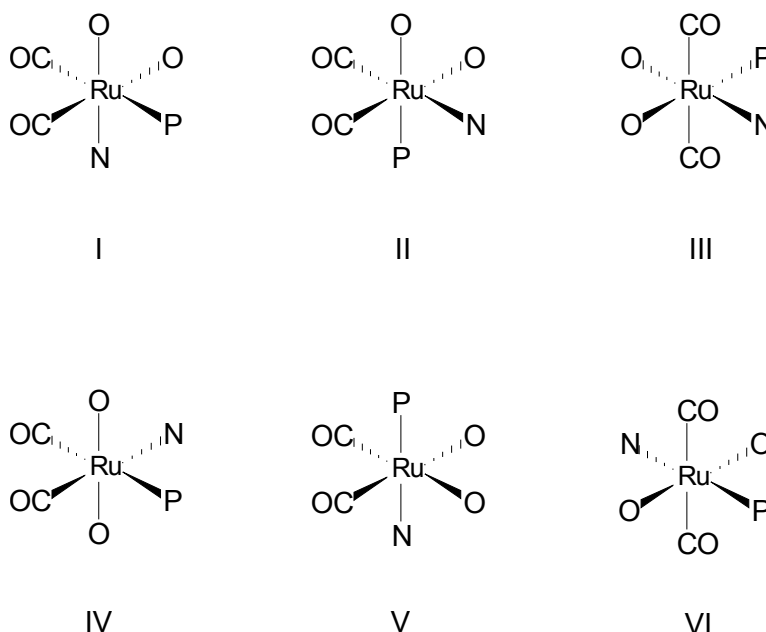


Figura III.3.16 Ampliació del pic molecular.

### Proposta estructural

A continuació es dibuixen les possibles estructures que podrien adoptar tant el complex **(15)** com el complex **(16)**, indicant únicament les posicions dels diferents àtoms. No es té en compte quins d'ells formen part de la mateixa molècula (ligands quelants) i, per tant, s'obvia l'existència d'alguns isòmers conformacionals:



Les estructures IV, V i VI quedarien descartades inicialment a causa de la improbabilitat que els àtoms coordinants dels lligands quelants estiguin situats en posició *trans*.

També quedaria descartada l'estructura III per la presència d'un pla de simetria que contindria els dos lligands quelants.

Aquest pla, faria equivalents els lligands carbonil, els quals mostrarien un únic senyal en forma de doblet a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i una banda intensa a l'espectre d'Infraroig. Les nostres molècules presenten dos doblets a la zona de carbonils a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i un única banda intensa a l'espectre d'IR.

A l'estructura I podem observar com l'àtom de fòsfor es troba en posició *cis* respecte d'un dels lligands carbonil i *trans* respecte de l'altre. Això originaria dos senyals a la zona de carbonils a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN amb dues constants

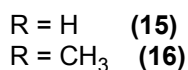
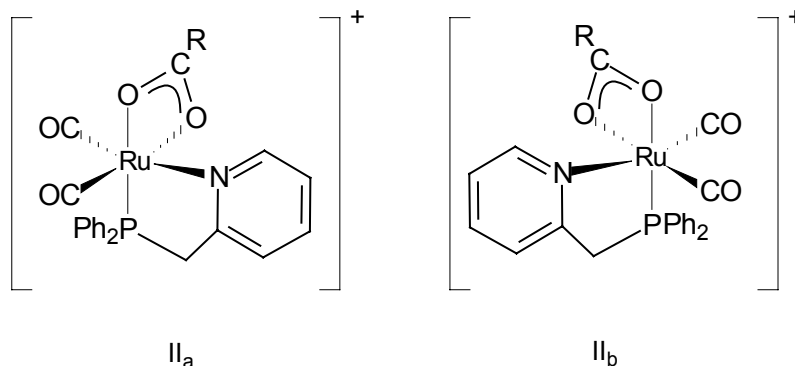
d'acoblament totalment diferents: la constant P-C<sub>cis</sub> es troba al voltant de 10 Hz mentre que la constant P-C<sub>trans</sub> és de l'ordre de 80-100 Hz.<sup>169</sup>

Ambdós complexos presenten a la zona de carbonils d'aquest espectre dos doblets amb dues constants que es troben al voltant de 10 Hz, indicatives de que els dos carbonils es troben en posició *cis* respecte del fòsfor. Podem, per tant, descartar raonablement l'estructura I.

L'estructura II està d'acord amb totes les dades espectroscòpiques que presenten els complexos sintetitzats i que s'han discutit prèviament: proposem, doncs, una estructura que conté l'àtom de fòsfor en posició *cis* als dos lligands carbonil, a l'àtom de nitrogen de la piridina i a un dels oxígens del lligand carboxilat, i en posició *trans* a l'altre oxigen d'aquest mateix lligand.

Les posicions relatives dels dos lligands carbonil i dels lligands quelants són *cis* i, per últim, l'àtom de nitrogen es troba en posició *cis* respecte d'un dels carbonils i en *trans* respecte de l'altre.

Ara bé, aquestes molècules es podrien trobar en forma de qualsevol dels dos enantiòmers (II<sub>a</sub> i II<sub>b</sub>) però, malauradament, no es poden distingir amb cap de les tècniques utilitzades.



<sup>169</sup> a) S. I. Hommeltoft, A. D. Cameron, T. A. Shackleton, M. E. Fraser, S. Fortier, M. C. Baird, *Organometallics*, **5** (1986) 1380. b) R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljevic, L. Solujic, J. Fischer, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 4132.

### 3.2. Complex amb PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py i lligand ditiolat

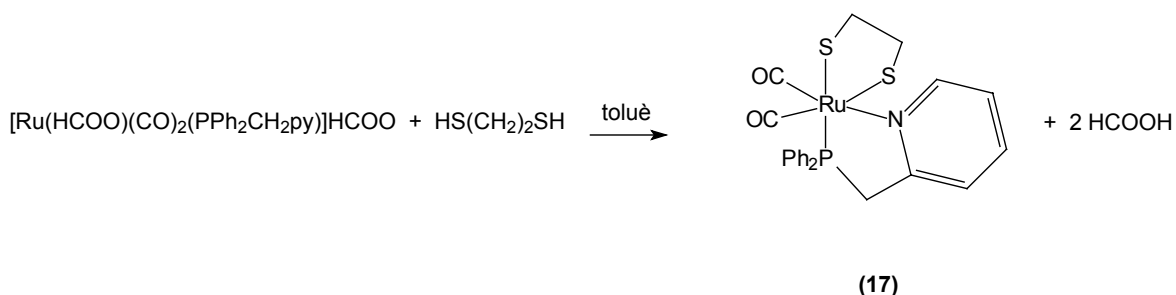
#### Mètode sintètic i propietats físiques

Es pren un equivalent del complex monòmer amb el lligand formiat [Ru(HCOO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]HCOO i es fa refluir en toluè amb quatre equivalents d'1,2-etanditiol durant dues hores. Passat aquest temps s'evapora quasi a sequedat i es precipita en hexà.

Es forma un sòlid groc amb un rendiment del 80%.

El compost és soluble metanol, THF i clorur de metilè. És insoluble en hexà.

Per precaució es manipula sota atmosfera inert malgrat que és estable a l'aire.



#### Dades espectroscòpiques

##### Espectroscòpia d'infraroig

A la zona dels carbonils (entre 2100 i 1900 cm<sup>-1</sup>) s'observen dues bandes d'intensitat forta a 2039 i 1979 cm<sup>-1</sup>.

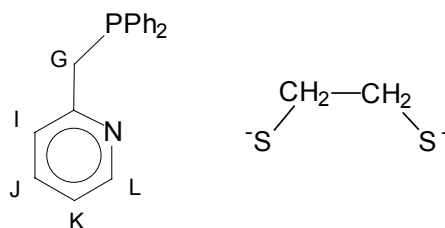
Cal destacar la desaparició de la banda intensa deguda al carboxilat.

##### Ressonància Magnètica Nuclear

Tots els espectres han estat realitzats en solució de cloroform deuterat (CDCl<sub>3</sub>).

##### • <sup>1</sup>H-RMN

En els espectres de Ressonància Magnètica Nuclear de protó es poden observar els senyals deguts al lligand PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py així com els deguts al lligand ditiolat:



Entre 2.31 i 2.79 ppm es poden observar 4 senyals en forma de multiplet que corresponen als 4 protons del lligand ditiolat.

A 4.12 i 4.42 ppm s'observen dos dobles dobles dels protons del grup G de la difenilpicolilfosfina. El protó que ressona a 4.12 ppm s'acobla amb el protó que té en posició geminal amb una constant d'acoblament de 16.80 Hz i amb el fòsfor amb una constant d'acoblament de 13.30 Hz.

El protó que ressona a 4.42 ppm s'acobla amb l'anterior amb la mateixa constant d'acoblament (16.80 Hz) i amb el fòsfor amb una constant d'acoblament de 9.98 Hz.

Entre 7.20 i 7.82 ppm s'observa un multiplet degut als protons dels grups fenil i piridina.

A 9.78 ppm s'observa un doblet amb una constant d'acoblament de 5.5 Hz que s'assigna al protó L de la piridina acoblat amb el seu hidrogen veí K.

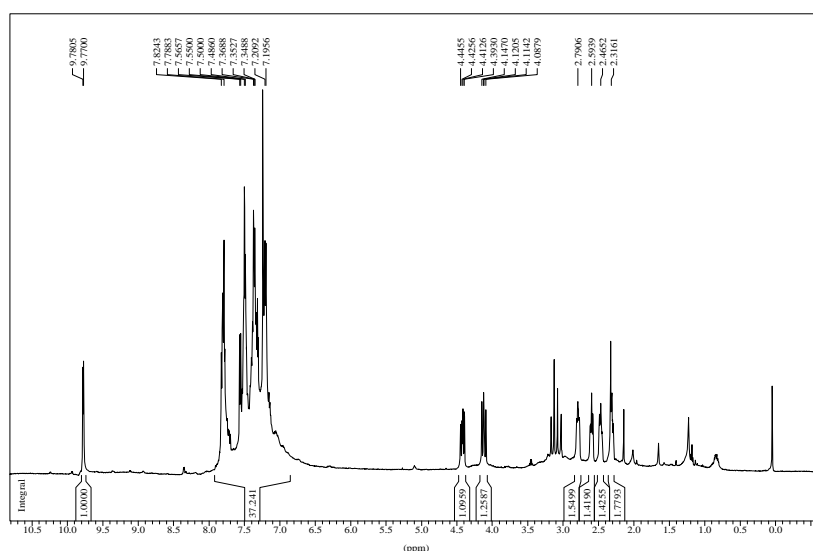


Figura III.3.17 Espectre de  $^1\text{H}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

Donat que a l'espectre realitzat a 250 MHz s'observa un complicat sistema d'espins per als protons del grup  $\text{CH}_2$  del lligand ditiolat, es va optar per realitzar l'espectre a 500 MHz. S'ha fet, però, la Transformada de Fourier amb un tractament Gaussià en lloc d'Exponencial (com es fa habitualment) per tal de millorar la resolució dels pics i poder calcular totes les constants d'acoblament. Així s'ha pogut concloure que els protons del lligand ditiolat són tots no equivalents magnèticament. Per tant, cada protó s'acobla amb el protó que té en posició geminal, amb cadascun dels protons del grup  $\text{CH}_2$  veí i amb el fòsfor, donant lloc, per tant, a un doble doble doblet.

A l'espectre desacoblat de  $^{31}\text{P}$  s'observa com aquests senyals esdevenen dobles dobles donat que es fa desaparèixer l'acoblament amb aquest nucli (Figura III.3.18). També es pot veure la simplificació dels senyals del  $\text{CH}_2$  de la piridina (grup G) que ens han permès discernir entre les constant d'acoblament degudes a l'acoblament geminal i les degudes a l'acoblament amb el fòsfor (Figura III.3.19).

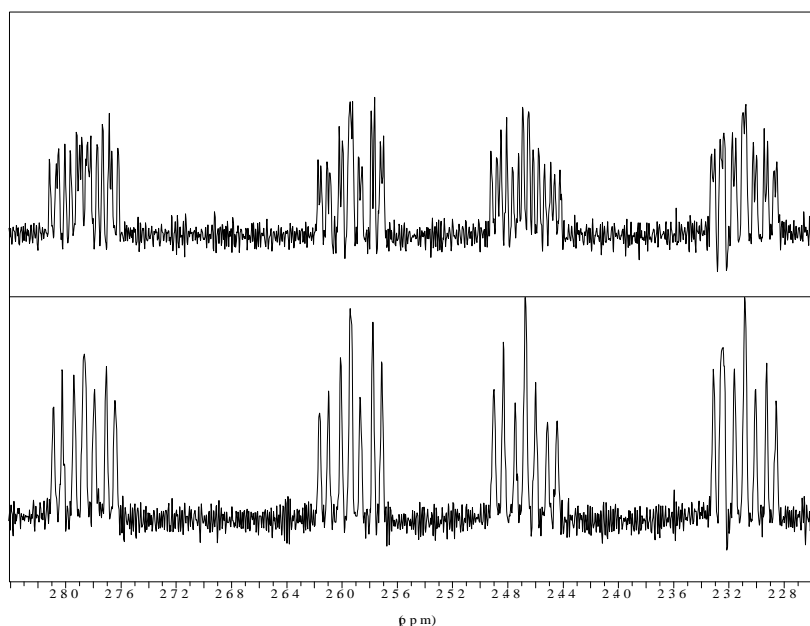


Figura III.3.18 Espectre de  $^1\text{H}$ -RMN a 500 MHz, amb tractament Gaussià, ampliació de la zona del  $\text{CH}_2$  del lligand ditiolat. Acoblat a  $^{31}\text{P}$  (superior), desacoblat de  $^{31}\text{P}$  (inferior).

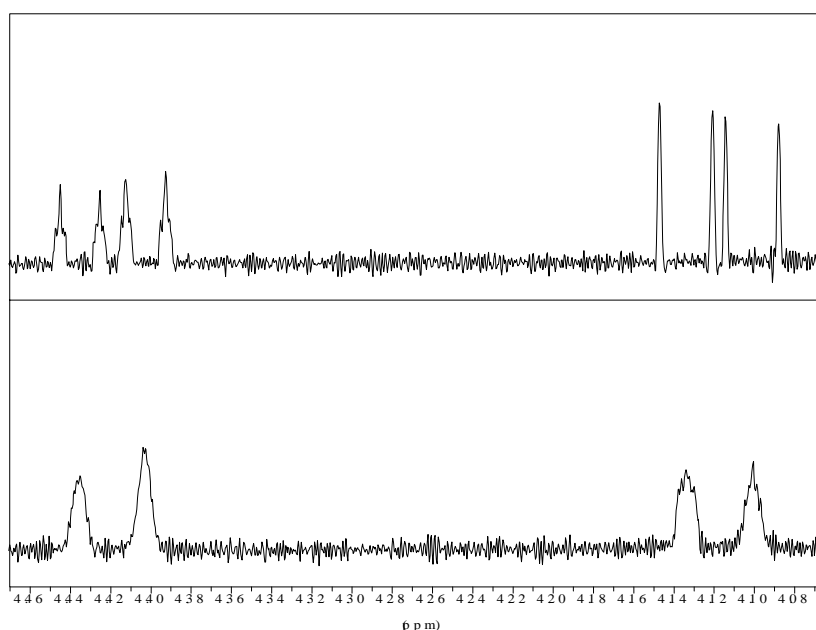


Figura III.3.19 Espectre de  $^1\text{H}$ -RMN a 500 MHz, amb tractament Gaussià, ampliació de la zona del  $\text{CH}_2$  del lligand picolina. Acoblat a  $^{31}\text{P}$  (superior), desacoblat de  $^{31}\text{P}$  (inferior).

Per tal de fer les assignacions d'aquests 4 senyals observats ens hem ajudat dels espectres bidimensionals COSY (correlació homonuclear) i NOESY (correlació homonuclear amb Efecte Nuclear Overhauser).

El primer ens dóna informació sobre els parells de protons acoblats mentre que el segon ens dóna informació sobre els parells de protons que es troben propers en l'espai.

Anomenarem amb les lletres a, b, c i d els senyals per ordre de més petit a més gran desplaçament químic (conseqüentment els protons que originen aquests senyals seran H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> i H<sub>d</sub> per 2.31, 2.47, 2.59 i 2.79 ppm respectivament).

De l'espectre COSY (Figura III.3.20) cal destacar que els 4 senyals dels protons del lligand ditiolat mostren una interacció més forta entre els protons H<sub>a</sub> i H<sub>b</sub> per una banda i entre els protons H<sub>c</sub> i H<sub>d</sub> per altra, fent palesa d'aquesta manera la seva disposició geminal.

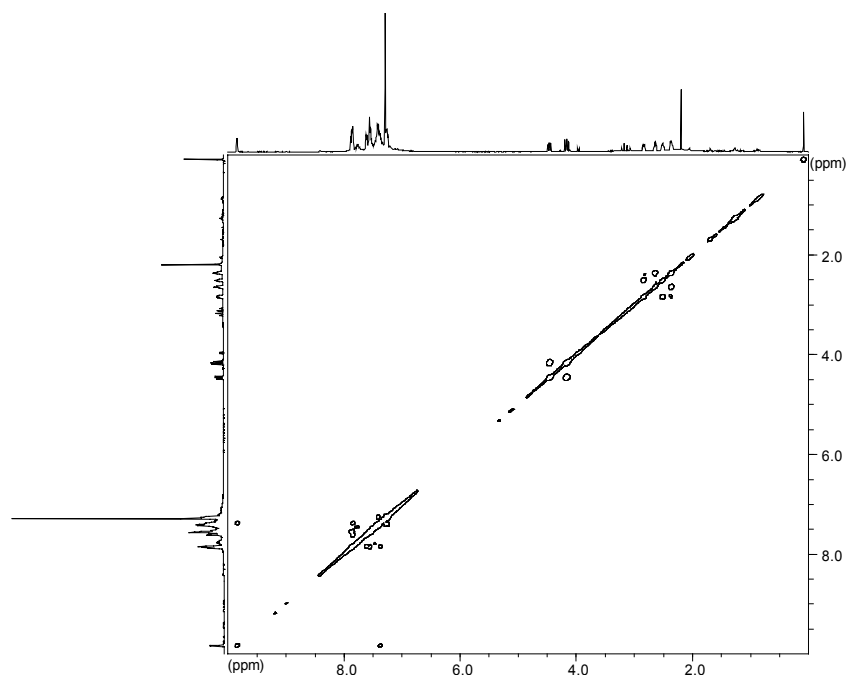


Figura III.3.20 Espectre COSY del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

L'espectre COSY que es mostra a continuació (Figura III.3.21) és una ampliació de la zona dels grups CH<sub>2</sub>, on es pot observar aquesta interacció dels protons geminals.



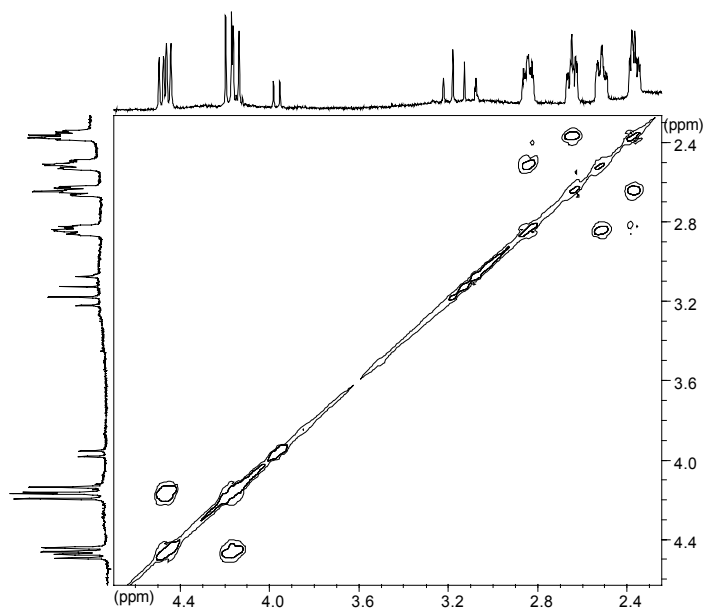


Figura III.3.21 Ampliació de la zona dels grups CH<sub>2</sub> de l'espectre COSY del complex [Ru(S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)] (17)

A l'espectre NOESY (Figura III.3.22, ampliació dels grups CH<sub>2</sub> del lligand ditiolat) podem observar la interacció de diferents intensitats entre els 4 protons, que ens ajuda a elucidar la distància que hi ha entre ells.

Així, hi ha una interacció forta entre els senyals a i c i els senyals b i d que està d'acord amb la posició geminal proposada. La interacció entre els senyals a i b i els senyals c i d és més feble que l'anterior, mentre que la interacció entre els senyals a i d i els senyals b i c és nul·la.

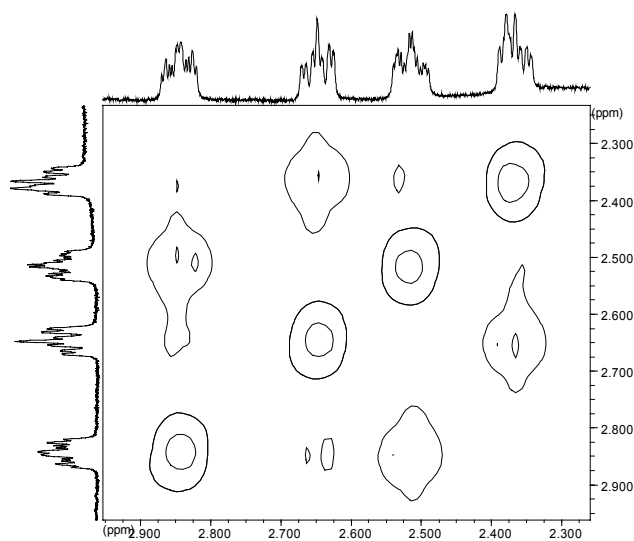
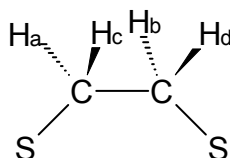


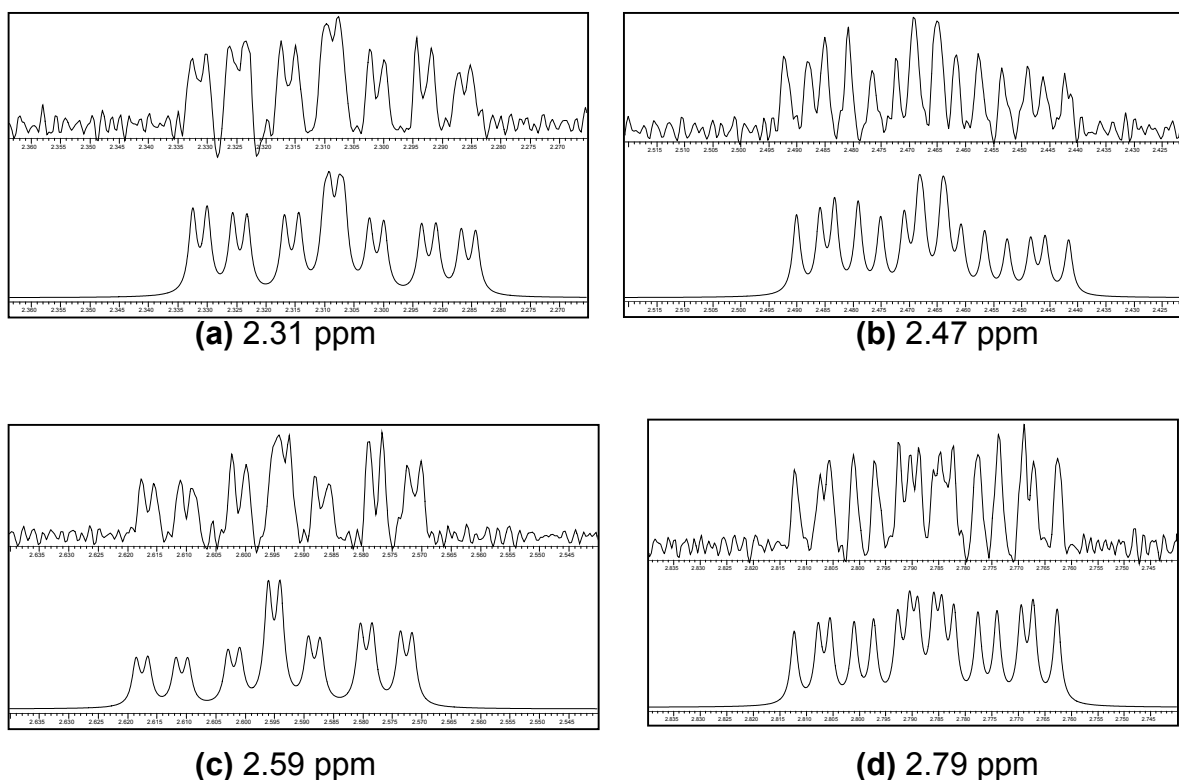
Figura III.3.22 Espectre NOESY del complex [Ru(S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)] (17), ampliació dels grups CH<sub>2</sub> del lligand ditiolat

Amb aquestes dades l'estructura que proposem conté en posició geminal per una banda els protons  $H_a$  i  $H_c$  i per altra els protons  $H_b$  i  $H_d$ . A més a més podem dir que els protons  $H_a$  i  $H_b$  estan més propers en l'espai i per tant orientats cap al mateix costat d'un pla que contingui els àtoms de sofre i de carboni:



A partir de l'espectre de RMN- $^1H$  a 500 MHz s'han calculat les constants d'acoblament d'aquest sistema d'espins.

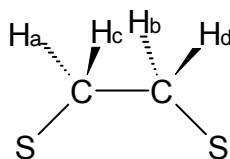
A continuació es mostra una comparació entre l'espectre real i un espectre simulat amb el programa gNMR<sup>170</sup>:



A la part superior de cada figura es veu l'ampliació de l'espectre realitzat a 500 MHz de la zona dels  $H_a$  (a),  $H_b$  (b),  $H_c$  (c) i  $H_d$  (d). A la part inferior es pot veure la

<sup>170</sup> gNMR v4.0, P.H.M. Budzelaar, Ivorysoft, Cherwell Scientific Publishing, 1997.

mateixa zona simulada amb el programa gNMR. D'aquesta manera s'han pogut ajustar els valors de les diferents constants d'acoblament:

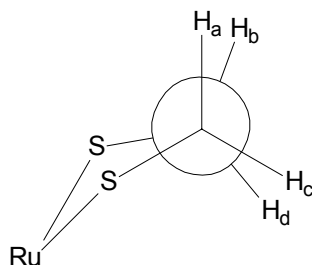


J (Hz)	H <sub>a</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>d</sub>	<sup>31</sup> P
H <sub>a</sub>		11.80	7.87	3.32	1.23
H <sub>c</sub>	11.80		3.33	7.53	1.00
H <sub>b</sub>	7.87	3.33		11.25	2.10
H <sub>d</sub>	3.32	7.53	11.25		2.27
<sup>31</sup> P	1.23	1.00	2.10	2.27	

Observant els valors de les constants  ${}^3J_{a-b}$ ,  ${}^3J_{a-d}$ ,  ${}^3J_{c-b}$  i  ${}^3J_{c-d}$  (ombrejades a la taula) es podria establir una relació entre les mateixes i l'angle díedre.<sup>171</sup>

La constant d'acoblament és màxima quan els dos protons estan formant un angle díedre de 0°, mínima quan estan formant un angle díedre de 90° i augmenta fins a esdevenir de nou màxima quan estan en posició anti (angle díedre = 180°).

Tornant als valors de les quatre constants, s'observa que són molt semblants dos a dos ( $\cong 8$  Hz i  $\cong 3$  Hz) i per tant la posició relativa dels protons ha de ser molt semblant dos a dos. Això ens fa pensar que els protons dels diferents àtoms de carboni adopten una conformació eclipsada.



Per contra, si la conformació fos alternada, un dels protons (per exemple el protó H<sub>a</sub>) tindria una constant d'acoblament gran ( $\cong 8$  Hz) amb un dels protons del

<sup>171</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 2ª edición (1985), Ed. Alhambra, Madrid.

carboni veí (el protó  $H_d$ , situat en posició anti), i una constant petita ( $\cong 2\text{Hz}$ ) amb el protó  $H_b$  (que formaria un angle diedre d'uns  $60^\circ$ ).

Mentre, el protó  $H_c$  tindria constants d'acoblament petites amb  $H_b$  i  $H_d$  atès que ambdós es trobarien amb una orientació d'uns  $60^\circ$ . Per tant les constants d'acoblament estarien agrupades 3 a 1 (Figura III.3.23).

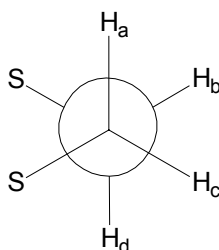
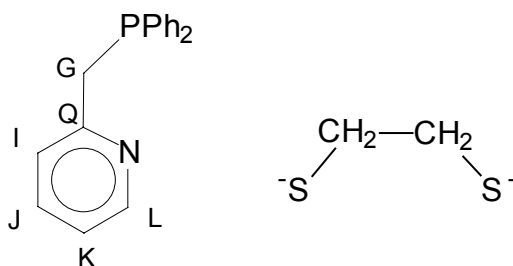


Figura III.3.23 Conformació alternada

Aquesta proposta és consistent amb l'espectre NOESY del qual obteníem la informació que els protons  $H_a$  i  $H_b$  es trobaven propers en l'espai, així com els protons  $H_c$  i  $H_d$ .

- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  –RMN

Als espectres de Ressonància Magnètica Nuclear de  $^{13}\text{C}$  es poden veure els pics deguts als lligands ditiolat i difenilpicolilfosfina, així com els deguts als lligands carbonil:



$\delta = 36.7$  (s,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ),  $36.9$  (s,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ),  $42.8$  (d,  $J = 28.8$ , G),  $123.5$ - $138.9$  (fenils i piridina),  $152.15$  (s, L),  $160.71$  (d,  $J = 5.20$  Hz, Q),  $192.3$  (d,  $J = 8.64$ , CO),  $199.2$  (d,  $J = 9.12$ , CO).

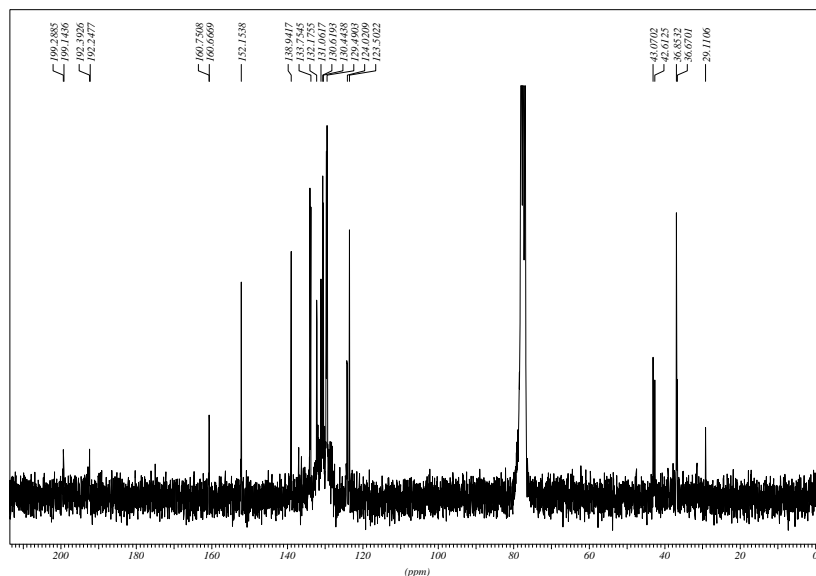
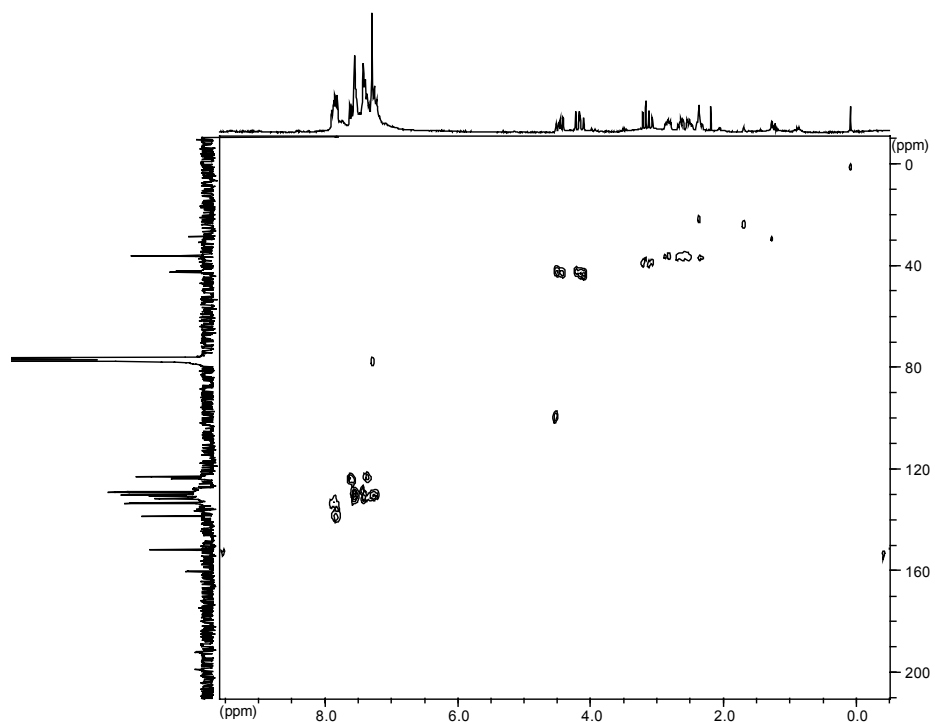


Figura III.3.24 Espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

L'espectre de correlació heteronuclear (HMQC) ens ha ajudat a fer les assignacions en els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN i  $^{13}\text{C}$ -RMN donat que en el primer es veuen relacions que amb els últims no es poden veure.

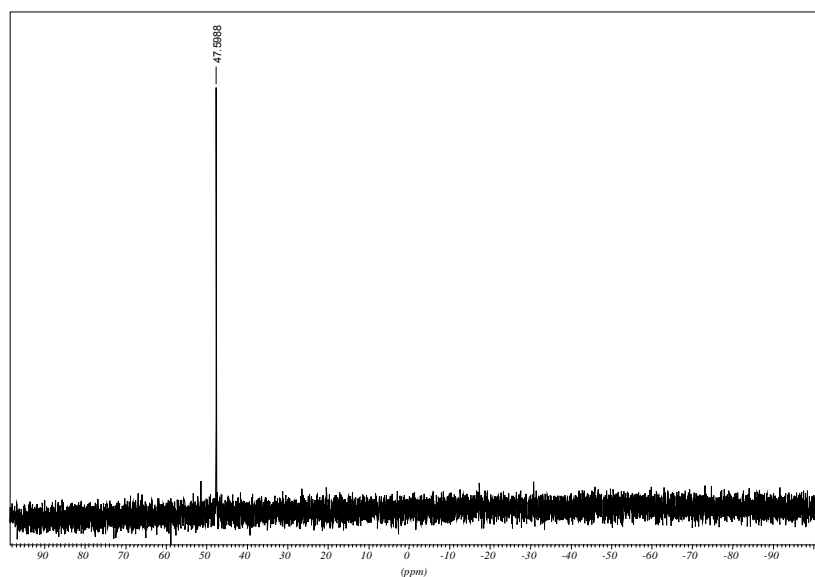
A l'espectre HMQC (Figura III.3.25) s'observa que els 4 multiplets de l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN dels protons del lligand ditiolat estan enllaçats a dos carbonis que ressonen tots dos a  $\delta = 36.7$  i  $36.9$  ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN, encara que no es pot apreciar a quin carboni estan enllaçats els diferents protons, ja que els senyals apareixen a desplaçaments molt semblants.

Els dos senyals del grup  $\text{CH}_2$  de la picolina que a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN ressonen a 4.15 i 4.47 ppm estan enllaçats al carboni que ressona a 42.8 ppm a l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

Figura III.3.25 Espectre HMQC del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

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

A l'espectre de  $^{31}\text{P}$  desacoblat de protó s'observa un únic senyal en forma de singlet a  $\delta = 47.6$  ppm. Igual que en el complex anterior, el desplaçament del senyal cap a camps més alts s'atribueix a la coordinació del lligand  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  en forma de quelat.

Figura III.3.26 Espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

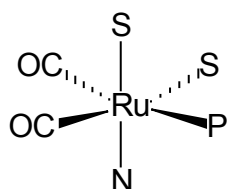
### Anàlisi elementals de C, H i N.

Experimentalment s'ha trobat que el complex conté un 49.2% de carboni, un 3.8% d'hidrogen i un 2.2% de nitrogen.

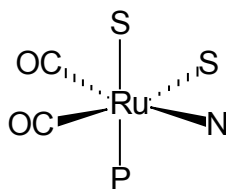
Per al complex de fórmula  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  els valors teòrics corresponents són de 50.2% de carboni, 3.8% d'hidrogen i un 2.7% de nitrogen.

### Proposta estructural

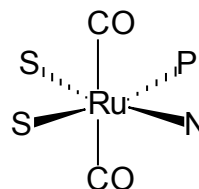
Les possibles estructures d'aquest compost (**17**) són les que es presenten a continuació, indicant únicament les posicions dels àtoms sense tenir en compte quins d'ells formen part de la mateixa molècula (ligands quelants):



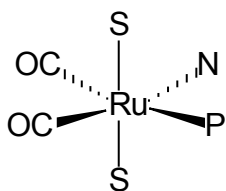
I



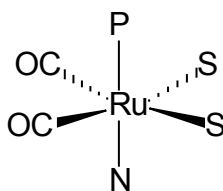
II



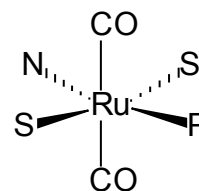
III



IV



V



VI

La probabilitat que els àtoms dels lligands quelants estiguin en disposició *trans* és pràcticament nul·la. És per això que inicialment descartarem les estructures IV, V i VI.

L'espectre de Resonància Magnètica Nuclear de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  ens mostra dos senyals a la zona dels carbonils a 192.3 i 199.2 ppm. Aquests dos senyals tenen forma de doblet, amb una constant d'acoblament amb l'àtom de fòsfor de 8.64 i 9.12 Hz respectivament.

La magnitud d'aquestes constants ens indica que els dos lligands carbonil es troben en posició *cis* respecte el fòsfor donat que la constant d'acoblament carboni-fòsfor *trans* es troba al voltant de 80-100 Hz.<sup>169</sup>

Això fa que descartem l'estructura I la qual conté l'àtom de fòsfor en posició *cis* respecte d'un dels lligands carbonil i *trans* respecte de l'altre, i per tant hauria de tenir dues constants d'acoblament molt diferents a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

L'estructura III conté un pla de simetria que coincideix amb el pla equatorial de l'octàedre que conté ambdós lligands quelants i que interconverteix els dos lligands carbonil. Això fa que aquests siguin equivalents i per tant hi hagi d'haver un única banda activa a l'espectre d'Infraroig i un únic senyal a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN a la zona dels carbonils.

La nostra molècula, com ja s'ha comentat, presenta dues bandes intenses a 2039 i 1979  $\text{cm}^{-1}$ .

Adicionalment hem usat la tècnica de Resonància Magnètica Nuclear en dues dimensions anomenada NOESY, la qual ens dóna informació sobre quins àtoms es troben propers en l'espai tal i com ja hem comentat quan assignàvem els senyals corresponents als protons del lligand ditiol (Figura III.3.27).

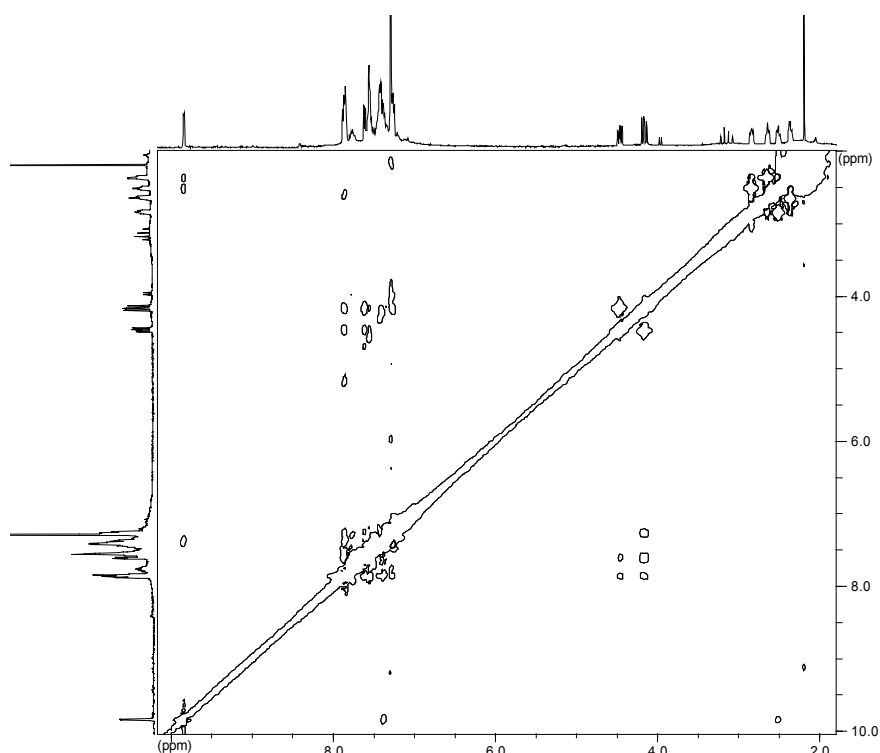


Figura III.3.27 Espectre NOESY del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17)

Els pics creuats d'aquest espectre ens indica la presència d'Efecte Nuclear Overhauser (NOE) entre parells de protons.



A l'espectre hi podem veure que l'hidrogen L de la piridina produeix NOE només amb els protons H<sub>a</sub> i H<sub>b</sub> del lligand ditiolat, i no amb els altres dos. Això ens indica que aquests protons estan a una distància suficient per poder interaccionar.

En la simulació estructural que es mostra a continuació (Figura III.3.28), realitzada amb el programa Web Lab Viewer Pro<sup>172</sup>, s'observa com el protó L de la piridina només s'orienta cap als protons del ditiol quan l'àtom de nitrogen es troba en posició *cis* respecte tots dos àtoms de sofre.

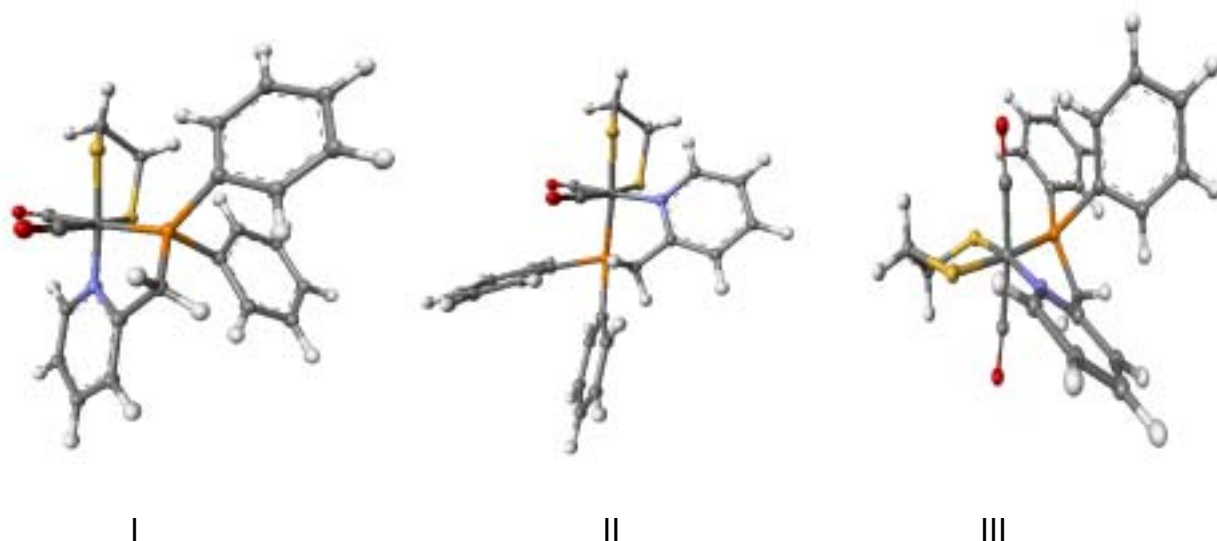


Figura III.3.28 Simulació de les possibles estructures del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  (17) mitjançant el software WebLab ViewerPro<sup>172</sup>

A més a més ens dona una nova evidència que els protons anomenats H<sub>a</sub> i H<sub>b</sub> corresponen als dos únics protons que poden trobar-se propers al protó L de la piridina atès que els senyals a i b són els únics que tenen NOE amb el senyals corresponent al protó L.

L'estructura que proposem, doncs, és l'estructura II en la qual les posicions relatives dels dos lligands carbonil i dels àtoms dels lligands quelants són *cis*, el nitrogen de la piridina es troba en posició *cis* respecte dels dos àtoms de sofre i els carbonils es troben igualment en posició *cis* respecte l'àtom de fòsfor.

Per últim, voldríem fer una última observació sobre les constants d'acoblament dels protons del lligand ditiol amb l'àtom de fòsfor orientada a donar una única proposta estructural.

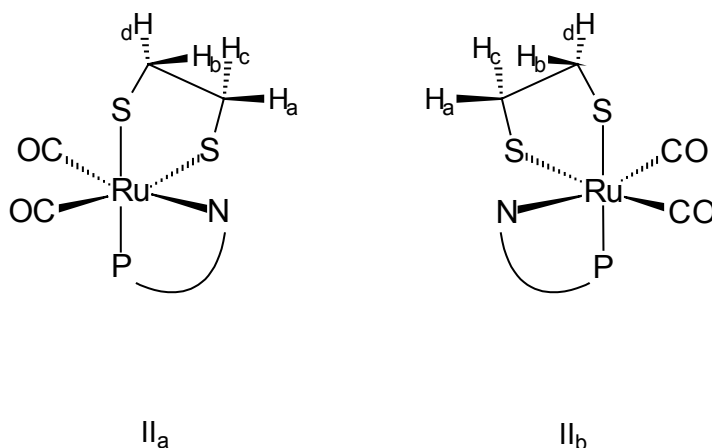
<sup>172</sup> WebLab ViewerPro 3.11. Molecular Simulations Inc., 1998.

Així, les constants d'acoblament dels protons  $H_a$  i  $H_c$  amb el fòsfor són de 1.23 i 1.00 Hz respectivament, mentre que les dels protons  $H_b$  i  $H_d$  amb el mateix àtom són de 2.10 i 2.27 Hz respectivament.

Això ens porta a pensar que aquesta petita diferència, encara que significativa, pot ser deguda a la posició relativa d'aquests protons amb el fòsfor, ja que un dels àtoms de sofre es troba en posició *trans* respecte del fòsfor.

Proposem, doncs, que els protons  $H_a$  i  $H_c$  són aquells que es troben units al carboni que està a la vegada unit directament al sofre que es troba en posició *cis* respecte al fòsfor. Igualment, els protons  $H_b$  i  $H_d$  es troben units al carboni unit al sofre que es troba en posició *trans* respecte del fòsfor, afectant les constants d'acoblament.

Aquesta proposta està d'acord amb totes les dades espectroscòpiques explicades anteriorment. Tanmateix, amb aquestes dades no podem saber si tenim una única espècie o bé tenim els dos possibles enantiòmers ( $II_a$  i  $II_b$ ).



# ***IV. PART EXPERIMENTAL***

## **1. APARELLS UTILITZATS**

### ***Anàlisis elementals***

Les anàlisis elementals de carboni, nitrogen i hidrogen han estat realitzades amb un analitzador elemental Carlo Erba CHN EA-1108 del Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

### ***Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear***

Els aparells utilitzats han estat un Bruker AC-250, un Bruker Avance-250 i un Bruker AM-400 indistintament. Quan s'indica, s'ha utilitzat també un Bruker Avance-500. Els desplaçaments químics per a  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  es donen en referència al TMS. Els desplaçaments químics del  $^{31}\text{P}$  es donen en referència a l'àcid fosfòric. Els espectres s'han registrat en solucions de  $\text{CDCl}_3$ .

### ***Espectroscòpia d'absorció infraroja***

Els aparells emprats han estat un Perkin-Elmer FT-1710 i un Perkin-Elmer FT-2000 indistintament.

Els espectres realitzats entre les freqüències  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  s'han enregistrat en pastilla de KBr o en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Els realitzats entre les freqüències  $700\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  s'han enregistrat en pastilla de polietilè a l'aparell Perkin-Elmer FT-2000.

### ***Cromatografia de gasos***

Les anàlisis de resultats dels experiments de catàlisi han estat determinades quantitativament per cromatografia de gasos amb un cromatògraf HP-5890 equipat amb una columna capil·lar HP-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud i 0.32 mm de diàmetre intern. El detector és d'ionització de flama (FID).

Les determinacions qualitatives d'aquests experiments s'han realitzat en un cromatògraf de gasos-masses HP-G1800A equipat amb un detector d'ionització electrònica i una columna capil·lar HP-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern.

Ambdós equips es controlen a través d'un PC amb processador Pentium 100 equipat amb el software de Hewlett Packard que permet l'adquisició i el tractament de les dades.

### ***Espectrometria de masses Electrosprai***

L'espectrometria de masses electrosprai (FIA-ESI-MS) ha estat realitzada als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona en un aparell VG Platform II (Micromass, Manchester, UK). La mostra va ser introduïda a l'espectròmetre de masses per infusió.

## 2. SÍNTESI DELS PRODUCTES

Tot seguit es presenta la síntesi de tots els productes d'aquest treball, juntament amb les corresponents dades analítiques i espectroscòpiques.

La manipulació dels productes ha estat realitzada sota atmosfera de N<sub>2</sub>, mitjançant tècniques d'Schlenk. Els dissolvents utilitzats van ser prèviament assecats i destil·lats sota atmosfera de N<sub>2</sub>.

### 2.1. Síntesi del compost $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$ (1)

A una solució de 1 g (3.82 mmol) de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O en 50 mL d'etanol hi afegim 5 mL (30.8 mmol) d'α-fel·landrè. S'escalfa a reflux sota atmosfera de nitrogen durant 4 hores. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient i precipita un producte cristal·lí de color marró.

Es filtra i s'obté més producte per reducció del volum de les aigües mare, i refrigerant. El rendiment és de 0.91 g (1.49 mmol) (78%).

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 39.0; H, 4.7. Calculat per Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>: C, 39.2; H, 4.6.

<sup>1</sup>H-RMN: δ = 1.22 (d, J = 6.93, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.10 (s, CH<sub>3</sub>), 2.86 (sp, J = 6.93, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.28 (d, J = 6.0, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.42 (d, J = 6.0, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN: δ = 18.92, 22.17, 30.63, 80.53, 81.29, 96.73, 101.2.

### 2.2. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{H}]$ (2)

Es dissolen 0.2 g (0.33 mmol) del dímer (1) en 15 mL de clorur de metilè i s'hi afegeixen 0.11 mL (0.64 mmol) de difenilfosfina. Es deixa agitant durant 20 hores a temperatura ambient, i posteriorment s'evapora a sequedat. El sòlid es renta tres vegades amb hexà per tal d'eliminar la fosfina sobrant i es precipita en una mescla de clorur de metilè i hexà. Es cristal·litza en els mateixos dissolvents.

S'obtenen 0.29 g (0.6 mmol) de cristalls de color granat (90%).

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 53.5; H, 5.3. Calculat per Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>P: C, 53.8; H, 4.9.

$^1\text{H-RMN}$ :  $\delta = 0.96$  (d,  $J = 6.6$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.98$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.56$  (sp,  $J = 6.93$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.41$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $6.44$  (d,  $J = 412$ ,  $\text{PPh}_2\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 17.86$ ,  $21.69$ ,  $30.36$ ,  $85.66$ ,  $88.04$ ,  $97.35$ ,  $107.79$ ,  $128.49$ - $133.43$ .

$^{31}\text{P-RMN}$ :  $\delta = 21$  (d,  $J = 412$ ).

## 2.3. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]$ (**3**)

### i. Síntesi del lligand 2-difenilfosfinopiridina (**1**) ( $\text{PPh}_2\text{py}$ )

Primer s'ha de sintetitzar el  $\text{PPh}_2\text{Li}$  tot tenint en compte que el material ha d'estar ben sec. A un baló de dues boques amb un refrigerant hi afegim 25 mL de THF i 10.5 g (40 mmol) de trifenilfosfina. Després s'afegeixen 0.55 g (80 mmol) de Li i es deixa agitant durant dues hores. Passat aquest temps la solució és d'un color taronja molt intens, es filtra per separar el liti no reaccionat.

S'afegeixen 3.7 g (40 mmol) de  $^t\text{BuCl}$  a poc a poc, mitjançant una xeringa. Apareix un precipitat blanc, que es filtra. La solució de  $\text{PPh}_2\text{Li}$  és de color vermell molt fosc.

S'addicionen 5.1 g (45 mmol) de 2-cloropiridina en 25 mL de THF gota a gota sobre el  $\text{PPh}_2\text{Li}$  a temperatura ambient i es fa refluir durant una hora.

Es deixa refredar a temperatura ambient i després s'acidifica amb 50 mL d'una solució 3 M d'àcid clorhídric i es fa una extracció amb cloroform. La fase aquosa és neutralitzada amb  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , per la qual cosa es necessiten 100 mL d'una solució de concentració 4 M. La fosfina  $\text{PPh}_2\text{py}$  precipita en forma d'un sòlid blanc que és filtrat i assecat al buit. El rendiment és d'un 55%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = -3.41$ .

### ii. Síntesi del compost (**3**)

Es prenen 0.1 g (0.16 mmol) de (**1**) i es mesclen amb una dissolució de 0.1 g (0.38 mmol) de  $\text{PPh}_2\text{py}$  en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Es deixa agitant tota la nit i posteriorment s'evapora a sequedat. El sòlid es renta tres vegades amb hexà i es precipita en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexà}$ . S'obtenen 0.15 g (0.26 mmol) de cristalls de color granat del compost (**3**) que cristal·litzen en els mateixos dissolvents. El rendiment és d'un 83%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 53.5; H, 5.3; N, 2.5. Calculat per a  $\text{RuCl}_2\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NP}$ : C, 53.8; H, 4.9; N, 2.5.

$^1\text{H-RMN}$ :  $\delta = 0.92$  (d,  $J = 7.31$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.68$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.60$  (sp,  $J = 7.31$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.31$  (d,  $J = 5.85$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.44$  (d,  $J = 5.85$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.7$  (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ),  $8.85$  (d,  $J = 4.38$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 16.92$ ,  $21.63$ ,  $30.04$ ,  $85.23$ ,  $91.29$ ,  $94.44$ ,  $127.73\text{-}135.67$ ,  $148.66$ ,  $160.46$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 20.82$ .

## 2.4. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}]$ (4)

- i. Síntesi del lligand 2-(2-difenilfosfinometil)piridina (II) (difenilpicolilfosfina o  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$ )

A una solució de 25 mL (50 mmol) de fenilliti 2 M dissolts en 50 mL d'èter dietílic li afegim gota a gota, i mantenint la temperatura a  $0^\circ\text{C}$ , 4.95 mL (50 mmol) de picolina (2-metilpiridina). S'obté així una dissolució de picolilliti que s'afegeix lentament mitjançant un embut d'addició a una solució a  $-78^\circ\text{C}$  de 7.4 mL (40 mmol) de clorodifenilfosfina en 50 mL d'èter.

Per tal d'evitar la formació de bis(difenilfosfinopicolina) és important mantenir la temperatura a  $-78^\circ\text{C}$  i fer l'addició molt lentament.

S'evapora a sequedat i s'obté el lligand  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  (II) amb un rendiment d'un 60%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = -9.62$ .

- ii. Síntesi del compost (4)

A 0.2 g (0.33 mmol) del producte dímer de partida (1) i 0.1810 g (0.65 mmol) del lligand (II) s'hi afegeix clorur de metilè i es deixa agitant durant 20 hores.

Passat aquest temps no s'observa cap canvi en el color de la mescla. S'evapora a sequedat i es renta tres vegades amb hexà. Amb una mescla de clorur de metilè i hexà es forma un oli que es transforma en un sòlid de color taronja després de sotmetre'l molta estona al buit. S'obtenen 0.23 g (0.40 mmol) del producte (4) que representa un rendiment del 62%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 56.3; H, 5.4; N, 2.4. Calculat per a  $\text{RuCl}_2\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NP}$ : C, 57.4; H, 5.1; N, 2.4.

**$^1\text{H}$ -RMN:**  $\delta = 0.88$  (d,  $J = 6.60$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.87$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.53$  (sp,  $J = 6.60$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $4.16$  (d,  $J = 10.24$ ,  $\text{CH}_2\text{py}$ ),  $5.12$  (d,  $J = 5.85$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.28$  (d,  $J = 5.85$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.5$  (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ),  $8.14$  (d,  $J = 4.38$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = 17.33$ ,  $21.42$ ,  $29.97$ ,  $33.44$ ,  $85.56$ ,  $90.26$ ,  $94.15$ ,  $108.38$ ,  $120.70$ - $135.03$ ,  $148.55$ ,  $155.63$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = 29.65$ .

## 2.5. Síntesi del compost $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]\text{BF}_4$ (5)

Partim de  $0.13$  g ( $0.23$  mmol) del producte neutre (3) dissolts en  $10$  mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i hi afegim una dissolució de  $0.025$  g ( $0.23$  mmol) de  $\text{NaBF}_4$  en  $10$  mL de metanol. Inicialment la mescla és de color taronja i després de restar en agitació durant  $20$  hores s'aprecia un lleuger aclariment del color. S'evapora a sequedat, es dissol en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es filtra per tal de separar el  $\text{NaCl}$  format. Es cristal·litza en una mescla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexà i s'obtenen  $0.12$  g ( $0.19$  mmol) de cristalls grocs. El rendiment és del  $85\%$ .

**Anàlisi elemental:** experimental: C,  $52.3$ ; H,  $4.8$ ; N,  $2.4$ . Calculat per a  $\text{RuClC}_{27}\text{H}_{28}\text{NPBF}_4$ : C,  $52.3$ , H,  $4.5$ ; N,  $2.3$ .

**$^1\text{H}$ -RMN:**  $\delta = 1.23$  (d,  $J = 6.8$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.00$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.65$  (sp,  $J = 6.8$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.48$  (d,  $J = 6.0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.56$  (d,  $J = 6.0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.81$  (d,  $J = 6.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.97$  (d,  $J = 6.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.3$ - $8.0$  (m,  $H_{\text{py}}$  i  $H_{\text{Ph}}$ ),  $8.95$  (d,  $J = 5.3$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (am-400):**  $\delta = 18.27$ ,  $22.43$ ,  $22.71$ ,  $30.89$ ,  $84.79$ ,  $85.76$ ,  $88.01$ ,  $88.20$ ,  $101.89$ ,  $110.97$ ,  $128.67$ - $138.96$ ,  $154.47$ ,  $154.89$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = -17.42$ .

## 2.6. Síntesi del compost $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}]\text{BF}_4$ (6)

Es dissolen  $0.44$  g ( $0.75$  mmol) del compost neutre (4) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es mesclen amb una dissolució de  $0.083$  g ( $0.75$  mmol) de  $\text{NaBF}_4$  en metanol. Es deixa tota la nit en agitació i canvia a un color verdós. S'evapora a sequedat i es precipita en una mescla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexà. Un cop filtrat el sòlid, després d'unes hores al buit s'obté un sòlid de color groc que correspon al producte (6). El rendiment és de  $0.34$  g ( $0.53$  mmol) que significa un  $70\%$ .

**Anàlisi elemental:** experimental: C,  $50.9$ ; H,  $4.7$ ; N,  $2.0$ . Calculat per a  $\text{RuClC}_{28}\text{H}_{30}\text{NPBF}_4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C,  $50.5$ ; H,  $4.6$ ; N,  $2.1$ .



**$^1\text{H}$ -RMN:**  $\delta = 0.88$  (d,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.58$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.04$  (sp,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $4.10$  (d,  $J = 12.4$ ,  $\text{CH}_2\text{py}$ ),  $5.66$  (d,  $J = 5.9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.70$  (d,  $J = 5.9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.78$  (d,  $J = 6.2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.82$  (d,  $J = 6.2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.2$ - $8.0$  (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ),  $9.39$  (d,  $J = 5.3$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN(am-400):**  $\delta = 17.97$ ,  $22.17$ ,  $22.44$ ,  $30.93$ ,  $41.87$ ,  $87.62$ ,  $88.38$ ,  $91.18$ ,  $92.34$ ,  $104.10$ ,  $114.13$ ,  $124.46$ - $140.39$ ,  $159.04$ ,  $161.93$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = 54.04$ .

## 2.7. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (7)

### i. Síntesi del lligand $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ (III)

Es prenen  $6.5$  mL ( $50$  mmol) de fenilacetilè ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ) dissolts en  $50$  mL d'èter dietílic i es mesclen lentament a  $-78^\circ\text{C}$  amb  $32$  mL ( $50$  mmol) de  $^n\text{BuLi}$   $1.6$  M en hexà en  $20$  mL d'èter dietílic. S'hi addiciona una solució de  $9$  mL ( $50$  mmol) de clorur de difenilfosfina en  $25$  mL d'èter, i es deixa reaccionar durant  $30$  minuts. Es filtra i s'evaporen les aigües mare a sequedat. El sòlid es cristal·litza en metanol a  $0^\circ\text{C}$ . S'obté un producte blanc que és la fosfina (III) amb un rendiment del  $94\%$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = -37.10$ .

### ii. Síntesi del compost (7)

A una solució de  $0.1$  g ( $0.16$  mmol) del compost dímer (1) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se li afegeixen  $0.09$  g ( $0.31$  mmol) del lligand (III). S'agita la mescla durant  $20$  hores i s'evapora a sequedat. El sòlid resultant és rentat tres vegades amb hexà i es precipita en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexà}$ . S'obtenen  $0.1400$  g ( $0.14$  mmol) del compost (7). El rendiment és del  $77\%$ .

**Anàlisi elemental:** experimental: C,  $57.3$ ; H,  $4.5$ . Calculat per a  $\text{RuCl}_2\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{P}\cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C,  $57.7$ ; H,  $4.7$ .

**IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $2169$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$ -RMN:**  $\delta = 1.14$  (d,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.95$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $2.90$  (sp,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.23$  (d,  $J = 5.8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $5.30$  (d,  $J = 5.8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.64$  (m,  $H_{\text{Ph}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = 17.46$ ,  $21.83$ ,  $30.25$ ,  $83.50$ ,  $86.68$ ,  $90.26$ ,  $96.04$ ,  $108.85$ ,  $109.54$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = -5.78$ .

## 2.8. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}]$ (8)

### i. Síntesi del lligand $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ (IV)

A 6.2 mL (50 mmol) de  $^t\text{BuC}\equiv\text{CH}$  en 50 mL d'èter dietílic sec s'hi afegeixen lentament 32 mL (50 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  1.6 M en hexà mantenint el sistema a  $-78^\circ\text{C}$ . S'addicionen 9 mL (50 mmol) de clorur de difenilfosfina en 25 mL d'èter dietílic sec i llavors es deixa reaccionar durant 30 minuts. Finalment es deixa escalfar fins a la temperatura ambient. Es filtra per tal d'eliminar el LiCl i s'evapora a sequedat. Per cristal·lització en metanol a  $0^\circ\text{C}$  s'obté un producte blanc cristal·lí que correspon a la fosfina (IV) amb un rendiment del 96%.

### ii. Síntesi del compost (8)

Una mescla de 0.1 g (0.16 mmol) del compost dímer (1) i 0.09 g (0.32 mmol) del lligand (IV) és dissol en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es manté en agitació durant tota la nit. La solució s'evapora a sequedat i el sòlid es renta tres vegades amb hexà. S'obtenen 0.070 g (0.12 mmol) del compost (8) per cristal·lització en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexà}$ . El rendiment és del 75%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 58.4; H, 5.5. Calculat per a  $\text{RuCl}_2\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{P}$ : C, 58.8; H, 5.8.

**IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2166  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$ -RMN:**  $\delta = 1.07$  (d,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (s,  $^t\text{Bu}$ ), 1.80 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (sp,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.11 (d,  $J = 5.8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.20 (d,  $J = 5.8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.85 (m,  $H_{\text{Ph}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = 17.42, 21.95, 30.16, 30.42, 74.74, 86.57, 90.38, 95.47, 109.26, 119.48$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:**  $\delta = -7.53$ .

## 2.9. Síntesi del compost $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}p\text{-Tol}]$ (9)

### i. Síntesi del lligand $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}p\text{-Tol}$ (V)

A 6.5 mL (50 mmol) de  $p\text{-TolC}\equiv\text{CH}$  en 50 mL d'èter dietílic sec a  $-78^\circ\text{C}$  s'hi afegeixen lentament 32 mL (50 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  1.6 M en hexà dissolts en 20 mL d'èter. Un cop acabada l'addició s'hi afegeixen gota a gota 9 mL (50 mmol) de

PPh<sub>2</sub>Cl en 20 mL d'èter i es deixa agitant durant 30 min a -78°C. Es retira el bany fred i es deixa arribar el sistema a temperatura ambient. Es filtra per tal d'eliminar el LiCl format. La solució resultant s'evapora a sequedat. S'obté un oli que per cristal·lització en metanol a 0°C s'obté un producte cristal·lí corresponent a la fosfina (**V**), amb un rendiment del 97%.

## ii. Síntesi del compost (**9**)

Es dissolen 0.1 g (0.16 mmol) del dímer (**1**) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i s'afegeixen 0.098 g (0.33 mmol) del lligand (**V**). La solució s'agita durant 20 hores i llavors s'evapora a sequedat. El sòlid obtingut es renta tres vegades amb hexà i es cristal·litza en una mescla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexà. S'obtenen 0.110 g (0.18 mmol) del compost (**9**). El rendiment és del 55%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 60.2; H, 5.1. Calculat per a RuCl<sub>2</sub>C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>P: C, 61.4; H, 5.1.

**IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2166 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-RMN:**  $\delta$  = 1.07 (d, J = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.87 (s, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, Tol), 2.83 (sp, J = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.16 (d, J = 5.8, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.24 (d, J = 5.8, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.54 (m, H<sub>PH</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN:**  $\delta$  = 17.17, 21.31, 21.60, 30.00, 86.34, 88.55, 90.12, 95.72, 109.16, 117.48.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN:**  $\delta$  = -2.32.

## 2.10. Síntesi del compost

### [{RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimè)}<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>] (**10**)

#### i. Síntesi del lligand PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub> (**VI**)

Es prenen 20 mmol de HC≡CH amb una xeringa i s'introdueixen en un baló on s'hi ha fet el buit amb 25 mL d'èter. S'hi afegeixen gota a gota 25 mL (40 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 1.6 M en hexà en solució amb 20 mL d'èter dietílic. Un cop acabada l'addició s'hi aboquen d'un sol cop 7.5 mL (40 mmol) de PPh<sub>2</sub>Cl dissolts en 20 mL d'èter. Es deixa escalfar el sistema fins a temperatura ambient. Es filtra i s'evaporen les aigües mare a sequedat. Es cristal·litza la fosfina (**VI**) en metanol a 0°C. El rendiment és d'un 82%.

## ii. Síntesi del compost (10)

Es mesclen 0.1 g (0.16 mmol) del compost dímer (1) amb 0.0644 g (0.16 mmol) del lligand (VI) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i es deixen agitant durant 20 hores. Passat aquest temps la solució s'evapora a sequedat i el sòlid que s'obté es renta tres vegades amb hexà. Es cristal·litza en una mescla de clorur de metilè i hexà, obtenint-se uns cristalls de color granat amb un rendiment del 56%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 47.9; H, 4.4. Calculat per a Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>P<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 49.0; H, 4.4.

<sup>1</sup>H-RMN: δ = 0.94 (d, J = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (s, CH<sub>3</sub>), 2.43 (sp, J = 6.9, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.32 (d, J = 6.2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.35 (d, J = 6.2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.61 (m, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN: δ = 17.40, 21.75, 30.15, 87.00, 89.13, 98.65, 103.10, 109.87.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN: δ = 10.13.

## 2.11. Síntesi del compost

**[Ru<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (11)**

Es fan refluir 0.3 g de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.47 mmol) en 15 mL d'àcid fòrmic durant 2 hores. Passat aquest temps es deixa refredar i s'afegeixen 0.36 g (1.35 mmol) de PPh<sub>2</sub>py. Es deixa refluir mitja hora més i s'evapora a sequedat.

Es dissol en la mínima quantitat de clorur de metilè i es precipita amb hexà. Es filtra amb un filtre de placa. El sòlid resultant és una pols molt fina de color groc.

El rendiment és del 72%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 49.0; H, 3.1; N, 2.4. Calculat per a Ru<sub>2</sub>C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 48.5; H, 3.2; N, 2.8.

<sup>1</sup>H-RMN: δ = 7.46 (m, H<sub>Ph</sub> i H<sub>py</sub>), 8.13 (s, HCOO), 8.81 (d, J = 4.4, H<sub>3py</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN: δ = 123.23-135.60, 150.12, 176.35, 204.17.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN: δ = 15.4.

IR: ν (CO): 2030*f*, 1986*m*, 1958*f*

ν (OCO): 1592*m*

## 2.12. Síntesi del compost

**[Ru<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (12)**

Es fa un reflux amb 0.1 g de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.16 mmol) en 15 mL d'àcid acètic. Després de 2 hores s'afegeixen 0.09 g de PPh<sub>2</sub>py (0.34 mmol) i es deixa refluïnt

durant 1/2 hora més. Passat aquest temps s'evapora a sequedat, es dissol en la mínima quantitat de clorur de metilè i es precipita amb hexà. El sòlid groc resultant es filtra amb un filtre de placa. El rendiment és del 65%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 51.6; H, 3.6; N, 2.7. Calculat per a  $\text{Ru}_2\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ : C, 52.6; H, 3.6; N, 2.9.

$^1\text{H-RMN}$ :  $\delta = 1.65$  (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 7.42 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 8.77 (d,  $J = 4.4$ ,  $H_{3\text{py}}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 23.30, 123.03\text{-}135.23, 149.91, 185.70, 204.90$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 17.0$ .

**IR:**  $\nu$  (CO): 2026f, 1982m, 1953f.

$\nu$  (OCO): 1571f.

## 2.13. Síntesi del compost

### $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (13)

Es fan refluir en toluè durant 2 hores 0.1 g (0.11 mmol) del complex dímer (11) en 0.074 mL (0.88 mmol) de 1,2-etanditiol. S'evapora a sequedat, es dissol en la mínima quantitat de clorur de metilè i es precipita en èter dietílic un sòlid groc.

El rendiment és del 78%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 52.5; H, 3.7; N, 2.6. Calculat per a  $\text{Ru}_2\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ : C, 51.5; H, 3.5; N, 3.0.

$^1\text{H-RMN}$ :  $\delta = 0.93$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 7.38 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 8.68 (d,  $J = 4.19$ ,  $H_{3\text{py}}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 32.2, 123.0\text{-}136.3, 149.8, 203.4$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ :  $\delta = 39.56$ .

**IR:**  $\nu$  (CO): 2013f, 1977m, 1948f.

## 2.14. Síntesi del compost

### $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (14)

Prenem 0.1 g (0.11 mmol) del dímer  $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  i els mesquem amb 0.088 mL (0.88 mmol) d'1,3-propanditiol en 20 mL de toluè. La mescla es fa refluir durant 2 hores.

Passat aquest temps evaporem a sequedat, dissolem en clorur de metilè i precipitem amb èter dietílic. S'obté un sòlid de color taronja amb un rendiment del 75%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 51.5; H, 4.3; N, 2.5. Calculat per a  $\text{Ru}_2\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ : C, 52.0; H, 3.6; N, 3.0.

$^1\text{H-RMN}$ :  $\delta = 0.93$  (bb,  $\text{CH}_2$ ), 7.49 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 8.71 (d,  $J = 4.12$ ,  $H_{3\text{py}}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 19.7, 34.5, 123.1\text{-}135.7, 149.9, 201.9$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 41.77$ .

IR:  $\nu$  (CO): 2014*f*, 1978*m*, 1948*f*.

## 2.15. Síntesi del compost

### [Ru(HCOO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]HCOO (15)

Es mesclen 0.3 g de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.47 mmol) amb 15 mL d'àcid fòrmic durant 2 hores a reflux. S'afegeixen 0.49 g de PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py (1.76 mmol) i es deixa agitant a reflux durant mitja hora més.

S'evapora a sequedat, es dissol en clorur de metilè i es precipita amb èter dietílic. S'obté un sòlid de color groc amb un rendiment del 63%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 49.2; H, 3.4; N, 2.2. Calculat per a RuC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>6</sub>P: C, 50.4; H, 3.5; N, 2.7.

**Espectrometria de masses Electrospai:** pes molecular experimental: 479.6. Calculat per al catió [Ru(HCOO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]<sup>+</sup> (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>PRu): 479.4.

$^1\text{H}$ -RMN:  $\delta = 4.05$  (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.7$  i  $J_{\text{H-P}} = 12.4$ , CH<sub>2</sub>), 4.38 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.7$  i  $J_{\text{H-P}} = 12.2$ , CH<sub>2</sub>), 7.63 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 7.85 (s, HCOO<sub>contraanió</sub>), 8.47 (d,  $J = 10.93$ , HCOO), 8.98 (d,  $J = 5.37$ , H<sub>3py</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 41.14, 123.64\text{-}139.95, 151.76, 159.73, 167.14, 167.95, 194.51, 195.83$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 58.3$ .

IR:  $\nu$  (CO): 2069*f*, 2006*f*.

$\nu$  (OCO): 1624*f*.

## 2.16. Síntesi del compost

### [Ru(CH<sub>3</sub>COO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]CH<sub>3</sub>COO (16)

Es fan refluir 0.3 g de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.47 mmol) amb 15 mL d'àcid acètic durant 2 hores. A continuació s'afegeixen 0.37 g de PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py (1.35 mmol) i es deixa agitant a reflux durant mitja hora més.

S'evapora a sequedat i es precipita amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i èter dietílic. S'obté una mescla de productes que es purifica mitjançant una cromatografia en columna, usant com a eluent una mescla acetat d'etil/metanol en proporció 1:1. S'obté un sòlid de color blanc que es dissol en un mínim de clorur de metilè i es precipita amb èter dietílic amb un rendiment del 52%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 48.1; H, 4.4; N, 2.0. Calculat per a  $\text{RuC}_{24}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{P}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 47.1; H, 3.8; N, 2.2.

$^1\text{H}$ -RMN:  $\delta = 1.53$  (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 2.20 (s,  $\text{CH}_3\text{COO}_{\text{contraanió}}$ ), 3.99 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.4$  i  $J_{\text{H-P}} = 11.6$ ,  $\text{CH}_2$ ), 4.34 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.4$  i  $J_{\text{H-P}} = 12.2$ ,  $\text{CH}_2$ ), 7.68 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 8.98 (d,  $J = 5.69$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 22.81$ , 23.34, 41.46, 123.25-139.53, 151.98, 159.81, 176.14, 177.15, 194.81, 195.54.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 58.7$ .

IR:  $\nu$  (CO): 2064*f*, 2000*f*.

$\nu$  (OCO): 1569*f*.

## 2.17. Síntesi del compost

### [Ru(S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)] (17)

Es prenen 0.1g (0.21 mmol) del monòmer [Ru(HCOO)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py)]HCOO (15) i es fan refluir en toluè amb 0.074 mL (0.88 mmol) d'1,2-etanditiol durant dues hores. S'evapora quasi a sequedat i es precipita amb hexà. S'obté un sòlid groc amb un rendiment del 80%.

**Anàlisi elemental:** experimental: C, 49.2; H, 3.8; N, 2.2. Calculat per a  $\text{RuC}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}_2$ : C, 50.2; H, 3.8; N, 2.7.

$^1\text{H}$ -RMN:  $\delta = 2.31$  (m,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ), 2.79 (m,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ), 4.12 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.8$  i  $J_{\text{H-P}} = 13.3$ ,  $\text{CH}_2\text{py}$ ), 4.42 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 16.8$  i  $J_{\text{H-P}} = 10.0$ ,  $\text{CH}_2\text{py}$ ), 7.51 (m,  $H_{\text{Ph}}$  i  $H_{\text{py}}$ ), 9.78 (d,  $J = 5.5$ ,  $H_{3\text{py}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 36.7$ , 36.9, 42.8, 123.5-138.9, 152.2, 160.7, 192.3, 199.2.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN:  $\delta = 47.6$ .

IR:  $\nu$  (CO): 2039*f*, 1979*f*.

## 3. DETERMINACIÓ DE LES ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

### 3.1. Estructures cristal·lines dels compostos (2), (3) i (5)

L'estudi cristal·logràfic (recollida de dades, càlculs i refinaments de les estructures) dels compostos (2), (3) i (5) va ser efectuat pel Dr. Àngel Álvarez del Servei de Difracció de Raigs X de la UAB.

Els cristalls usats en l'estudi per difracció de raigs X van ser obtinguts per cristal·lització lenta de solucions dels compostos (2), (3) i (5) en mescles de clorur de metilè/metanol a  $-10^{\circ}$  C. Les mesures de difracció es van realitzar en un difractòmetre Nonius CAD4. Les dades de difracció es van recollir a temperatura ambient utilitzant una radiació monocromàtica Mo  $K\alpha$ . Els paràmetres de cel·la mitjançant un refinament per mínims quadrats dels angles de difracció per 25 reflexions centrades automàticament. Les reflexions es van recollir mitjançant el mètode de registre de velocitat variable  $\omega$ - $2\theta$  de ( $1.3$ - $5.5^{\circ}$   $\text{min}^{-1}$ ) en l'interval  $0.8+0.35 \tan \omega$ . L'interval de reflexions en la recollida de dades és  $1 < \theta < 25^{\circ}$ . Els intervals dels índexs son:

(2):  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $0 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq i \leq 20$

(3):  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-11 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq i \leq 15$

(5):  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $0 \leq i \leq 12$

Les intensitats van ser corregides per als efectes de polarització de Lorentz i, també, per a l'absorció<sup>173</sup>.

Les estructures es van resoldre per mètodes directes (programa SHELXS-86<sup>174</sup>) i es van refinar per mínims quadrats per a totes les reflexions (programa SHELXL-93<sup>175</sup>). Els àtoms no hidrògens es van refinar anisotròpicament. Els àtoms d'hidrogen es van fixar en posicions calculades amb un factor de temperatura isotròpic de 1.5 (metils) o 1.2 (la resta) vegades les  $U_{eq}$  dels corresponents àtoms de C.

<sup>173</sup> A.C.T.North, P.C.Philips, F.S.Mathews, *Acta Cryst., Sect. A*, **24** (1968) 351.

<sup>174</sup> G.M.Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A*, **46** (1990) 467.

<sup>175</sup> G.M.Sheldrick. SHELXL-93. Program for the refinement of crystal structures from diffraction data. Institut für Anorg. Chemie, Gottingen, Germany, 1993.



### 3.1.1. Coordenades atòmiques de l'estructura cristal·lina del compost (2)

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Ru	0.83536( 2)	0.04221( 1)	0.36385( 1)
C11	0.74420( 6)	-0.12535( 5)	0.41557( 3)
C12	1.00486( 6)	-0.07855( 5)	0.32596( 4)
P	0.72793( 6)	-0.02576( 5)	0.24899( 3)
H	0.72622( 228)	-0.13194( 208)	0.24672( 136)
C11	0.55304( 21)	-0.00475( 21)	0.23388( 12)
C12	0.49775( 25)	0.08745( 23)	0.19248( 14)
H12	0.54991( 25)	0.13805( 23)	0.16928( 14)
C13	0.36458( 28)	0.10429( 26)	0.18565( 16)
H13	0.32757( 28)	0.16592( 26)	0.15765( 16)
C14	0.28745( 27)	0.02986( 27)	0.22025( 18)
H14	0.19824( 27)	0.04096( 27)	0.21550( 18)
C15	0.34229( 27)	-0.06097( 26)	0.26186( 18)
H15	0.29002( 27)	-0.11072( 26)	0.28569( 18)
C16	0.47438( 24)	-0.07879( 23)	0.26851( 15)
H16	0.51064( 24)	-0.14083( 23)	0.29638( 15)
C21	0.78151( 24)	0.01463( 21)	0.15736( 13)
C22	0.71720( 31)	-0.02899( 24)	0.08929( 15)
H22	0.64600( 31)	-0.07666( 24)	0.09043( 15)
C23	0.76041( 39)	-0.00065( 31)	0.01917( 16)
H23	0.71839( 39)	-0.03054( 31)	-0.02648( 16)
C24	0.86332( 36)	0.07024( 30)	0.01693( 17)
H24	0.89039( 36)	0.08918( 30)	-0.03025( 17)
C25	0.92742( 31)	0.11396( 29)	0.08365( 18)
H25	0.99771( 31)	0.16248( 29)	0.08184( 18)
C26	0.88685( 26)	0.08543( 25)	0.15394( 15)
H26	0.93107( 26)	0.11430( 25)	0.19929( 15)
C1	0.97142( 22)	0.18918( 20)	0.37932( 15)
C2	0.96179( 23)	0.14093( 21)	0.45341( 14)
H2	1.03664( 23)	0.11978( 21)	0.48489( 14)
C3	0.84235( 23)	0.12542( 20)	0.47869( 13)
H3	0.83855( 23)	0.09391( 20)	0.52719( 13)
C4	0.72421( 22)	0.15629( 19)	0.43264( 13)
C5	0.73469( 22)	0.20490( 19)	0.36029( 13)
H5	0.65980( 22)	0.22596( 19)	0.32881( 13)
C6	0.85696( 24)	0.22260( 20)	0.33415( 14)
H6	0.86126( 24)	0.25676( 20)	0.28651( 14)
C7	1.10160( 17)	0.20367( 17)	0.35155( 12)
H7A	1.16797( 17)	0.17607( 17)	0.39013( 12)
H7B	1.11620( 17)	0.28287( 17)	0.34203( 12)
H7C	1.10384( 17)	0.16132( 17)	0.30473( 12)

C8	0.59717( 17)	0.13933( 17)	0.46504( 12)
H8	0.59551( 17)	0.06098( 17)	0.48423( 12)
C9	0.47854( 27)	0.15653( 36)	0.40878( 19)
H9A	0.40283( 27)	0.14412( 36)	0.43412( 19)
H9B	0.47897( 27)	0.10361( 36)	0.36693( 19)
H9C	0.47758( 27)	0.23293( 36)	0.38914( 19)
C10	0.59196( 35)	0.21929( 39)	0.53362( 20)
H10A	0.66802( 35)	0.20860( 39)	0.56998( 20)
H10B	0.51621( 35)	0.20274( 39)	0.55802( 20)
H10C	0.58839( 35)	0.29677( 39)	0.51593( 20)

### 3.1.2. Coordenades atòmiques de l'estructura cristal·lina del compost (3)

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Ru	0.21883( 4)	0.47513( 4)	0.37347( 3)
P	0.33686( 13)	0.45242( 14)	0.22430( 10)
C11	-0.00190( 14)	0.63799( 16)	0.23285( 11)
C12	0.18801( 16)	0.25858( 16)	0.40400( 12)
C1	0.20754( 34)	0.65876( 26)	0.40459( 26)
C2	0.12888( 27)	0.59867( 35)	0.47648( 29)
H2	0.03645( 30)	0.65739( 47)	0.47636( 42)
C3	0.18838( 33)	0.45082( 38)	0.54857( 25)
H3	0.13575( 44)	0.41062( 51)	0.59668( 34)
C4	0.32653( 34)	0.36306( 27)	0.54877( 25)
C5	0.40519( 26)	0.42314( 33)	0.47687( 27)
H5	0.49763( 28)	0.36442( 44)	0.47700( 39)
C6	0.34570( 32)	0.57099( 34)	0.40478( 24)
H6	0.39833( 43)	0.61119( 47)	0.35667( 33)
C7	0.12789( 75)	0.82780( 50)	0.32965( 53)
H7A	0.18883( 75)	0.86090( 50)	0.28259( 53)
H7B	0.09985( 75)	0.87972( 50)	0.37578( 53)
H7C	0.04641( 75)	0.84591( 50)	0.28487( 53)
C8	0.39693( 64)	0.19702( 51)	0.63291( 44)
H8	0.32663( 64)	0.15873( 51)	0.63402( 44)
C9	0.53982( 89)	0.08114( 75)	0.61881( 64)
H9A	0.53006( 89)	0.08304( 75)	0.54653( 64)
H9B	0.55947( 89)	-0.01534( 75)	0.67424( 64)
H9C	0.61542( 89)	0.10642( 75)	0.62722( 64)
C10	0.42272( 92)	0.18605( 84)	0.75130( 52)
H10A	0.46571( 92)	0.08483( 84)	0.80299( 52)
H10B	0.33493( 92)	0.23454( 84)	0.77142( 52)
H10C	0.48347( 92)	0.23199( 84)	0.75271( 52)
C11	0.53766( 25)	0.35914( 36)	0.26625( 29)

C12	0.60701( 35)	0.21084( 35)	0.33574( 31)
H12	0.55763( 48)	0.15282( 46)	0.35740( 45)
C13	0.75016( 35)	0.14925( 33)	0.37288( 32)
H13	0.79657( 49)	0.05003( 35)	0.41937( 44)
C14	0.82397( 25)	0.23597( 47)	0.34052( 36)
H14	0.91975( 27)	0.19477( 63)	0.36536( 51)
C15	0.75462( 35)	0.38428( 45)	0.27102( 37)
H15	0.80400( 49)	0.44230( 58)	0.24937( 52)
C16	0.61146( 35)	0.44587( 31)	0.23389( 30)
H16	0.56506( 49)	0.54509( 32)	0.18740( 43)
C21	0.31659( 34)	0.34988( 38)	0.15081( 26)
C22	0.42185( 29)	0.28833( 41)	0.09779( 29)
H22	0.51044( 33)	0.28481( 62)	0.10925( 43)
C23	0.39472( 36)	0.23205( 43)	0.02766( 30)
H23	0.46515( 46)	0.19087( 62)	-0.00780( 43)
C24	0.26232( 42)	0.23731( 45)	0.01054( 30)
H24	0.24416( 57)	0.19965( 64)	-0.03638( 41)
C25	0.15705( 32)	0.29886( 47)	0.06355( 33)
H25	0.06847( 37)	0.30238( 68)	0.05210( 47)
C26	0.18419( 31)	0.35515( 41)	0.13369( 30)
H26	0.11376( 38)	0.39633( 60)	0.16915( 43)
C31	0.27940( 50)	0.63930( 43)	0.10871( 34)
C32	0.22542( 61)	0.67894( 59)	-0.00008( 39)
H32	0.22203( 61)	0.60756( 59)	-0.01989( 39)
C33	0.17598( 72)	0.82470( 62)	-0.08047( 48)
H33	0.14006( 72)	0.84909( 62)	-0.15249( 48)
C34	0.18109( 71)	0.93104( 67)	-0.05192( 49)
H34	0.14829( 71)	1.02872( 67)	-0.10232( 49)
C35	0.23874( 72)	0.88230( 62)	0.05763( 48)
H35	0.24451( 72)	0.95174( 62)	0.07875( 48)
N36	0.28737( 56)	0.74178( 49)	0.13645( 39)

### 3.1.3. Coordenades atòmiques de l'estructura cristal·lina del compost (5)

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Ru1	0.04749( 3)	0.00077( 2)	0.82159( 3)
C1	0.06637( 17)	0.15807( 11)	0.90638( 14)
P1	-0.19012( 11)	-0.00817( 11)	0.85670( 10)
C1	0.12059( 66)	-0.13646( 40)	0.76252( 55)
C2	0.24984( 62)	-0.07705( 51)	0.80353( 58)
H2	0.33446( 62)	-0.09842( 51)	0.86712( 58)
C3	0.25177( 54)	0.01361( 62)	0.74941( 54)
H3	0.33788( 54)	0.05123( 62)	0.77665( 54)

IV.3. Determinació de les estructures cristal·lines

C4	0.12232( 58)	0.04828( 43)	0.65288( 47)
C5	-0.00405( 53)	-0.01080( 45)	0.61096( 44)
H5	-0.08793( 53)	0.01024( 45)	0.54631( 44)
C6	-0.00650( 64)	-0.10229( 39)	0.66535( 51)
H6	-0.09224( 64)	-0.14010( 39)	0.63696( 51)
C7	0.11803( 106)	-0.23175( 51)	0.82178( 79)
H7A	0.21307( 106)	-0.24309( 51)	0.88537( 79)
H7B	0.10136( 106)	-0.27962( 51)	0.75583( 79)
H7C	0.03803( 106)	-0.23397( 51)	0.86232( 79)
C8	0.12809( 69)	0.14707( 47)	0.59911( 55)
H8	0.18975( 69)	0.18589( 47)	0.67011( 55)
C9	-0.02273( 89)	0.19543( 53)	0.55140( 75)
H9A	-0.00933( 89)	0.25734( 53)	0.51907( 75)
H9B	-0.06724( 89)	0.20147( 53)	0.62131( 75)
H9C	-0.08801( 89)	0.15838( 53)	0.48333( 75)
C10	0.21244( 114)	0.14296( 77)	0.49515( 85)
H10A	0.30786( 114)	0.11160( 77)	0.52968( 85)
H10B	0.22929( 114)	0.20631( 77)	0.46942( 85)
H10C	0.15283( 114)	0.10841( 77)	0.42146( 85)
C11	-0.31495( 55)	-0.10444( 35)	0.78656( 48)
C12	-0.43103( 61)	-0.08738( 43)	0.67414( 51)
H12	-0.44796( 61)	-0.02619( 43)	0.64070( 51)
C13	-0.52171( 76)	-0.16187( 58)	0.61184( 61)
H13	-0.60047( 76)	-0.14999( 58)	0.53763( 61)
C14	-0.49637( 81)	-0.25203( 50)	0.65838( 67)
H14	-0.55704( 81)	-0.30171( 50)	0.61610( 67)
C15	-0.37975( 97)	-0.26904( 48)	0.76895( 69)
H15	-0.36212( 97)	-0.33060( 48)	0.80094( 69)
C16	-0.28932( 74)	-0.19630( 43)	0.83241( 57)
H16	-0.21067( 74)	-0.20896( 43)	0.90641( 57)
C21	-0.31046( 47)	0.09145( 35)	0.85951( 51)
C22	-0.34045( 74)	0.15574( 51)	0.75781( 72)
H22	-0.29418( 74)	0.14854( 51)	0.69227( 72)
C23	-0.43958( 87)	0.23094( 55)	0.75367( 88)
H23	-0.46057( 87)	0.27384( 55)	0.68530( 88)
C24	-0.50724( 81)	0.24124( 52)	0.85351( 93)
H24	-0.57117( 81)	0.29239( 52)	0.85298( 93)
C25	-0.48070( 84)	0.17837( 64)	0.94904( 75)
H25	-0.52967( 84)	0.18503( 64)	1.01287( 75)
C26	-0.38172( 62)	0.10292( 46)	0.95619( 55)
H26	-0.36321( 62)	0.06044( 46)	1.02495( 55)
C31	-0.08387( 55)	-0.04121( 37)	1.02087( 43)
C32	-0.11922( 73)	-0.06351( 46)	1.13281( 55)
H32	-0.21889( 73)	-0.06618( 46)	1.13576( 55)
C33	0.00132( 88)	-0.08187( 62)	1.24142( 56)
H33	-0.01658( 88)	-0.09732( 62)	1.31957( 56)
C34	0.14668( 83)	-0.07715( 61)	1.23304( 59)

H34	0.22703( 83)	-0.08820( 61)	1.30639( 59)
C35	0.17506( 69)	-0.05652( 54)	1.11890( 57)
H35	0.27408( 69)	-0.05437( 54)	1.11417( 57)
N36	0.05842( 46)	-0.03915( 35)	1.01226( 38)
B	0.61690( 86)	-0.01589( 52)	0.32755( 77)
F1	0.50451( 103)	-0.00554( 87)	0.38190( 70)
F2	0.54753( 54)	-0.02681( 43)	0.19880( 47)
F3	0.71153( 83)	0.05772( 41)	0.33651( 93)
F4	0.70183( 58)	-0.09602( 33)	0.37057( 55)

## 3.2. Estructures cristal·lines del compost (7)

L'estudi cristal·logràfic (recollida de dades, càlculs i refinaments de les estructures) del compost (7) va ser efectuat per la Dra. Maria del Rosario Torres del CAI difracció de Rayos-x de la Universidad Complutense de Madrid.

Els cristalls usats en l'estudi per difracció de raigs X van ser obtinguts per cristal·lització lenta del compost (7) en mescles de clorur de metilè/hexà a +4°C. Van cristal·litzar simultàniament dos compostos de colors diferents (vermell (7a) i taronja (7b)) amb diferents paràmetres de xarxa. La recollida de dades es va realitzar en un difractòmetre Bruker AXS amb detector d'àrea CCD, amb monocromador de grafit i radiació de Mo. Les estructures s'han resolt per mètodes directes i per successives síntesis de Fourier<sup>176</sup>. S'han refinat per mínims quadrat de matriu completa. Tots els àtoms s'han refinat anisotròpicament excepte els hidrògens que s'han calculat geomètricament per completar el model.

### 3.2.1. Coordenades atòmiques de l'estructura cristal·lina del compost (7a)

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Ru(1)	8684(1)	7080(1)	1244(1)
Cl(1)	6622(1)	6884(1)	774(1)
Cl(2)	8816(1)	5169(1)	2317(1)
P(1)	6909(1)	7875(1)	2889(1)
C(1)	10227(4)	7020(3)	-579(3)
C(2)	11065(4)	6417(3)	158(3)
C(3)	11040(4)	6937(3)	1078(3)

<sup>176</sup> SHELXTL, v 5.10, Bruker Analytical X-Ray Systems, 1997.

C(4)	10203(4)	8062(3)	1189(3)
C(5)	9359(4)	8691(3)	428(3)
C(6)	9338(4)	8162(3)	-447(3)
C(7)	8453(4)	8781(3)	-1277(3)
C(8)	7166(5)	9806(4)	-825(4)
C(9)	9570(5)	9148(4)	-2435(3)
C(10)	11919(5)	6268(4)	1894(4)
C(11)	6424(4)	9383(3)	2607(3)
C(12)	6193(4)	10411(2)	2410(3)
C(13)	5944(3)	11647(2)	2205(3)
C(14)	6255(4)	12189(3)	2918(3)
C(15)	6043(4)	13371(3)	2735(3)
C(16)	5484(4)	14014(3)	1858(3)
C(17)	5158(4)	13484(3)	1169(3)
C(18)	5389(4)	12302(3)	1328(3)
C(19)	5078(3)	7529(3)	3528(2)
C(20)	5000(4)	6396(3)	3688(3)
C(21)	3638(5)	6113(4)	4243(4)
C(22)	2352(5)	6941(4)	4636(3)
C(23)	2403(4)	8060(4)	4464(3)
C(24)	3767(4)	8357(3)	3913(3)
C(25)	7527(3)	7640(2)	4164(2)
C(26)	8072(5)	6539(3)	4615(3)
C(27)	8439(5)	6314(3)	5623(3)
C(28)	8282(4)	7190(3)	6178(3)
C(29)	7779(6)	8277(4)	5731(4)
C(30)	7383(5)	8525(3)	4735(4)

### 3.2.2. Coordenades atòmiques de l'estructura cristal·lina del compost (7b)

Àtom	X/a	Y/b	Z/c
Ru(1)	503(1)	3141(1)	3720(1)
Cl(1)	-1999(3)	3616(2)	3306(2)
Cl(2)	1666(3)	4990(2)	3084(2)
P(1)	151(3)	2202(2)	2103(2)

---

C(1)	579(10)	3446(8)	5387(6)
C(2)	2057(10)	3749(8)	5150(7)
C(3)	2757(11)	3002(8)	4550(7)
C(4)	1842(11)	1863(8)	4245(7)
C(5)	285(11)	1494(7)	4481(6)
C(6)	-345(10)	2277(7)	5039(6)
C(7)	-1969(11)	1962(8)	5301(7)
C(8)	-3068(12)	994(9)	4594(8)
C(9)	-1841(14)	1614(9)	6381(8)
C(10)	4338(13)	3396(10)	4287(9)
C(11)	-935(12)	724(8)	2063(7)
C(12)	-1659(12)	-253(8)	2134(8)
C(13)	-2528(12)	-1441(7)	2226(7)
C(14)	-1965(17)	-2418(9)	1913(11)
C(15)	-2785(18)	-3562(9)	2063(11)
C(16)	-4100(16)	-3695(9)	2523(9)
C(17)	-4602(15)	-2764(10)	2834(10)
C(18)	-3815(14)	-1605(9)	2692(9)
C(19)	-820(12)	2755(8)	996(7)
C(20)	-1128(12)	3856(8)	1008(7)
C(21)	-1810(16)	4282(10)	154(9)
C(22)	-2200(15)	3562(11)	-720(9)
C(23)	-1915(17)	2416(11)	-744(8)
C(24)	-1247(15)	2028(10)	117(8)
C(25)	1926(12)	2005(8)	1689(7)
C(26)	2989(15)	3011(9)	1468(10)
C(27)	4356(15)	2926(12)	1177(12)
C(28)	4779(16)	1854(13)	1096(12)
C(29)	3787(19)	847(13)	1359(13)
C(30)	2374(16)	942(10)	1609(11)

## 4. HIDROGENACIÓ CATALÍTICA

### 4.1. Hidrogenació catalítica amb pressió d'hidrogen

En un baló sota atmosfera de nitrogen es prepara una dissolució que conté el catalitzador en una concentració 5 mM, el substrat en una relació amb la concentració de catalitzador, S/C, de 200 i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a dissolvent.

Les reaccions catalítiques amb pressió d'hidrogen s'han efectuat en un reactor d'acer inoxidable el qual es purga varies vegades. Un cop s'ha fet el buit en el seu interior s'hi introdueix la dissolució i s'augmenta la pressió d'hidrogen fins a un 80% de la pressió de treball desitjada.



El reactor s'escalfa, si cal, mitjançant un bany d'oli (fotografia esquerra) o bé mitjançant una camisa de circulació d'aigua (fotografia dreta). Quan el sistema s'ha estabilitzat s'acaba d'augmentar la pressió fins a la pressió de treball i es connecta l'agitació.

Les mostres es treuen mitjançant una xeringa, després d'extreure un volum petit que es menysprea per considerar que ha quedat retingut a la cànula del reactor.

Les conversions es determinen principalment mitjançant cromatografia de gasos, però en alguns casos en què aquesta tècnica no ha estat útil s'ha emprat la ressonància magnètica nuclear.



### 4.1.1. Hidrogenació de l'estirè

En el cas de l'estirè les determinacions quantitatives s'han fet mitjançant la cromatografia de gasos i les determinacions qualitatives s'han fet mitjançant l'espectrometria de masses.

Les condicions de treball del cromatògraf de gasos han estat:

Temperatura de l'injector	220°C
Temperatura del detector (FID)	280°C
Temperatura de treball	es treballa amb temperatura variable durant l'adquisició com mostra la Figura IV.4.1.
Flux	1 mL/min

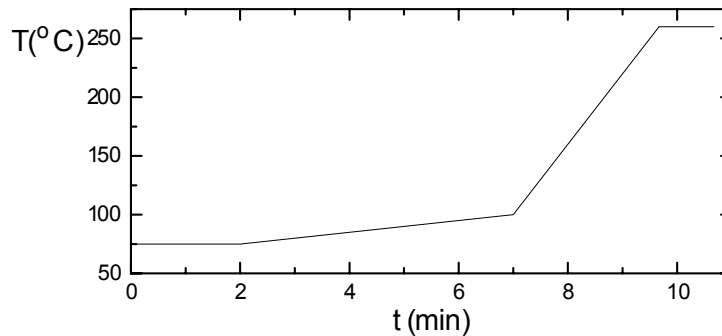


Figura IV.4.1 Variació de la temperatura de treball del cromatògraf

En aquestes condicions els temps de retenció per a les espècies presents són:

Etilbenzè	4.6 min
Estirè	5.1 min

A la Figura IV.4.2 es mostra un cromatograma típic de la hidrogenació de l'estirè.

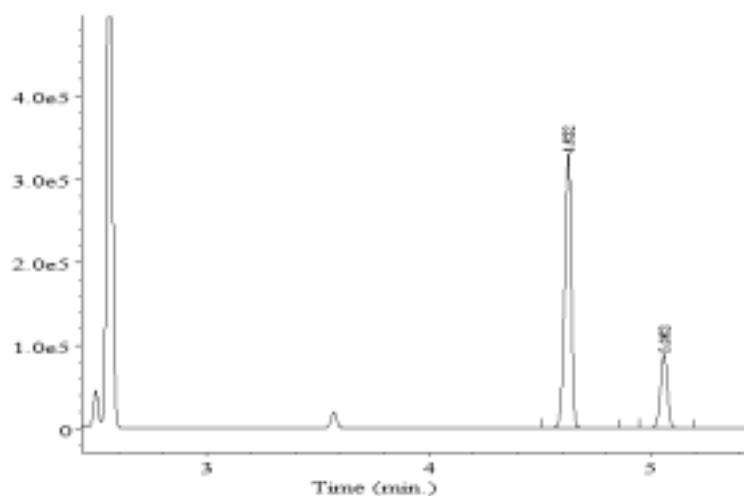


Figura IV.4.2 Cromatograma d'un experiment d'hidrogenació d'estirè

#### 4.1.2. Hidrogenació del fenilacetilè

De la mateixa manera que per a l'estirè, les determinacions quantitatives s'han fet mitjançant la cromatografia de gasos i les determinacions qualitatives s'han fet mitjançant l'espectrometria de masses.

Les condicions de treball del cromatògraf han estat les mateixes que per a les proves d'hidrogenació de l'estirè (veure apartat 4.1.1).

En aquestes condicions els temps de retenció per a les espècies presents són:

Etilbenzè	4.6 min
Fenilacetilè	4.8 min
Estirè	5.1 min

A la Figura IV.4.3 es pot veure un cromatograma típic dels obtinguts en una prova d'hidrogenació catalítica de fenilacetilè, on es poden veure les tres espècies presents.

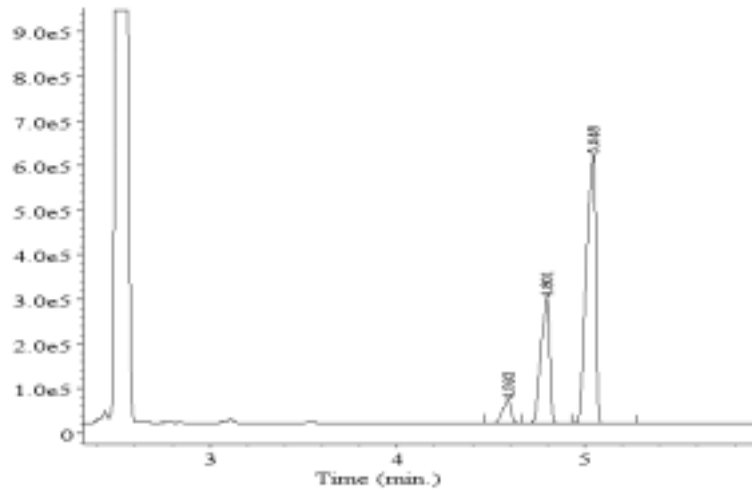


Figura IV.4.3 Cromatograma d'un experiment d'hidrogenació de fenilacetilè

En el cas del *tert*-butilacetilè, les determinacions quantitatives s'han fet mitjançant la cromatografia de gasos i les determinacions qualitatives s'han fet mitjançant l'espectrometria de masses.

Les condicions de treball del cromatògraf de gasos han estat:

Temperatura de l'injector	220°C
Temperatura del detector (FID)	280°C
Temperatura de treball	40°C
Flux	1 mL/min

En aquestes condicions els temps de retenció per a les espècies presents són:

<i>tert</i> -Butilacetilè	3.2 min
<i>tert</i> -Butiletilè	3.3 min

A la Figura IV.4.4 es mostra un cromatograma típic de la hidrogenació del *tert*-butilacetilè.

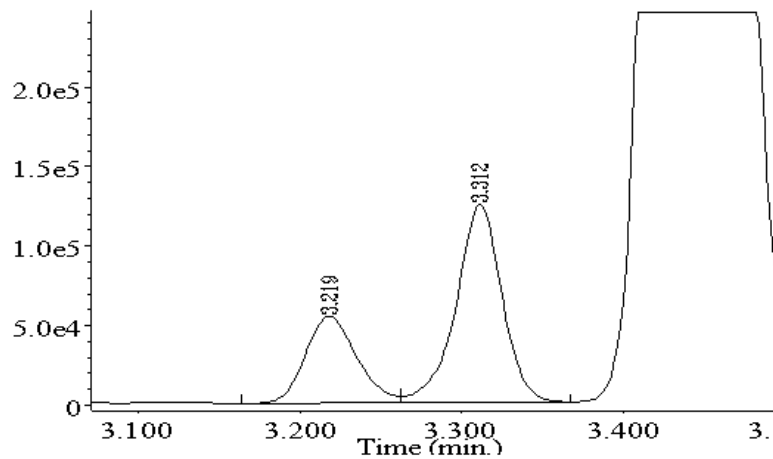


Figura IV.4.4 Cromatograma d'un experiment d'hidrogenació de *tert*-butilacetilè

### 4.1.3. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic

Les determinacions quantitatives de les diferents espècies formades en la hidrogenació de l'aldehid cinàmic s'han fet també mitjançant la cromatografia de gasos. Les determinacions qualitatives s'han fet mitjançant l'espectrometria de masses.

Les condicions de treball del cromatògraf de gasos han estat:

Temperatura de l'injector	220°C
Temperatura del detector (FID)	250°C
Temperatura de treball	180°C
Flux	1 mL/min

En aquestes condicions el temps de retenció per a les diferents espècies són:

3-fenilpropanal	3.3 min
3-fenilpropanol	3.7 min
3-fenil-2-propenal(aldehid cinàmic)	4.2 min
3-fenil-2-propen-1-ol(alcohol cinamílic)	4.5 min

A la Figura IV.4.5 es pot veure un dels cromatogrames obtinguts en la hidrogenació de l'aldehid cinàmic, en el qual hi ha presents totes les espècies del sistema:

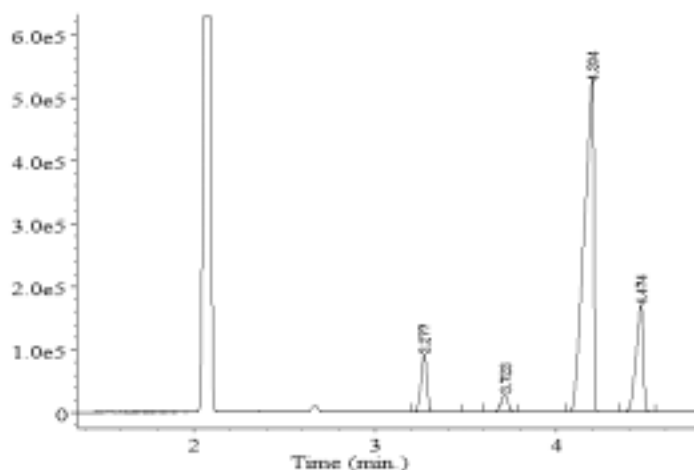


Figura IV.4.5 Cromatograma típic d'un experiment d'hidrogenació de l'aldehid cinàmic

## 4.2. Hidrogenació catalítica usant àcid fòrmic com a font d'hidrogen

### Hidrogenació de l'àcid fumàric

Es prenen 0.577 g (4 mmol) d'àcid fumàric i 0.0124 g (20  $\mu$ mol) del compost **(5)** i es mesclen amb una dissolució que conté 400 mg de formiat sòdic en 20 mL d'àcid fòrmic al 80%. Es fa refluir tot el conjunt a 120°C.

La relació S/C és de 200 i la concentració del catalitzador és 1 mM.

Les mostres s'extreuen mitjançant una xeringa, i es determinen quantitativament mitjançant  $^1\text{H}$ -RMN, donat que per cromatografia de gasos l'àcid fumàric queda retingut a la columna. Per espectrometria de masses es detecta que en el sistema només hi ha presència d'àcid fumàric i d'àcid butandioic.



## V. RESUM/CONCLUSIONS

1. El compost dímer  $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$  reacciona amb diferents lligands fosfina donant pas a la formació dels compostos monòmers de ruteni(II)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{L}]$  on  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$  i  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_x\text{py}$  (on  $x = 0$  i  $1$ ).
2. Si es fa reaccionar el compost  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{H}]$  amb  $\text{AgBF}_4$  s'obté una mescla de productes en la qual hi ha evidències de la presència d'un compost que conté un pont difenilfosfina entre dos àtoms de ruteni units entre sí.
3. Quan es fan reaccionar els compostos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_x\text{py}]$  amb  $\text{NaBF}_4$  s'obtenen els compostos  $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]\text{BF}_4$  i  $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}]\text{BF}_4$ . En aquests compostos la fosfina actua com a lligand quelant P-N.
4. La reacció del dímer  $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2]$  amb les diferents fosfines  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  (on  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $^t\text{Bu}$  i  $p\text{-Tol}$ ) forma els compostos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}]$  i  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}p\text{-Tol}]$ . Si se'l fa reaccionar amb la fosfina  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$  s'obté el compost d'estequiometria  $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\}_2\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2]$  on la fosfina actua com a lligand bidentat pont entre dos àtoms de ruteni.

5. L'estudi cristal·logràfic efectuat confirma les estructures proposades per als compostos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{H}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]$  i  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]\text{BF}_4$  i al mateix temps dona fonament a les proposades per a la resta de compostos.
6. El compost  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}]$  cristal·litza formant dos tipus de cristalls diferents, uns de color vermell i els altres de color taronja. Aquests dos cristalls diferents obtinguts corresponen a estructures pràcticament idèntiques, amb l'única diferència de l'orientació dels anells fenil units directament al fòsfor en relació a l'anell del *p*-cimè.
7. Els compostos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]$  i  $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]\text{BF}_4$  actuen com a catalitzadors de la hidrogenació catalítica d'olefines formant-se els respectius alcans sense addició de bases. Els rendiments són comparables als obtinguts amb altres catalitzadors malgrat que la cinètica és més lenta.
8. Els mateixos compostos són catalitzadors d'hidrogenació d'alquins formant-se les corresponents espècies hidrogenades. Depenent del temps de reacció s'obté selectivament l'alquè o l'alcà.
9. El compost  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})(\text{PPh}_2\text{py})]$  catalitza la hidrogenació de l'aldehid cinàmic. No s'obté amb bon rendiment l'alcohol cinamílic i si es deixa evolucionar no presenta bona selectivitat ni pel grup ceto ni pel doble enllaç C=C.
10. El compost  $[\text{RuCl}(p\text{-cimè})\text{PPh}_2\text{py}]\text{BF}_4$  catalitza la hidrogenació de l'àcid fumàric a l'àcid butandioic usant com a font d'hidrogen àcid fòrmic. La conversió a àcid butandioic és comparable amb la descrita amb altres catalitzadors de ruteni malgrat que els temps de reacció són superiors.
11. La reacció de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  amb la fosfina  $\text{PPh}_2\text{py}$  en excés d'àcid carboxílic ( $\text{HCOOH}$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dona lloc als complexos dímers de Ru(I)  $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  i  $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  en els quals el lligand carboxilat actua com a lligand pont i la fosfina actua com a lligand terminal.



12. L'intent de substitució del pont format en el complex  $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  per reacció amb tiols dona lloc a mesclades de productes que no es poden separar, a diferència dels complexos  $[\text{Ru}_2(\text{RS})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$  sintetitzats anteriorment en el nostre grup de recerca.
13. El dímer  $[\text{Ru}_2(\text{HCOO})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  reacciona amb els ditiols  $\text{HS}(\text{CH}_2)_x\text{SH}$  (amb  $x = 2$  i  $3$ ) formant els corresponents complexos  $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  (on  $x = 2$  i  $3$ ) en els quals el lligand ditiolat actua com a lligand pont i la fosfina com a lligand terminal.
14. La reacció de  $[\text{Ru}_2(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{py})_2]$  amb òxid de trimetilamina no condueix a la formació d'espècies amb el lligand fosfina actuant com a lligand bidentat.
15. La reacció de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  amb la fosfina  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py}$  en presència d'un excés d'àcid carboxílic ( $\text{HCOOH}$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dona lloc als complexos monòmers de Ru(II)  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  i  $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{CH}_3\text{COO}$  en els quals els lligands carboxilat i fosfina actuen com a lligands bidentats.
16. L'espectre de masses Electrospai del complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  dona un pic a un valor de  $m/z$  de 479.6 el qual confirma la presència del catió  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]^+$ .
17. El conjunt de dades espectroscòpiques ens permet proposar una estructura per al complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  en la qual el dos lligands carbonil es troben en posició relativa *cis* i en posició *cis* a l'àtom de fòsfor. El nitrogen de la piridina es troba en posició *cis* respecte dels dos àtoms d'oxigen del lligand carboxilat.
18. El complex  $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]\text{HCOO}$  reacciona amb el ditiol  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$  donant lloc al compost  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  en el qual els lligands ditiolat i fosfina actuen com a lligands quelants.
19. Els espectres bidimensionals COSY, HMQC i NOESY juntament amb la simulació de l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN amb el programa gNMR ens ha permès resoldre el sistema d'espins del lligand ditiolat en l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$ .

20. L'aplicació del programa WebLab ViewerPro per a la representació espacial del complex  $[\text{Ru}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{py})]$  segons les seves dades espectroscòpiques permet fer una proposta estructural única en la qual els lligands carbonil es troben en posició relativa *cis* i en posició *cis* a l'àtom de fòsfor. El nitrogen de la piridina es troba en posició *cis* respecte dels dos àtoms de sofre.

## VI. BIBLIOGRAFIA

1. R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley & Sons, NY, (1987).
2. P. Powell, *Principles of Organometallic Chemistry*, Chapman & Hall, London, (1988).
3. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, VCH, Weinheim, (1989).
4. W.E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.*, **13** (1975) 48.
5. E.O. Fischer, C. Elsenbroich, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 162.
6. veure secció 1.5.1
7. E. O. Fischer, W. Beruguiber, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **14** (1968) 125.
8. D. L. Smith, L. R. W. Williams, M. J. Mc Glinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3337.
9. R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **44** (1972) 383.
10. H. Le Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.*, **29** (1989) 163.
11. R. Iwata, I. Ogata, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2753.
12. E.W. Abel, M.A. Bennet, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
13. M.A. Bennet, G. Wilkinson, *Chem. and Ind.*, (1959) 1516.
14. G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, **7** (1967) 487.
15. R.A. Zelonka, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **35** (1972) C43.
16. R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3063.
17. M.A. Bennet, G.B. Robertson, A.K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **43** (1972) C41.
18. A.J. Birch, *J. Chem. Soc.*, (1946) 543.
19. M.A. Bennet, A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 233.
20. M.A. Bennet, T.W. Matheson, G.B. Robertson, A.K. Smith, P.A. Tucker, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1014.
21. E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, **178** (1979) 197.
22. S.A. Serron, S.P. Nolan, *Organometallics*, **14** (1995) 4611.
23. R.S. Bates, M.J. Begley, A.H. Wright, *Polyhedron*, **9** (1990) 1113.
24. C.G. Arena, E. Rotondo, F. Faraone, *Organometallics*, **10** (1991) 3877.
25. K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3064.
26. B. Demerseman, B. Guilbert, C. Renouard, M. Gonzalez, P.H. Dixneuf, D. Masi, C. Mealli, *Organometallics*, **12** (1993) 3906.
27. B. Demerseman, R. Le Lagadec, B. Guilbert, C. Renouard, P. Crochet, P.H. Dixneuf, *Organometallics*, **13** (1994) 2269.
28. B. Demerseman, C. Renouard, R. Le Lagadec, M. González, P. Crochet, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **471** (1994) 229.
29. D. Drommi, C.G. Arena, F. Nicolò, G. Bruno, F. Faraone, *J. Organomet. Chem.*, **485** (1995) 115.
30. H. Brunner, B. Nuber, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9** (1998) 3223.
31. J.W. Faller, B.J. Grimmond, *Organometallics*, **20** (2001) 2454.

32. V. Rittkeng, P. Bertani, M. Pfeffer, C. Sirlin, J. Hirschinger, *Inorg. Chem.*, **240** (2001) 5117.
33. B. Therrien, T.R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, **17** (1998) 330.
34. T. Ohnishi, Y. Miyaki, H. Asano, H. Kurosawa, *Chem. Lett.*, (1999) 809.
35. K.Y. Ghebreyessus, J.H. Nelson, *Organometallics*, **19** (2000) 3387.
36. P.M. Maitlis, *Chem.Soc.Rev.*, **10** (1981) 1.
37. T.A. Geissman, *Org. Reactions*, **2** (1944) 94.
38. J. Cook, J.E. Hamlin, A. Nutton, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 144.
39. R. Mahé, P.H. Dixneuf, S. Lécolier, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 6333.
40. C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 2005.
41. Y. Sasaki, P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 790.
42. a) T. W. G. Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley & Sons, (1990). b) R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, Prentice Hall International, Inc., (1992).
43. R. A. Olofson, B. A. Bauman, D. J. Wancowicz, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 752.
44. C. Ruppin, P.H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 6323.
45. C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *J. Mol. Catal.*, **44** (1988) 175.
46. D. Devanne, C. Ruppin, P.H. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 925.
47. R.L. Chowdhury, J.E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1063.
48. T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 2675.
49. T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 10417.
50. I. Ogata, R. Iwata, Y. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1970) 3011.
51. A. Fujii, S.Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 2521.
52. J.M. Brown, H. Brunner, W. Leitner, M. Rose, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2** (1991) 331.
53. a) M. Saburi, M. Ohnuki, M. Ogasawara, T. Takahashi, Y.Uchida, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1992) 5783. b) S. Hashiguchi, A. Fujii, A. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 7562. c) K. Wagner, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **9** (1970) 50. d) W. Leitner, J.M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 152.
54. S.T. Nguyen, L.K. Jonhson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 3974.
55. A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 3012.
56. A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 123.
57. A.W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A.F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1127.
58. A. Hafner, A. Mühlebach, P.A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* (1997) 109.
59. A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.*, (1999) 95.
60. A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, (1998) 1315.
61. N.E. Leadbeater, K.A. Scott, L.J. Scott, *J. Org. Chem.*, **65** (2000) 3231.
62. M.A. Bennett, T.N Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, **21** (1982) 74.
63. T. Arthur, D.R. Robertson, D.A. Tocher, T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **208** (1981) 389.
64. a) R. Regragui, P.H. Dixneuf, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics*, **3** (1984) 1020. b) R. Regragui, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **239** (1982) C12.
65. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra fo Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, NY, (1986).
66. J.W. Steed, D. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 2765.
67. A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, **196** (1982) 163.
68. G.W. Luther, G. Beyerle, *Inorg. Synth.*, (1973) 186.
69. G.R. Newkome, D.C. Hager, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 947.
70. M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2755.
71. A. Maisonnat, J.P. Farr, M.M. Olmstead, C.T. Hunt, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3961.
72. H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, *Anales de Química Int. Ed.*, **93** (1997) 28.
73. J.T. Mague, J.L. Krinsky, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 1962.
74. A.J. Carty, N.K. Hota, T.W. Ng, H.A. Patel, T.J. O'Connor, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 2706.
75. D.F. Jones, P.H. Dixneuf, A. Benoit, J. Le Marouille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1217.
76. E. Louattani, A. Lledós, J. Suades, A. Álvarez-Larena, J.F. Piniella, *Organometallics*, **14** (1995) 1053.

77. a) R.B. King, A. Efraty, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2374. b) E. Louattani, *Étude de la capacité bifonctionnelle des Phosphines Acétyleniques. Synthèse des complexes hétérométalliques*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1991).
78. a) E. Louattani, J. Suades, K. Urriaga, M.I. Arriortua, X. Solans, *Organometallics*, **15** (1996) 468. b) A.J. Amoroso, B.F.G. Johnson, J. Lewis, A.D. Massey, P.R. Raithby, W.T. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 219.
79. P.Pertici, E.Pitzalis, F.Marchetti, C.Rosini, P.Salvadori, M.A.Bennett, *J.Organomet.Chem.*, **466** (1994) 221.
80. P.Salvadori, P.Pertici, F.Marchetti, R.Lazzaroni, G.Vituli, M.A.Bennett, *J.Organomet.Chem.*, **370** (1989) 155.
81. Y.Yamamoto, R.Sato, F.Matsuo, C.Sudoh, T.Igoshi, *Inorg.Chem.*, **35** (1996) 2329.
82. J.E.Huheey, E.A.Keiter, R.Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins, p.292.
83. J.R.Polam, L.C.Porter, *Inorg.Chim.Acta*, **205** (1993) 119.
84. M.M.Olmstead, A.Maisonnat, J.P.Farr, A.L.Balch, *Inorg.Chem.*, **20** (1981) 4060.
85. S. Serron, S.P. Nolan, Y.A. Abramov, L. Brammer, J.L. Petersen, *Organometallics*, **17** (1998) 104.
86. F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., Plenum Press, New York and London, 1993.
87. K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3064.
88. F. López-Linares, M.G. Gonzalez, D.E. Páez, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **145** (1999) 61.
89. J.M. Russel, C. White, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 427
90. R. Giordano, E. Sappa, *J. Organomet. Chem*, **448** (1993) 157.
91. R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2143.
92. R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4450.
93. M.A. Bennett, T. Huang, A.K. Smith, T.W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 582.
94. Veure introducció (apartat 1.6.5).
95. A.M.d'A. Rocha Gonsalves, J.C. Bayón, M.M. Pereira, M.E.S. Serra, J.P.R. Pereira, *J. Organomet. Chem.*, **553** (1998) 199.
96. M.A. Bennett, T.N. Huang, J. Turney, *J. Chem. Soc Chem. Commun.*, (1979) 312.
97. M. Alvarez-Gressier, *Synthèse et évaluation des propriétés complexantes des polydentés associant les phosphore à un hétéroélément. Application à la catalyse homogène*. Tesi Doctoral, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1993).
98. M.I. Bruce in G. Wilkinson, I.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, London, 1982.
99. B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.A. Kiltry, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2859.
100. a) G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 797. b) B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 861.
101. B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2865.
102. G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.
103. D.S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 1097.
104. S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton, M.M. de V. Steyn, *Organometallics*, **7** (1988) 1663.
105. a) M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, F. Piacenti, M. Nardeli, G. Pelizzi, *Chem. Ind. (Milan)*, **63** (1981) 475. b) M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.*, **259** (1983) 207.
106. C.M. Kepert, G.L. Deacon, L. Spiccia, G.D. Fallon, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 2867.
107. a) U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, **299** (1986) 233. b) J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1428. c) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 2230.
108. R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, **62** (1982) 75.
109. F. Neumann, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **367** (1989) 175.
110. M Spohn, T. Vogt, J.Z. Strähle, *Naturforsch. B*, **41B** (1986) 1373.
111. M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Shmueli, *Organometallics*, **3** (1984) 1758.
112. M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, **314** (1986) 185.
113. J.G. Bullitt, F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 406.

114. P. Frediani, M. Bianchi, A. Salvini, R. Guarducci, L.C. Carluccio, F. Piacenti, S. Ianelli, M. Nardelli, *J. Organomet. Chem.*, **463** (1993) 187.
115. K-B. Shiu, S-M. Peng, M-C. Cheng, *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 143.
116. J. Soler, *Complexos Dímers de Ruteni(II) amb Ponts Carboxilat i Tiolat. Síntesi Catalítica d'Esters d'Enol.*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1997).
117. J. Soler, J. Ros, *Croat. Chem. Acta*, **68** (1995) 901.
118. J. Soler, I. Moldes, E. de la Encarnacion, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **580** (1999) 108.
119. R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, **12** (1983) 99.
120. K-B. Shiu, W-M. Lee, C-L. Wang, S-L. Wang, F-L. Liao, J-C. Wang, L-S. Liou, S-M. Peng, G-H. Lee, M.Y. Chiang, *Organometallics*, **15** (1996) 2979.
121. J.A. Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, *Coord. Chem. Rev.*, **126** (1993) 319.
122. S. Kuang, Z. Zhang, F. Xue, T. Mak, *Polyhedron*, **18** (1999) 3465.
123. Z-Z. Zhang, H-P. Xi, W-J. Zhao, K-Y. Jiang, R-J. Wang, H-G. Wang, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 221.
124. S. Li, T.C.W. Mak, Z. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 3475.
125. P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampler, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 117.
126. a) S-M. Kuang, F. Xue, T.C.W. Mak, Z-Z. Zhang, *Inorg. Chim. Acta.*, **284** (1999) 119. b) J.P. Farr, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6654.
127. J. Field, R. Haines, C. Parry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 2843.
128. N. Lugan, G. Lavigne, J. Bonnet, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 585.
129. S. Kuwata, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **213** (2001) 211.
130. K-B. Shiu, S-L. Wang, F-L. Liao, M.Y. Chiang, S-M. Peng, G-H. Lee, J-C. Wang, L-S. Liou, *Organometallics*, **17** (1998) 1790.
131. K.M. Hanif, S.E. Kabir, M.A. Mottalib, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, E. Rosenberg, *Polyhedron*, **19** (2000) 1073.
132. B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 769.
133. J. Soler, J. Ros, M.R. Carrasco, A. Ruiz, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 6211.
134. P. Mura, B.G. Olby, S.D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta.*, **97** (1985) 45.
135. R.W. Hiltz, M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 3349.
136. K-B. Shiu, C-H.Li, T-J.Chan, S-M.Peng, M-C.Cheng, S-L. Wang, F-L. Liao, M.Y. Chiang, *Organometallics*, **14** (1995) 524
137. J.A. Cabeza, M.A. Martínez-García, V. Riera, D. Ardura, S. García-Granda, J.F. Van der Maelen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 1133.
138. J.A. Beer, R.J. Haines, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 757.
139. P.C. Ellgen, J.N. Gerlach, *Inorg. Chem.*, **11** (1973) 2526.
140. D. Seyferth, T.G. Wood, *Organometallics*, **7** (1998) 714.
141. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 5a Ed, 1988.
142. R.A. Sánchez-Delgado, N. Valencia, R-L. Márquez-Silva, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1106.
143. G. Sbrana, G. Braca, E. Gianetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1847.
144. M.T. Ashby, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 589.
145. A. Dobson, S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 137.
146. S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1047.
147. S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1912.
148. M.S. Lupin, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 741.
149. A. Dobson, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 370.
150. R.A. Sánchez-Delgado, U. Thewalt, N. Valencia, A. Andriollo, R-L. Márquez-Silva, J. Puga, H. Schöllhorn, H-P. Klein, B. Fontal, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1097.
151. J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4008.
152. B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, J. Lewis, I.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 689.
153. M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.*, **259** (1983) 1523.
154. A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 786.
155. C.J. Creswell, A. Dobson, D.S. Moore, S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2055.
156. E.B. Boyar, P.A. Harding, S.D. Robinson, C.P. Brock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 1771.
157. T. Ota, H. Takayo, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 3174.

158. A. Del Zotto, E. Rocchini, F. Pichierri, E. Zangrando, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta*, **299** (2000) 180.
159. M.R. Torres, A. Vegas, A. Santos, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **309** (1986) 169.
160. H. Loumrhari, J. Ros, M.R. Torres, A. Santos, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 255.
161. H. Loumrhari, J. Ros, R. Yáñez M.R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) 233.
162. M.R. Torres, A. Perales, J. Ros, *Organometallics*, **7** (1988) 1223.
163. M.R. Torres, A. Perales, H. Loumrhari, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 379.
164. J. Muniente Miras, Tesi Doctoral en curs.
165. H. Loumrhari, J. Ros, M.R. Torres, *Polyhedron*, **10** (1991) 421.
166. D. Rose, J.D. Gilbert, R.P. Richardson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2610.
167. W.J. Knebel, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 632.
168. Z-Z. Zhang, H. Cheng, *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 1.
169. a) S. I. Hommeltoft, A. D. Cameron, T. A. Shackleton, M. E. Fraser, S. Fortier, M. C. Baird, *Organometallics*, **5** (1986) 1380. b) R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljevic, L. Solujic, J. Fischer, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 4132.
170. gNMR v4.0, P.H.M. Budzelaar, Ivorysoft, Cherwell Scientific Publishing, 1997.
171. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 2ª edición (1985), Ed. Alhambra, Madrid.
172. WebLab ViewerPro 3.11. Molecular Simulations Inc., 1998.
173. A.C.T.North, P.C.Philips, F.S.Mathews, *Acta Cryst., Sect. A*, **24** (1968) 351.
174. G.M.Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A*, **46** (1990) 467.
175. G.M.Sheldrick. SHELXL-93. Program for the refinement of crystal structures from diffraction data. Institut für Anorg. Chemie, Göttingen, Germany, 1993.
176. SHELXTL, v 5.10, Bruker Analytical X-Ray Systems, 1997.





# ***ANNEX***

