

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

**Kimika Zientzien Fakultatea / Facultad de Ciencias
Químicas**

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

**Katalizatzaile organometaliko berrien diseinu eta sintesia.
Aplikazioa katalisi homogeneoan.**

Egilea: Uxua Huici Rayo

Zuzendaria: Ricardo Hernández Conejero

Zuzendarikidea: Roberto Ciganda Hernández

Donostia, 2016ko iraila

GIPUZKOAKO KANPUSA
CAMPUS DE GUIPUZKOA
Pº Manuel de Lardizabal, 3
2018 DONOSTIA - SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

AURKIBIDEA

1. LABURPENA.....	3
2. ABSTRACT.....	5
3. SARRERA.....	7
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	13
4.1. TETRAFOS LIGANDOAREN KONPLEXUAK.....	13
4.2. TETRAFOS-PROP LIGANDOAREN KONPLEXUAK.....	35
4.3. KATALISIAREN AURREAZTERKETA.....	49
5. ONDORIOAK.....	53
6. CONCLUSIONS.....	55
7. ATAL ESPERIMENTALA.....	57
7.1. TEKNIKA ESPERIMENTALAK.....	57
7.2. ABIABURUKO ERREAKTIBOEN SINTEZIA.....	58
7.3. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ (2) SINTEZIA.....	59
7.4. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (3b) SINTEZIA.....	60
7.5. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (4) SINTEZIA.....	61
7.6. TETRAFOS-PROP (5) SINTEZIA.....	62
7.7. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ (6a) SINTEZIA.....	63
7.8. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$ (6b) SINTEZIA.....	64
8. BIBLIOGRAFIA.....	65
9. ERANSKINAK.....	67
9.1. 1.Eranskina: EMN espektroak.....	67
9.2. 2. Eranskina: Infragorri espektroak.....	76

1. LABURPENA

43133-31-9

CAS

zenbakiko

N1,N1,N2,N2-

tetrakis((difenilfosfino)metil)etano-1,2-diamina konposatu organikoa, tetrafos (1) bezala ere izendatzen dena, rodioaren konplexu ezberdinak osatzeko ligando moduan erabili da. Konposatu honek sei heteroatomo ditu, bi nitrogeno eta lau fosforo hain zuzen, eta metalera lotzeko fosforoak erabiltzen ditu; izan ere, nitrogenoa baino Lewis base sendoagoa denez, ahalmen emaile handiagoa du. Metalarekin koordinazioa modu bidentatuan ematen da ligandoaren mutur bakoitzean. Horrela, egitura ezberdineko konplexu bimetaldunak osatu daitezke. $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ dimerotik abiatuz $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ (2) konplexu pentakoordinatua osatzen da. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (3) konplexuri dagokionez, bi sintesi bide daude: lehenengoan $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroa tetrafosekin (1) koordinatzen da PCHO orto-difenilfosfino bentzaldehidoaren aurrean, adizio oxidatiboaren eraginez rodio(III)-ren lau isomeroen (3a) nahastea osatuz; bestean $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCO})(\text{py})_2]$ konplexu oktaedrikoa tetrafos (1) ligandoarekin koordinatzen da hidruroa eta kloroa elkarrekiko trans posizioan dituen bi isomeroren (3b) nahastea osatuz. Deskribatu berri diren bi konposatuek, disolbatzaile kloratuetan hidruroa kloroarengatik ordezkatzeko dutela ikusita, $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{PCO})(\text{py})_2]$ dimerotik abiatuz eta tetrafosekin (1) koordinatuz $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (4) konplexua osatu da karakterizazio zehatzagoa burutzeko.

Ligando berri bat sortu da tetrafosen (1) sintesian oinarrituz. Horretarako $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ difenil bis-(hidroximetil)fosfonio kloruro gatzak NEt_3 trietilamina eta 1,2-propanodiaminarekin erreakzionarazi da N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)propano-1,2-diamina konposatua edo tetrafos-prop (5) lortzeko. Konposatu organiko hau hasieran deskribatutako tetrafos-en (1) antzekoa da, ezberdintasun bakarra tetrafos-prop (5) konposatuaren metiloan dagoelarik. Hau ere ligando moduan erabili da, metiloaren eraginez sortutako karbono kiralak osa ditzazken isomeroak aztertzeke aukera emanez. $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroa tetrafos-propekin (5) koordinatuz $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos})]$

prop)]⁺² konplexu kationikoa osatzen da, kontraioiak aldatuz bi gatz ezberdin osatu dituen: NaBPh₄ sodio tetrafenilboratoa gehituz [Rh₂(COD)₂(tetrafos-prop)](BPh₄)₂ (**6a**) konposatua lortu da, eta NaB(C₈H₃F₆)₄ Warf gatzarekin [Rh₂(COD)₂(tetrafos-prop)][B(C₈H₃F₆)₄]₂ (**6b**) konposatua. Bi kasuetan isomero bakarra lortu da. Bi kasuetan isomero bakarra lortu da.

Sintetizatutako ligando eta konplexu guztiak teknika ezberdinen bidez karakterizatu dira, hala nola, EMN multinuklearra, konduktibitatearen neurketak, analisi elementala eta infragorri espektroskopia. Karakterizazioaz gainera, lortutako konplexuen propietate katalitikoaren aurreazterketa burutu da. Horretarako, katalisi homogeneo bidezko amoniako-boranoaren hidrolisi bidezko hidrogeno askapena aztertu da.

2. ABSTRACT

The organic compound N1,N1,N2,N2-tetrakis((diphenylphosphino)methyl)ethane-1,2-diamine (CAS number 43133-31-9), that also it is named tetrafos (**1**), has been used as ligando to form different complexes of rhodium. This compound has six heteroatoms, two nitrogens and four phosphorus, and it uses the phosphorus to coordinate with the metal; in fact, as than the phosphorus is stronger Lewis base than nitrogen, it has the greater donor ability. The coordination with metals occurs in a bidentate way in each snout of the ligand. In that way, the bimetallic complex of different structure can be formed. From the dimer $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ it has synthetised the pentacoordinated complex (**2**) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$. As for the complex (**3**) $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$, there are two synthesis ways: in first, the dimer $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ reacts with tetrafos (**1**) in presence of PCHO orto-diphenylphosphine benzaldehyde, which causes an oxidative addition that makes the mixture (**3a**) of four different isomers; in another, the octahedral complex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCO})(\text{py})_2]$ coordinates with the ligand tetrafos (**1**), forming the mixture (**3b**) of two isomers, that has the hydride and the chlorine in trans position. Seeing that the two described compounds in a chlorinated solvent exchanged the hydride by the chlorine, we have synthesized the compound (**4**) $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ from the reaction between the dimer $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{PCO})(\text{py})_2]$ and tetrafos (**1**) for a more concrete characterization.

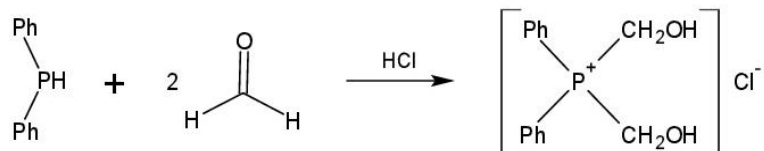
It has been synthesized a new ligand based on the synthesis of the ligand tetrafos (**1**). For this the salt chloride of diphenyl bis-(hydroxymethyl)phosphonium $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ reacts with NEt_3 triethylamine and 1,2-propanediamine to give the compound N1,N1,N2,N2-tetrakis((diphenylphosphino)methyl)propane-1,2-diamine or tetrafos-prop (**5**). This organic compound is similar to the tetrafos (**1**) described at the beginning, being the only difference the methyl of tetrafos-prop (**5**). This also is used in form of ligand, giving the possibility of examining the different isomers that are form thanks to the chiral carbon produced by the methyl. Coordinating the dimer

$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with the tetrafos-prop (**5**) is formed the cationic complex (**6**) $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})]^{+2}$, which forms different salts: adding NaBPh_4 tetraphenylborate of sodium we get the compound (**6a**) $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$, and adding $\text{NaB}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4$ Warf salt the compound (**6b**) $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$. In both cases, we have obtained an only one isomer.

The synthesized compounds have been characterized by different techniques, such as, multinuclear NMR, measurements of conductivity, elemental analysis and infrared spectroscopy. In addition to the characterization, we have made some preliminary trials of catalysis with the different complex. For this, we have examined the liberation of hydrogen by homogeneous catalysis of ammonia borane.

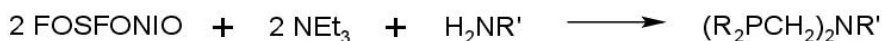
3. SARRERA

Coates eta Hoye ikertzaileek garatutako sintesiaren bidez¹, PR_2H motako fosfinek formaldehidoarekin erreakzionatzen dute ingurune azidoan, bis(hidroximetil)fosfonio gatzak osatuz (**1.Eskema**).



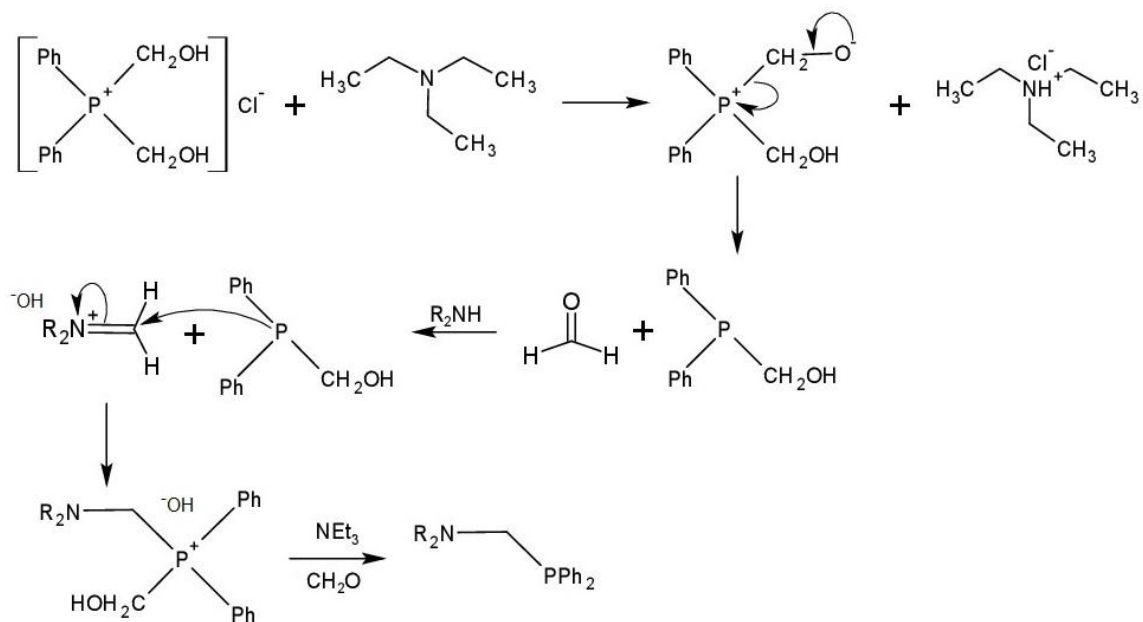
1.Eskema. Bis(hidroximetil)fosfonio kloruro gatzaren sintesia.

Fosfonio gatz hauek trietilaminarekin eta amina primario edo sekundario batekin tratatzean, $(R_2PCH_2)_2NR'$ formako aminometilfosfinak osatzen dira (**2.Eskema**). Funtzio talde horiek aldatuz mota ezberdinetako aminometilfosfinak sortu daitezke²⁻⁴, adibidez kaiola egiturakoak⁵ eta zentro kirala fosforoan dutenak⁶.



2.Eskema. Aminometilfosfinen sintesi erreakzio orokorra.

Erreakzioaren mekanismoa Mannich erreakzioaren analogoa dela pentsatzen da, nahiz eta ez den zehazki deskribatzea lortu. Memoria honetan proposatzen den mekanismoa **3.Eskeman** adierazi da. Fosfonioaren hidroxilo talde bat desprotonatu egiten da trietilamina base sendoari esker, karga positiboko fosforoa osatuz. Espeziea egonkortzeko formaldehidoa askatzen da fosfinaren forma neutroa lortuz. Askatutako formaldehidoak aminarekin erreakzionatzen du imonio ioia osatuz, Mannich erreakzioan bezala; imonioak fosfinaren fosforo atomoarekin erreakzionatzen du eta, sortutako espeziea egonkor mantentzeko, trietilamina protonatu eta $\text{NHet}_3^+ \text{OH}^-$ gatzarekin batera berriro formaldehidoa askatzen da. Azkenik, erreakzio hau errepikatu egiten da aminaren H atomo guztiak ordezkatuak diren arte.

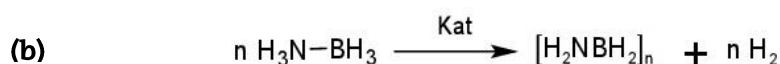


3.Eskema. Proposatutako aminometilfosfinen sintesi mekanismoa.

Diaminetatik abiatuz lortutako konplexuek sei heteroatomo dituzte, aminatik datozen bi nitrogeno eta fosfonio gatzatik datozen lau fosforo, hain zuzen. Fosforo hauek zentro metalikoekin koordinatu daitezke hainbat konposatu ezberdinak sortuz. Konplexu metaliko hauek azken urteetan garrantzia hartu dute erreakzio organiko ezberdinetan^{7,8} aurkezten dituzten propietate katalitikoengatik, bereziki hidrogenoaren askapena eragiten dutenetan^{9,10}.

Aipatutako aplikazioak, hidrogenoaren lorpenak hain zuzen, garrantzia berezia hartu du azken urteetan; izan ere, gaur egungo eskaera energetikoa dela eta, erregai fosilen iturrien murrizketa nabarmena izan da eta beste energia-iturri batzuk bilatu behar izan dira. Kontutan hartu behar da ere, erregai fosilen konbustioak substantzia kutsatzaileen emisioak eragiten dituztela, adibidez negutegi efektua eragiten duen CO_2 . Horregatik beste energia-iturri batzuen garapena beharrezkoa da. Hidrogeno gasa iturri horietako bat izan daiteke bere barne-energia altuarengatik eta ugaritasunarengatik, izan ere forma ezberdinetan aurki daiteke lurrazalean¹¹.

Gas oso sukoia denez, erregai posible honen desabantaila nagusia bere biltegiatzea eta garraioa da¹². Hori dela eta, amoniako-boranoa bezalako hidrogeno-kopuru handiko konposatu egonkorak bilatzen ari dira hidrogeno-biltegi moduan. Konposatu hauen erreakzio sinple baten bidez eta trantsizio metalak dituzten katalizatzaileak erabiliz erregai erraz askatzen da. Adibidez, rodio(I)-aren bifosfina konplexu kationikoak katalizatzaile bezala erabiliz aldol erredukzio akoplamenduan hidrogenoa lortzen dela demostratu da⁷. Rodio(III) eta iridio(III) konplexuen kasuan, propietate katalitikoak frogatuta daude amoniako-boranoaren hidrolisi¹³⁻¹⁵ eta termolisi¹⁶⁻¹⁸ bidezko hidrogenoaren lorpenean (**4.Eskema**). Amoniako-boranoaren kasua interesekoa da bere hidrogeno edukia altua delako (% 19.6 pisan), eta termikoki eta giro-temperaturan uretan egonkor mantentzen delako¹⁹.

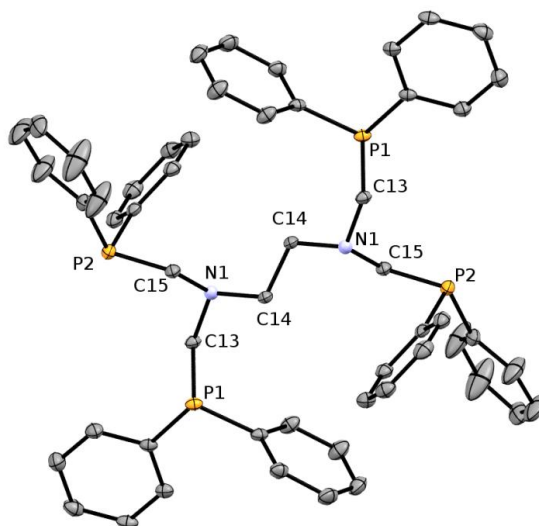


4.Eskema. Amoniako-boranoaren hidrolisi
(a) eta termolisi (b) bidezko hidrogeno lorpena.

Esan bezala, H₂ lortzeko erreakzioak sinpleak badira ere, abiaburuko erreaktiboak oso egonkorak direnez, erreakzioa aurrera eramateko katalizatzaileak beharrezkoak dira, orokorrean trantsizio metalak dituzten konplexu metalikoak direlarik^{20,21}. Katalizatzaileek erreakzio kimikoetan eragiten dute hauen zinetika edota termodinamika hobetuz baina beraien egituran modu iraunkorrean eragin gabe; horrek erreakzioa bukatutakoan katalizatzailea berreskuratzea baimentzen du, eta horrela katalizatzailea birziklatu daiteke hainbat erreakziotan zehar. Hala ere, erreakzioetan parte hartzen duten ahala, eraginkortasuna galtzen joaten dira egituran aldaketa iraunkorrek sortzen direlako edota deskonposatu egiten direlako. Hori dela eta, katalizatzaile onek ziklo kopuru handia irauten dute eraginkortasunik galdu gabe, erreakzio abiadura nabarmenki handitu eta denboran zehar mantentzen duten bitartean²².

Lan honetan, Donostiako Kimika Zientzien Fakultateko Kimika Aplikatuko sailean, A. Badiola ikasleak R. Hernández tutorearen zuzendaritzapean burututako "N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)etano-1,2-diamina eta eratorritako rodio eta iridioaren konplexuak. Sintesi Karakterizazio eta propietateak" gradu amaierako lana hartu da oinarritzat, ikerkuntza talde honen lanari jarraipen bat emateko asmoz.

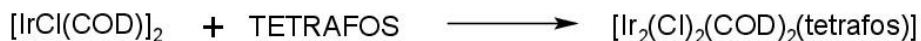
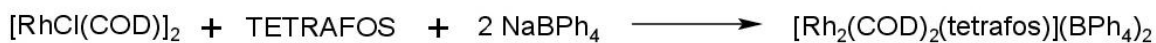
Memoria horretan, fosfonio kloruro gatzetik eta entilediaminatik abiatuz N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)etano-1,2-diamina izeneko aminometilfosfinaren sintesia deskribatzen da, *tetrafos (1)* ere deitzen dena. **1.Irudian (1)** konposatu organikoaren kristal egitura ikus daiteke.



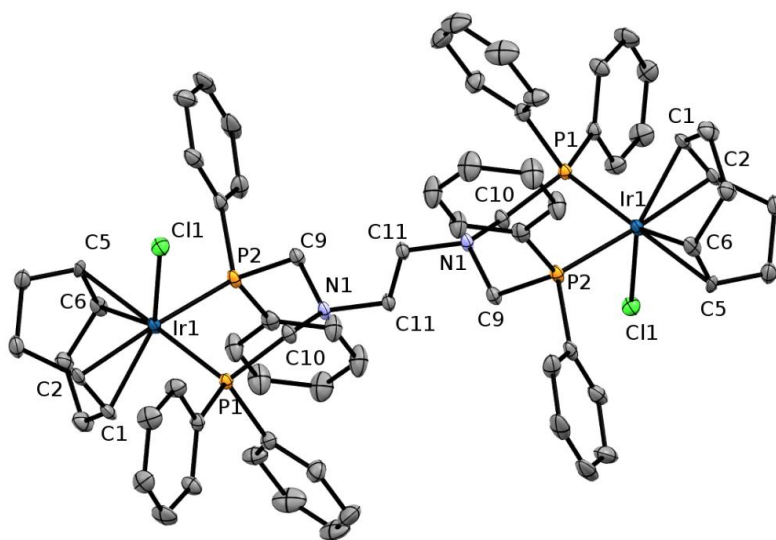
1.Irudia. Tetrafos (1) ligandoaren kristal egitura, X.izpien difrakzio bidez lortua.

(1) konposatua ligando moduan erabili da, metanoletan $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ eta $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ dimeroekin erreakzionatu eta konplexu metalikoak osatzeko (5.Eskema). Bi kasuetan, (1) ligandoaren muturretako fosforoek dimeroen kloro zubiak apurtu eta metalera modu bidentatuan lotzen dira, konplexu bimetalduna osatuz. Rodioaren kasuan, metanola disolbatzaile ionizatzailea izanik, metalei lotutako kloroak atera egiten dira konplexu kationiko lau-karratua osatuz. Horregatik, sodio tetrafenilboratoa gehitzen da hauspeatze kimikoa eragiteko. Aldiz, iridio eta kloroen arteko loturak sendoagoak direnez, azken produktua

kloratuta mantentzen da konplexu pentakoordinatu bat osatuz. **2.Irudian** iridioaren konplexuaren egitura ikus daiteke.



5.Eskema. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos})](\text{BPh}_4)_2$ eta $[\text{Ir}_2(\text{Cl})_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos})]$ konposatuen sintesi erreakzioak.



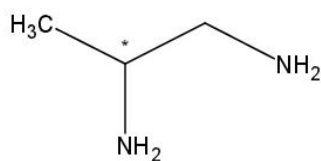
2.Irudia. $[\text{Ir}_2(\text{Cl})_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos})]$ konplexuaren kristal-egitura, X-izpien difrakzioaren bidez lortutakoa.

Esan bezala, lan honen helburuetako bat aurrekoari jarraipena ematea denez, konplexu berriak osatu dira (**1**) ligandoa erabiliz baina diolefinak aldatuz. Aurretik COD ziklootadienoa erabili bada, hemen NBD norbornadienoarekin ere egin da lan, konplexu pentakoordinatuak osatzeko joera duen $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ dimerotik abiatuz. Modu honetan, diolefinen erreaktibotasunean duten eragina aztertu ahal izan da.

Jarraipenaren ideia mantenduz, aipatutako rodio eta iridio konplexuen erreakzioak errepikatu dira PCHO orto-difenilfosfino bentzaldehidoaren

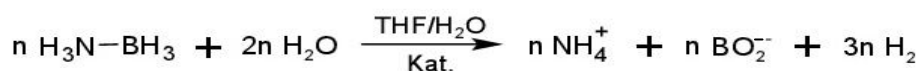
aurrean²³, ligando honek adizio oxidatiboa eragiteko erraztasuna duenez metalen oxidazio egoera aldatu dezakelako. Metala aldehidoaren karbonora lotzen da hutsuneetako batetik, aldehidoaren C-H lotura apurtu eta hidruro bat sortuz. M-C lotura berria osatzeko metala oxidatu egin denez, hidruroa ere metalari lotzen zaio kargak konpentsatuz. Horrela, PCHO-k diolefina desplazatzen du eta metalera kelato moduan lotzen da fosforotik eta azilotik, isomero ezberdinen sorrera ahalbidetuz^{24,25}.

Tetrafosen (**1**) egituran eta sintesi erreakzioan oinarrituz, ligando berri bat diseinatu da 1,2-propanodiaminatik abiatuz. Abiapuntuko diamina honen bigarren karbonoa kirala denez (**3.Irudia**), koordinazio konposatuak osatzean isomeroak sor daitezke. Beraz, konplexu metalikoa ere kirala bada diastereoisomeroak osa daitezke.



3.Irudia. 1, 2-propanodiamina erreaktiboa, karbono kiral bat duena.

Lan hau bukatzeko, sintetizatutako konplexuen propietate katalitikoak aztertu dira. Horretarako katalisi homogeneo bidezko amoniako-boranoaren hidrolisia gauzatuko da, termolisi bidezkoan baino hiru baliokide gehiago hidrogeno aska daitekelako eta prozesu katalitikoa giro baldintzetan burutu daitekelako (**6.Eskema**).



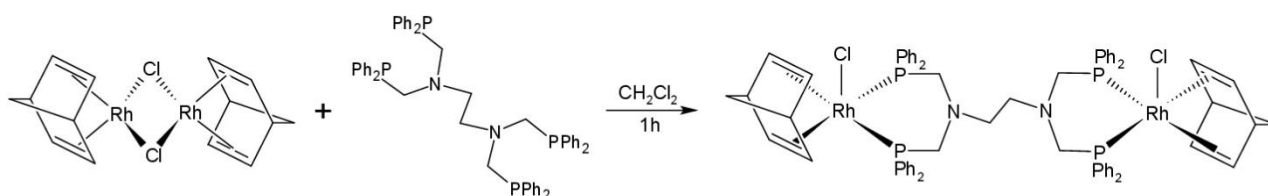
6.Eskema. Katalisi homogeneo bidezko amoniako-boranoaren hidrolisi erreakzioa.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.1. TETRAFOS LIGANDOAREN KONPLEXUAK

4.1.1. $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ (2)

Tetrafos (1) ligandoak $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ dimeroarekin (NBD = norbornadieno) erreazionatzen du diklorometanoa disolbatzaile bezala erabiliz $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ (2) konplexua lortzeko (7.Eskema). Erreakzioan ligandoak dimeroaren kloro-zubiak apurtzen ditu, metalera bi fosforo bidez lotuz era bidentatuan. Ligandoa simetrikoa denez, fosforoek lotura berdina ematen dute metalarekin bi muturretan, konplexu bi metalduna sortuz.



7.Eskema. (2) konplexuaren sintesi erreakzioa.

Sintetizatutako (2) konplexua karakterizatzeko teknika ezberdinak aplikatu dira, EMN multinuklearra, konduktibitatea eta mikroanalisa, hain zuzen.

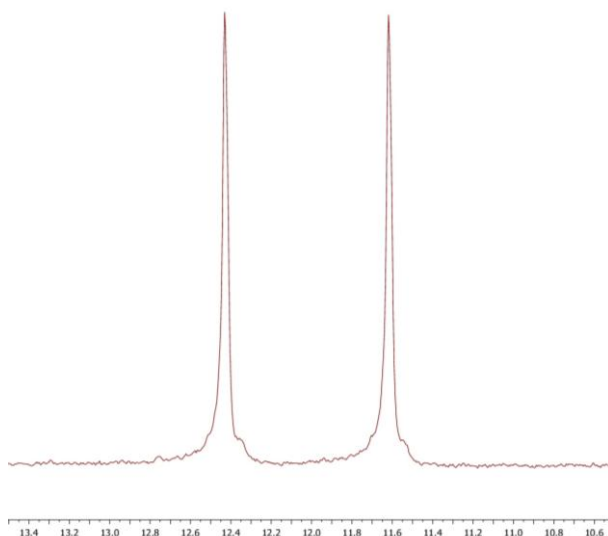
KONDUKTIBITEA

Konplexuaren konduktibitatea neurtzeko 2.5×10^{-4} M disoluzioaren 25 mL azetonan prestatu dira. Konplexua neutroa izatean konduktibitatearen balioa nulua izan beharko luke, baina ezpurutasunek balioan eragin dezaketenez $\Lambda_M < 10$ S·cm²/mol ontzat hartzen da. (2) konposatuarentzat lortutako konduktibitate molarraren balioa $\Lambda_M = 5$ S·cm²/mol izan da, beraz, konplexua neutroa dela frogatu da.

ERRESONANTZIA MAGNETIKO MULTINUKLEARRA

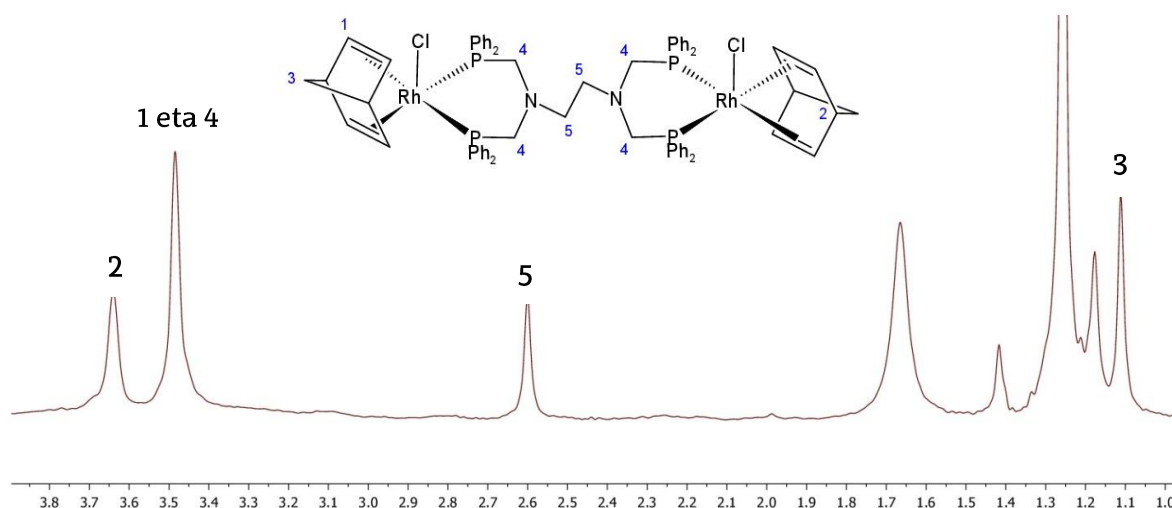
[Rh₂(Cl)₂(NBD)₂(tetrafos)] **(2)** konplexuaren erresonantzia magnetiko bidezko azterketa disolbatzaile bezala CDCl₃ kloroformo deuteratua erabiliz egin da, lagina nitrogenoan prestatuz egoera optimoan mantentzeko. Interpretazioa errazeko espektro batzuk anpliatuta txertatu dira; espektro osoak ERANSKINAK atalean aurkitzen dira.

4.Irudian ³¹P{¹H}-EMN espektroa ikus daiteke. Bertan $\delta = 12.02$ ppm desplazamendu kimikoa duen seinale bakarra ikusten da, hau da, produktuaren fosforo guztiak berdinak dira. Seinale hau doblete bat da, rodioak spin nuklearra duenez ($I = 1/2$) fosforoarekin akoplatu eta seinalea desdoblatzen duelako. Akoplamendu konstantea $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 131$ Hz da kasu honetan.



4.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(2)** konplexuaren ³¹P{¹H}-EMN espektroa.

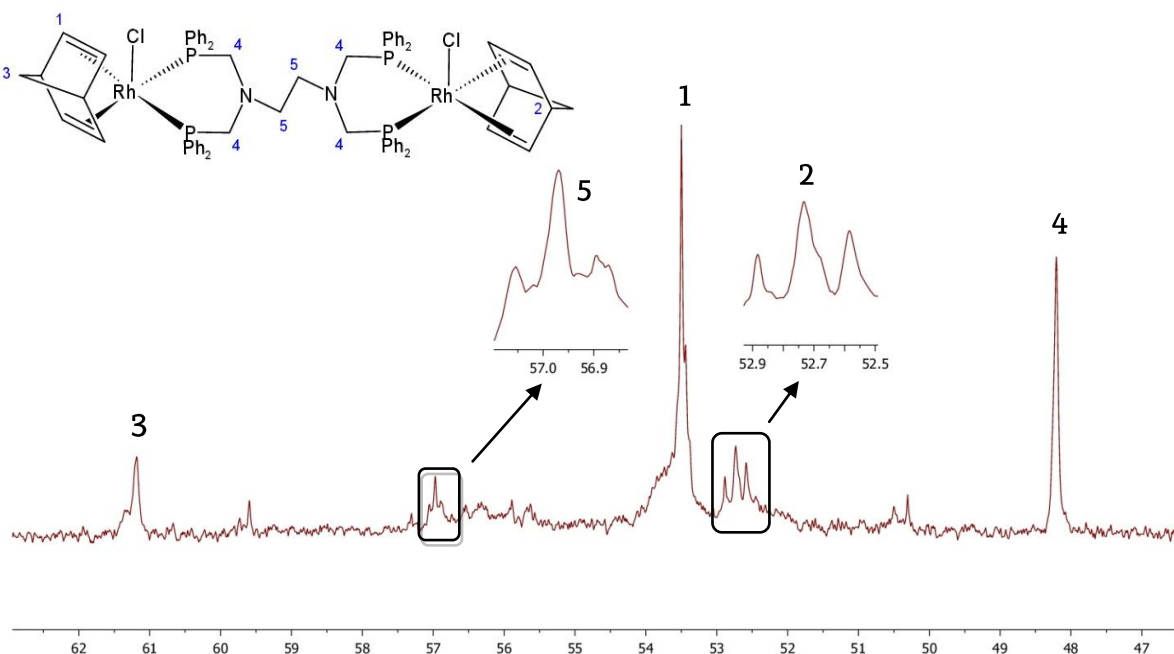
5.Irudiko ¹H-EMN espektro anpliatua aztertuz ikusten da rodio bakoitzari lotutako NBD norbornadienoaren CH protoi metinikoek $\delta = 3.64$ ppm-tan ematen dute seinalea, lotura bikoitzen =CH protoiek $\delta = 3.49$ ppm-tan eta CH₂ protoiek $\delta = 1.11$ ppm-tan. **(1)** ligandoaren nitrogeno eta fosforo arteko CH₂ seinalea NBD-ren lotura bikoitzen =CH seinalearekin gainezarrita agertzen da $\delta = 3.49$ ppm desplazamendu kimikoan, nitrogeno arteko protoi alifatikoak $\delta = 2.60$ ppm-tan agertzen diren bitartean.



5.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako (2) konplexuaren

^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

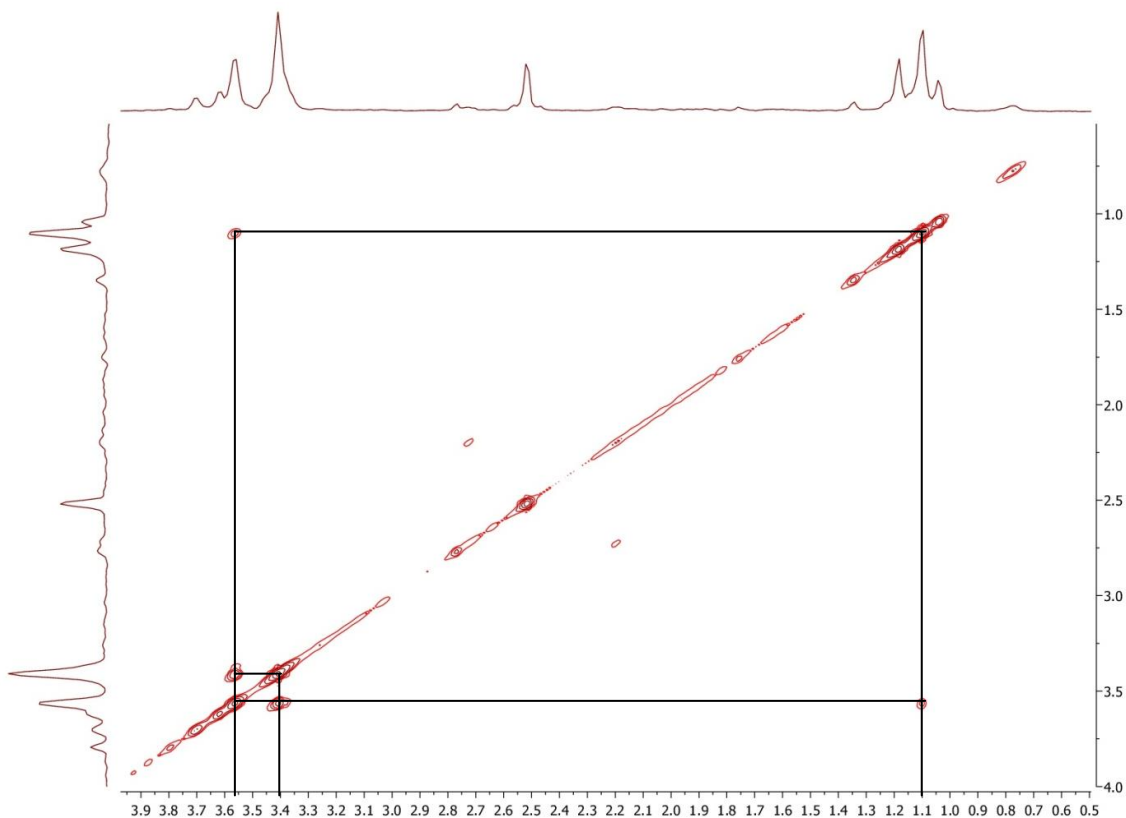
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatuan (6.Irudia) tetrafoseno (1) nitrogeno arteko CH_2 -ren karbonoari dagokion multiplatea $\delta = 56.93$ ppm-tan ikusten da, eta nitrogeno eta fosforo artekoari dagokiona $\delta = 48.21$ ppm-tan. $\delta = 61.19$ ppm inguruan NBD-ren CH_2 taldearen karbonoaren seinalea ikusten da eta $=\text{CH}$ taldea $\delta = 53.47$ ppm-tan agertzen da singlete moduan. Azkenik, $\delta = 52.73$ ppm desplazamendu kimikoan, NBD-ren CH karbonoari dagokion seinalea aurkitzen da.



6.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako (2) konplexuaren

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

$^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektro anpliatuan, hau da, protoien arteko korrelazioa aztertzen duen espektroan (7.Irudia), (2) konposatuaren Rh metalari lotutako norbornadienoaren protoien arteko korrelazioa ikus daiteke seinale ezberdinen bidez. Tetrafosen (1) kasuan, protoien loturak elkar ikusten ez direnez, ez da korrelaziorik ikusten. Erlazio hauek 1.Taulan jaso dira.

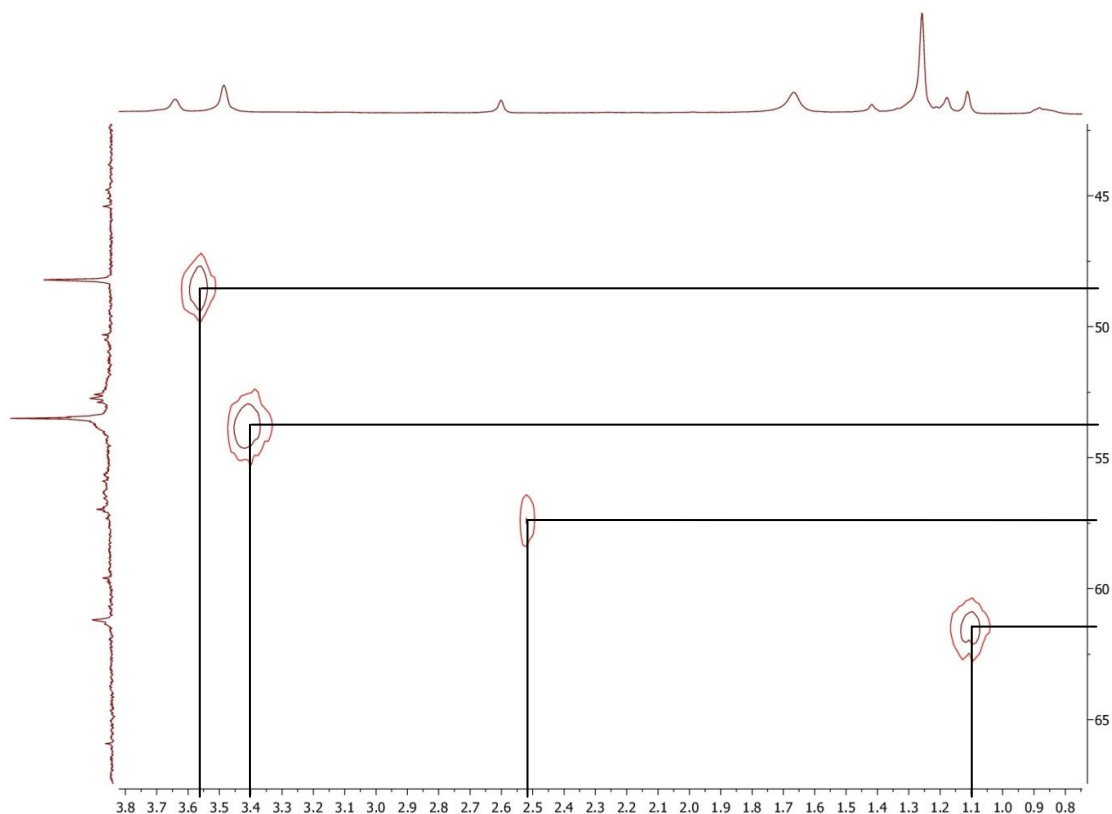


7.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (2) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektroaren anpliazioa, korrelazioak adierazita.

1.Taula. (2) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ korrelazioak.

		^1H (ppm)			
		3.64	3.49	1.11	
^1H (ppm)	3.64		X	X	NBD -CH-
	3.49	X			NBD =CH
	1.11	X			NBD -CH ₂ -

^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H) espektroan, karbono eta protoi korrelazioa erakusten duena hain zuzen, bost seinale nagusi azertu dira. **8.Irudian** korrelazio horiek adierazi dira, eta **2.Taulan** datuak jasota daude.



8.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (2) konplexuaren ^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H) espektroaren anpliazioa, korrelazioak adierazita.

2.Taula. (2) konplexuaren ^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H) korrelazioak

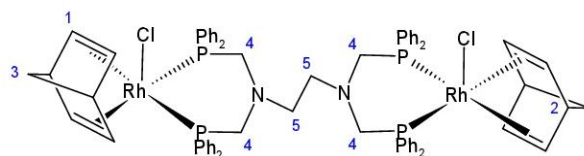
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)					
	61.19	56.93	53.47	52.73	48.21	
3.64				X		NBD -CH-
3.49			X			NBD =CH
3.49					X	N eta P arteko -CH ₂ -
2.60		X				N arteko -CH ₂ -
1.11	X					NBD -CH ₂ -

ASIGNAZIOA

Korrelazio hauek bat datoz aurreko espektroetan egindako asignazioekin. Hurrengo **3.Taulan**, laburpen modura, aipatutako ^1H eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroen datuak jaso dira.

3.Taula. (2) konplexuaren ^1H eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN datuak.

^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
δ (ppm)	δ (ppm)
$\delta(\text{H1/4}) = 3.49(\text{s})$	$\delta(\text{C1}) = 53.47(\text{s})$
$\delta(\text{H2}) = 3.64(\text{s})$	$\delta(\text{C2}) = 52.73(\text{m})$
$\delta(\text{H3}) = 1.11(\text{s})$	$\delta(\text{C3}) = 61.19(\text{s})$
$\delta(\text{H5}) = 2.60(\text{s})$	$\delta(\text{C4}) = 48.21(\text{s})$
	$\delta(\text{C5}) = 56.93(\text{m})$



4.1.2. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (3)

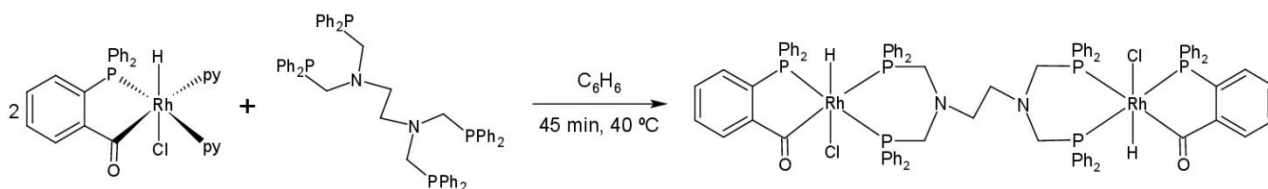
$[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ formulako konplexuaren sintesia burutzen saiatu da $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroaren, (1) ligandoaren eta PCHO-ren erreakzio zuzenaren bidez (8.Eskema). Erreakzio hau diklorometanotan burutu da ordu batez; horrela, tetrafosetik (1) dimeroaren kloro zubiak apurtzen ditu metalari fosforoetatik modu bidentatuan lotuz eta PCHO ligandoak adizio oxidatiboa ematen du rodioaren oxidazio egoera 1-etik 3-ra aldatuz: metala aldehidoaren karbonora lotzen da bere hutsune batetik, aldehidoaren hidrogenoaren askatzea hidruro moduan eraginez; metal-azilo lotura osatzean rodioa oxidatu egin denez, hidruroa ere lotu egiten da karga konpentsatuz. Erreakzio honetan,

$[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ produktua lortzen da, baina lau isomero ezberdinen (**3a**) nahaste moduan; izan ere, metalaren ingurunea oktaedrikoa izatean, adizio oxidatibotik askatutako hidruroa eta jatorrizko dimeroari lotutako kloroa elkarrekiko cis edo trans posizioan egon daitezke.



8.Eskema. (**3a**) nahastearen sintesi erreakzioa.

Aurreko erreakzioan lortutako isomero kopurua murrizteko helburuarekin, beste sintesi bat planteatu da, **9.Eskeman** ikusten dena hain zuzen. Tetrafos (**1**) ligandoak $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCO})(\text{py})_2]$ konplexuarekin bentzenotan eta 40 °C-tan erreakzionatzen du $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ osatzeko. Bukaeran bi isomero ekimolekularren (**3b**) nahaste bat lortzen da, hasieran planteatutako helburua betez. Erreakzioan hasierako konplexu metalikoaren bi piridinak tetrafosen (**1**) fosforoekin ordezkatzeko dira, Rh(III) metalera modu bidentatua lotuz. (**1**) Ligandoa simetrikoa denez, bi muturrean metal bana lotzen da aipatutako moduan.



9.Eskema. (**3b**) nahastearen sintesi erreakzioa.

Lortutako produktuak karakterizatzeko teknika ezberdinak erabili dira, hala nola, EMN multinuklearra, konduktibitatea, eta analisi elementala.

KONDUKTIBITEA

Konduktibitatearen neurketarako 2.5×10^{-4} M disoluzioaren 25 mL azetonan prestatu dira. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (**3b**) nahastearentzat $\Lambda_M = 2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ lortu da, beraz, konplexua neutroa dela frogatu da.

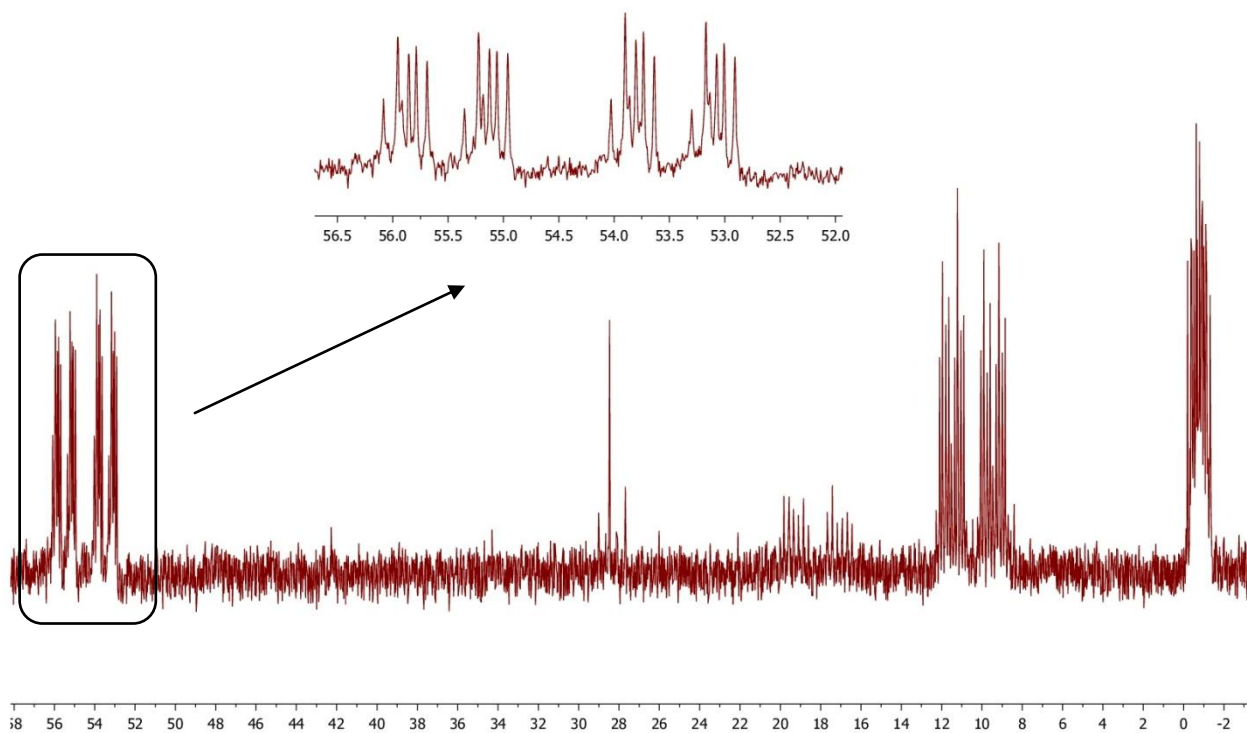
INFRAGORRIA

APENDIX II atalean ikus daiteken infragorri espektroaren bidez baieztatzen da bukaerako **(3b)** konposatuek hidruroa eta aziloa dituztela. Banda esanguratsu horiek $\nu_{(\text{Rh-H})} = 2091 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{Rh-H})} = 1970 \text{ cm}^{-1}$ eta $\nu_{(\text{C=O})} = 1619 \text{ cm}^{-1}$ posizioetan agertzen dira.

ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRA

(3b) konplexuak erresonantzia magnetiko bidez aztertzeko CDCl_3 kloroformo deuteratuan disolbatu dira, lagina nitrogenoan prestatuz. Interpretazioa errazeko espektro batzuk anpliatuta txertatu dira; espektro osoak ERANSKINAK atalean aurkitzen dira.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroan hiru seinale-multzo ikusten dira, bakoitza hamasei piko osatuta dagoena. Konplexuak hiru fosforo ezberdin dituzenez, fosforo bakoitza beste biek akoplatzen da seinaleak desdoblatuz eta doble dolete bat osatuz. Rodioa ere fosforoekin akoplatzen da seinaleak berriro desdoblatuz, eta ondorioz, dolete baten doble-dobletea osatzen da, zortzi piko izango dituen. Baina, **9.Irudian** ikus daiteken moduan, hamasei piko dituzenez, bi isomero ezberdin daudena esan daiteke.

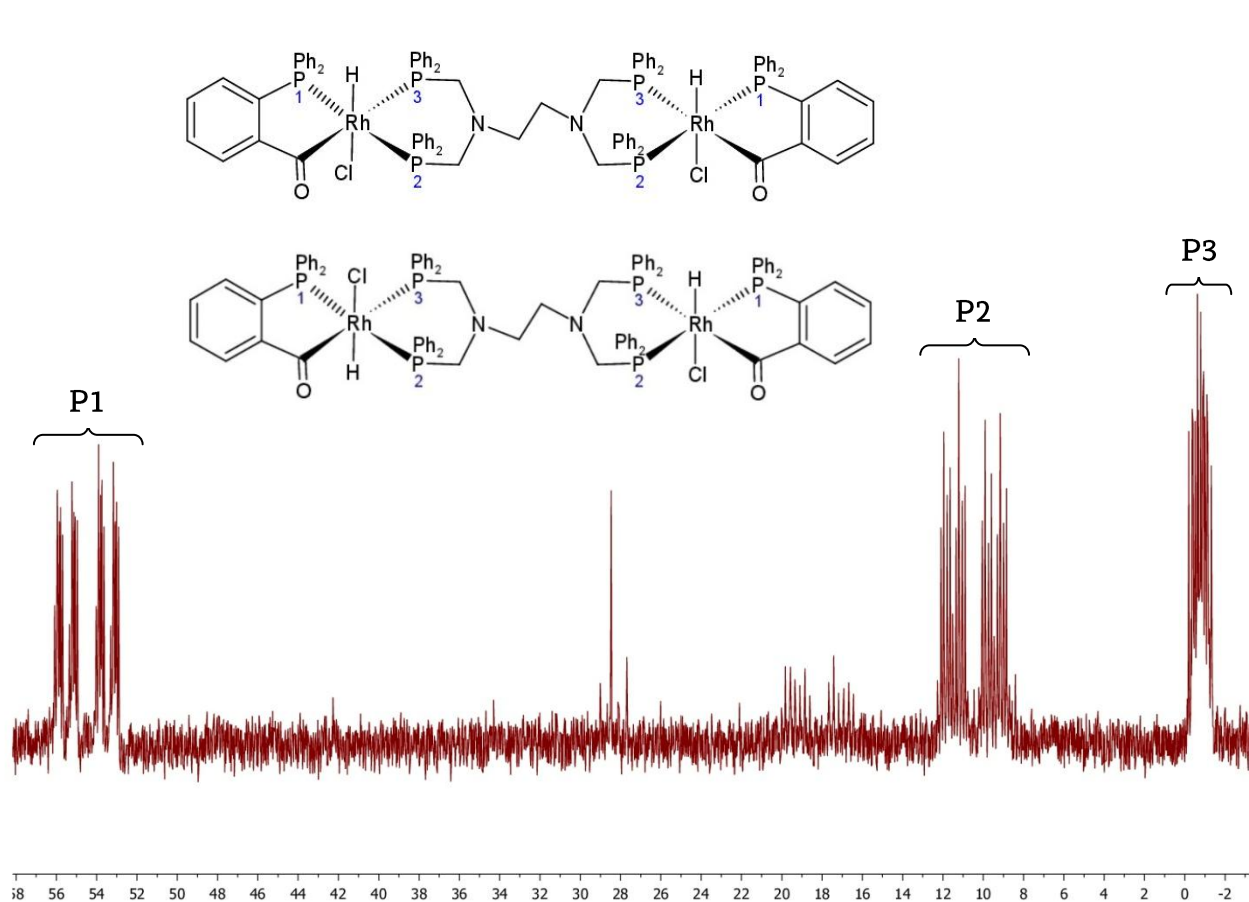


9.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (**3b**) konplexuen

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, lehenengo seinale multzoa anpliatuta duena.

Lehenengo isomeroari dagokionez, $\delta = 54.47$ ppm desplazamendu kimikoan lehenengo seinale-multzoa ikusten da eta, doblete baten doble dobletea denez, hiru akoplamendu konstante ditu: fosforoaren artekoak eta rodio eta fosforoaren artekoak hain zuzen. Fosforoaren konstante hauen balioek fosforoaren posizio erlatiboak eman ditzakete; izan ere, balio altuek akoplamendua handia dela adierazten dute, eta beraz, fosforoak elkarrekiko trans posizioan daudela. Aldiz, konstanteak txikiak badira, fosforoak elkarrekiko cis posizioan egongo dira. Rodioaren eta fosforoaren arteko akoplamendua mantendu egiten da. Lehenengo seinale multzoaren akoplamendu konstanteak, P1 fosforoari dagozkionak, ondorengoak dira: $^2J(\text{P2},\text{P1}) = 334$ Hz, $^1J(\text{Rh},\text{P1}) = 118$ Hz eta $^2J(\text{P3},\text{P1}) = 27$ Hz. Konstanteen diferentziarengatik cis eta trans posizioan bi fosforo dituen fosforo bat dela pentsa daiteke eta, desplazamendu kimikoa kontutan hartuz, PCO-ri lotutako fosforoari dagokion seinalea dela suposatzen da. Hurrengo seinalean, $\delta = 10.55$ ppm-tan, aurreko seinalearen analogoa den beste multiplete bat ikus daiteke, tetrafos (**1**) ligandoaren P2 fosforoari dagokion seinalea dela suposatuz. Azkenik, $\delta = -0.76$ ppm desplazamendu kimikoan, ligandoari dagokion beste P3

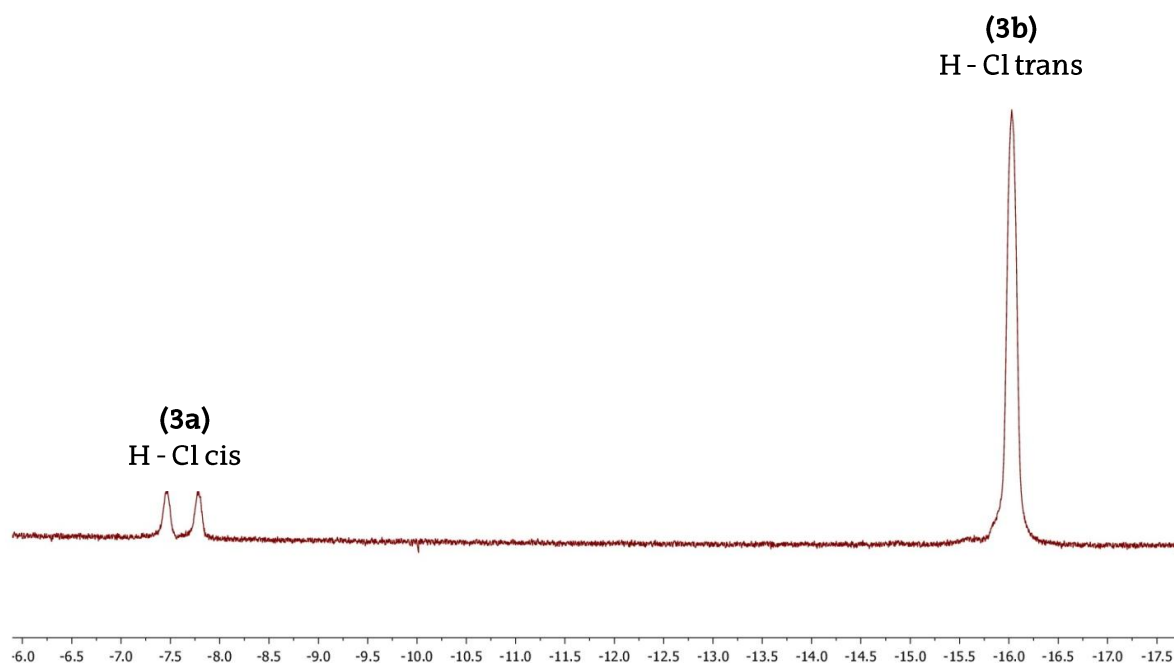
fosforoa aurkitzen da. Multzo honen akoplamendu konstanteak direla eta ($^1J(\text{Rh},\text{P3}) = 119 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P2},\text{P3}) = 50 \text{ Hz}$ eta $^2J(\text{P1},\text{P3}) = 27 \text{ Hz}$), P3 fosforoa beste biekiko cis posizioan dagoela pentsatzen da. Bigarren isomeroaren kasuan antzeko datuak lortzen dira ere (**4.Taula**). Guzti hau kontutan hartuta **10.Irudia** ikusten diren egiturak eta seinaleen asignazioa proposatzen dira (**3b**) nahastearen bi isomeroentzat, hidruroa eta kloroa elkarrekiko trans posizioan dituztenentzat hain zuzen. Lehen isomeroan bi hidruroen konfigurazioa cisoidea da (bi hidruroak goraka) eta bigarren isomeroan transoidea (mutur batean hidruroa goraka eta bestean beheraka).



10.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (**3b**) konplexuaren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, seinaleen asignazioekin.

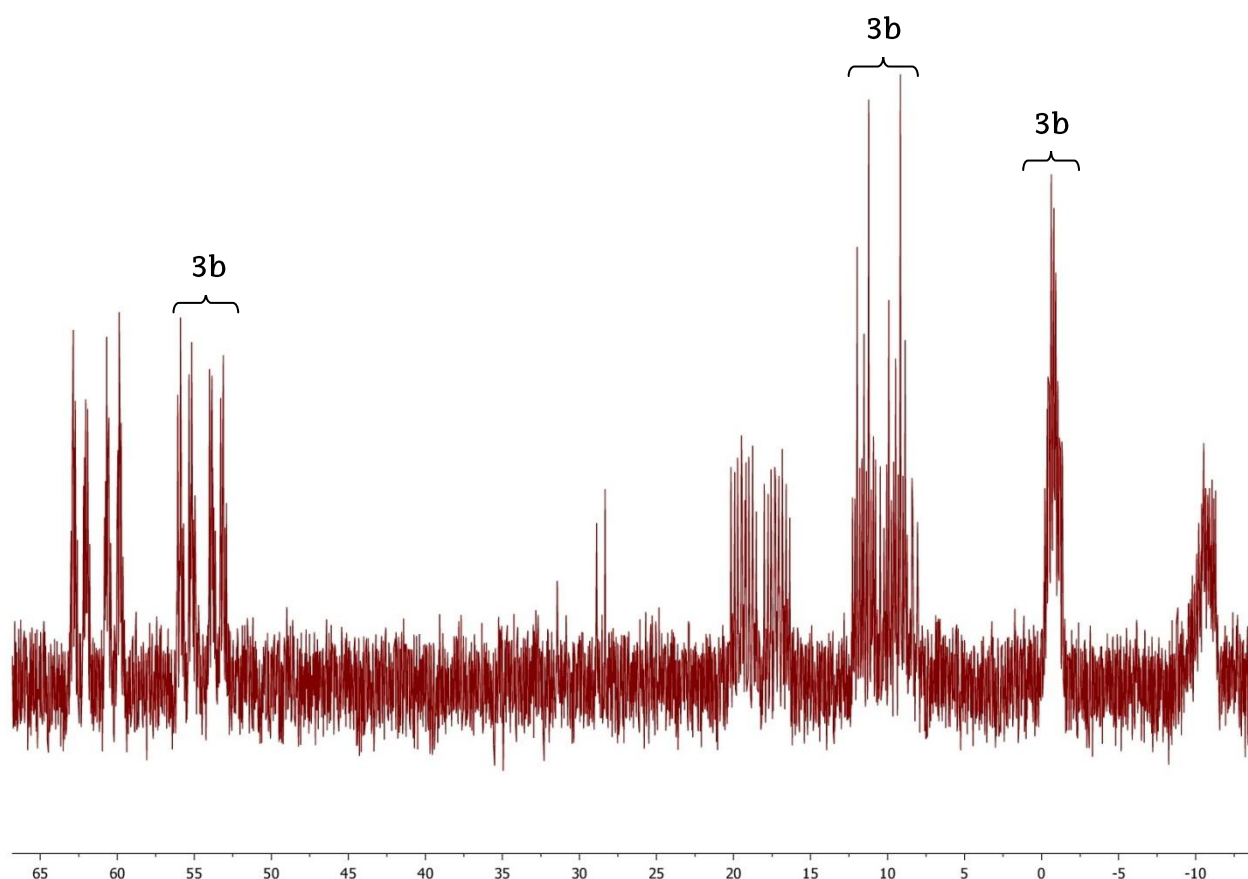
(**3b**) konplexuaren ^1H -EMN espektroak baieztatzen du fenilen eta tetrafos (**1**) ligandoaren protoien presentzia. ^1H -EMN espektroaren eremu negatiboaren anpliazioan (**11.Irudia**), $\delta = -16.06 \text{ ppm}$ -tan (**3b**) nahastearen hidruroei dagokien sinalea ikusten da. Honen akoplamendu konstanteak $^2J(\text{P},\text{H}) = 4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10 \text{ Hz}$,

$^2J(\text{P,H}) = 14 \text{ Hz}$ eta $J(\text{Rh,H}) = 19 \text{ Hz}$ dira; hau da, balio baxuak direnez fosforoak hidruroekiko cis posizioan daude. Horrela aurreandako **(3b)** isomeroen egiturak baieztatzen dira. $\delta = -7.61 \text{ ppm}$ desplazamendu kimikoan isomero minoritario baten seinalea ikusten da.



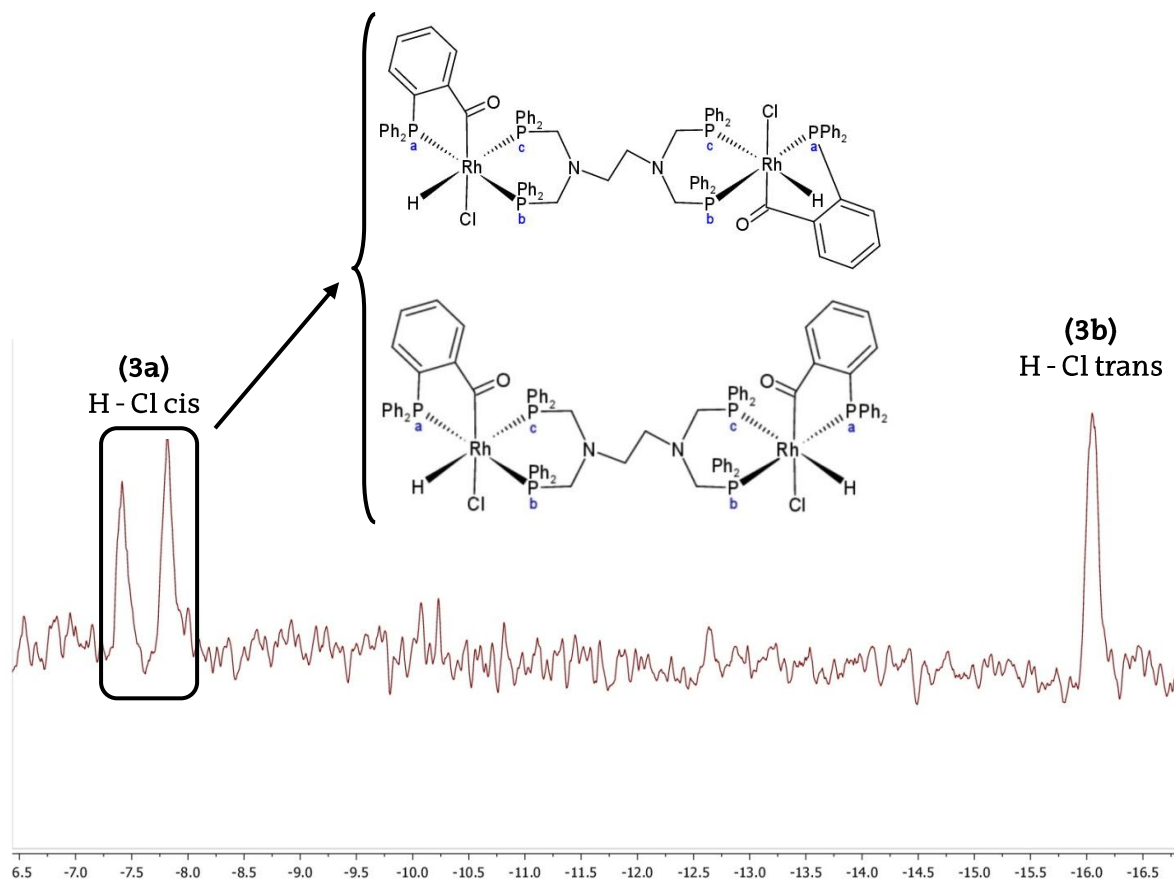
11.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(3b)** konplexuen ^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin

(3a) konposatuen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroari dagokionez **(12.Irudia)** seinale-multzoz berriak daudela ikusten da. Deskribatu berri den **(3b)** isomeroei dagozkienez gain, hiru multzo berri agertzen dira $\delta = 61.67 \text{ ppm}$, $\delta = 18.35 \text{ ppm}$ eta $\delta = -10.53 \text{ ppm}$ desplazamendu kimikoetan. **(3b)** kasuan bezala, **(3a)** konplexuen seinale-multzoz hamasei pikoz osatuta daude, bi isomero ezberdinen presentzia adieraziz. Guk proposatzen dugu isomero hauek hidruroa eta kloroa elkarrekiko cis posizioan dituztela.



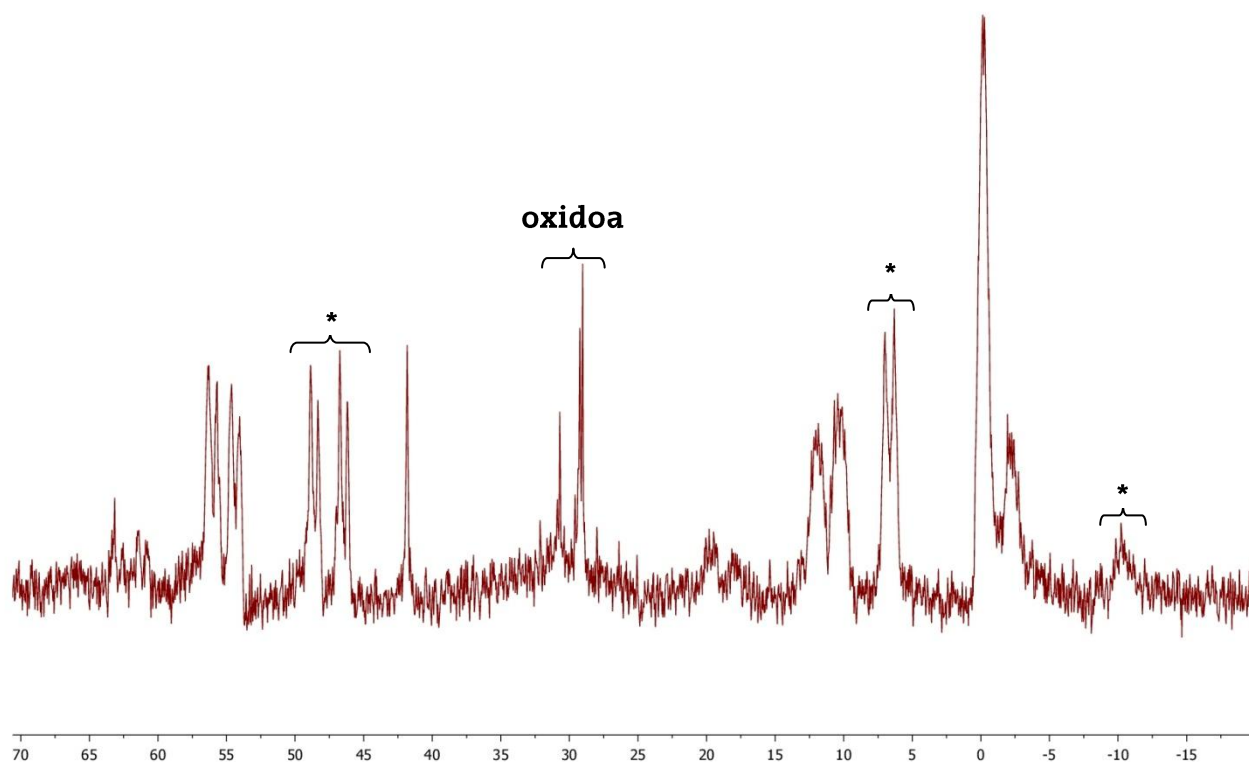
12.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako **(3a)** nahastearen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, seinaleen asignazioekin

Isomeroen fosforoaren seinaleak antzekoak direnez, fosforoaren antolaketa antzekoa dela esan daiteke. Hala ere, **(3a)** nahastearen eremu negatiboko ^1H -EMN espektroan ikusten den bezala (**13.Irudia**), **(3b)** isomeroen hidruoiez gain intentsitate handiko beste seinale bat ikusten da $\delta = -7.61$ ppm desplazamendu kimikoan, **(3a)** nahastearen beste bi isomeroei dagokiena hain zuzen, eta honen akoplamendu konstantea $^2J(\text{P,H}) = 163$ Hz da. Seinalearen desplazamendu kimikoak eta akoplamendu konstantearen balio altuak hidruoia fosforoarekiko trans posizioan dagoela adierazten du; beraz, baieztatuta gelditzen da bi isomero berriek hidruoia eta kloroa elkarrekiko cis posizioan dituztela.



13.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako **(3a)** nahastaren ^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

(3b) isomeroen erresonantzia magnetiko nuklear bidezko azterketa egun bat beranduago egin denez, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H) eta ^2D -COSY(^1H - ^1H) espektroak baztertu behar izan dira, denborarekin konposatu berriak osatu direlako aurretik deskribatutako isomeroez gainera, bukaerako $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroan argi ikus daiteken bezala (**14.Irudia**). Konposatu hauek disoluzioan nahiko ezegonkorak dira eta CDCl_3 -tan erreakzionatzen dute konplexu berriak osatuz (disolbatzailearen kloroek hidruroak ordezkatzan dituzte konposatu dikloratuak osatuz, irudian * bidez adierazita). **4.Taulan (3b)** konplexu hauentzat lortutako ^1H eta $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN datuak jaso dira.

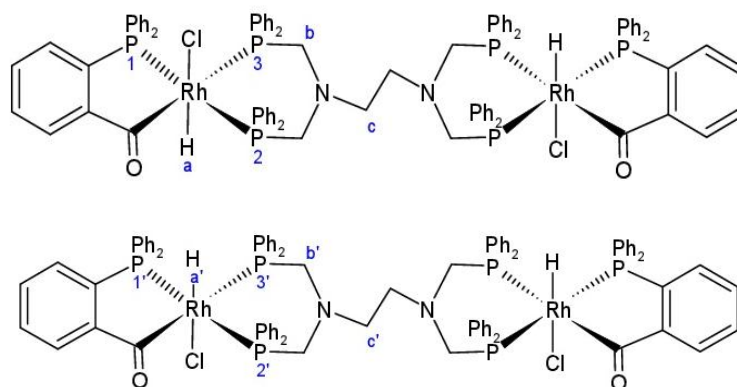


14. Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (**3b**) konplexuen EMN azterketaren bukaerako ^{31}P -EMN espektroa, non isomero ezberdinen nahastea antzematen den.

4.Taula. (**3b**) isomeroen ^1H eta $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroen datuak.

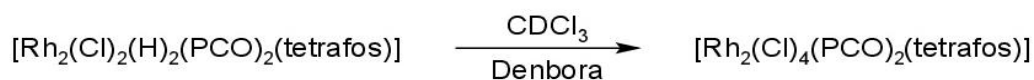
Hidruro cisoideak edo transoideak

	1. isomeroa		2. isomeroa	
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta(\text{P1}) = 54.5(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P2,P1}) = 334, ^2\text{J}(\text{P3,P1}) = 27, ^1\text{J}(\text{Rh,P1}) = 118$	$\delta(\text{P1}') = 54.1(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P2,P1}) = 334, ^2\text{J}(\text{P3,P1}) = 27, ^1\text{J}(\text{Rh,P1}) = 118$
	$\delta(\text{P2}) = 10.5(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P1,P2}) = 334, ^2\text{J}(\text{P3,P2}) = 50, ^1\text{J}(\text{Rh,P2}) = 120$	$\delta(\text{P2}') = 10.4(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P1,P2}) = 334, ^2\text{J}(\text{P3,P2}) = 50, ^1\text{J}(\text{Rh,P2}) = 120$
	$\delta(\text{P3}) = -0.7(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P2,P3}) = 50, ^2\text{J}(\text{P1,P3}) = 27, ^1\text{J}(\text{Rh,P3}) = 119$	$\delta(\text{P3}') = -0.9(\text{ddd})$	$^2\text{J}(\text{P2,P3}) = 50, ^2\text{J}(\text{P1,P3}) = 27, ^1\text{J}(\text{Rh,P3}) = 119$
^1H	$\delta(\text{Ha}/\text{Ha}') = -16.06(\text{m})$ $^2\text{J}(\text{P,H}) = 4, ^2\text{J}(\text{P,H}) = 10, ^2\text{J}(\text{P,H}) = 14, ^1\text{J}(\text{Rh,H}) = 19$ $\delta(\text{Hb}/\text{Hb}') = 3.43(\text{s})$ $\delta(\text{Hc}/\text{Hc}') = 2.13(\text{s})$			



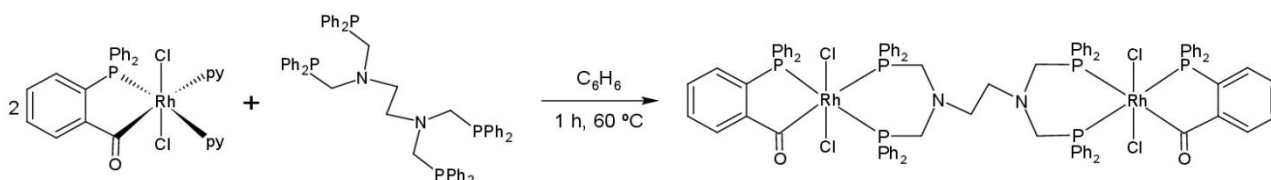
4.1.3. [Rh₂(Cl)₄(PCO)₂(tetrafos)] SINTESIA (4)

³¹P{¹H}-EMN bidez konprobatu eta aztertu da (3a) eta (3b) isomero nahasteak CDCl₃-tan disolbatuta utziz gero, denborarekin hidrurorik gabeko konplexu berri batean transformatzen direla (10.Eskema). Kontutan hartu behar da transformazio osoa ezin dela lortu, denborarekin konposatuak oxidatu eta hondatu egiten direlako.



10.Eskema. (3a) eta (3b) konposatu nahasteen transformazio erreakzioa CDCl₃-tan denboran zehar.

Zehazki deskribatu daiteken produktu berri bat lortzeko asmoz sintesi erreakzio berri bat planteatu da, 11.Eskeman zehaztu dena. Tetrafos (1) ligandoak [Rh(Cl)₂(PCO)(py)₂] konposatuarekin bentzenotan eta 60 °C-tan erreakzionatzen du isomero bakarreko [Rh₂(Cl)₄(PCO)₂(tetrafos)] (4) produktua lortzeko. Erreakzioan hasierako konplexu metalikoaren bi piridinak tetrafosen (1) fosforoekin ordezkatzeko dira, Rh(III) metalera modu bidentatuan lotuz.



11.Eskema. (4) konplexuaren sintesi erreakzioa.

Bukaerako (4) produktua karakterizatzen ondoren zerrendatutako teknikak erabili dira: EMN multinuklearra, konduktibitatea eta analisi elementala.

KONDUKTIBITEA

Konduktibitatea neurtzeko produktuaren 2.5×10^{-4} M disoluzioaren 25 mL azetonan prestatu dira. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (4) konplexuarentzat $\Lambda_M = 3$ S·cm²/mol lortu da, hau da, lortutako produktua neutroa da.

INFRAGORRIA

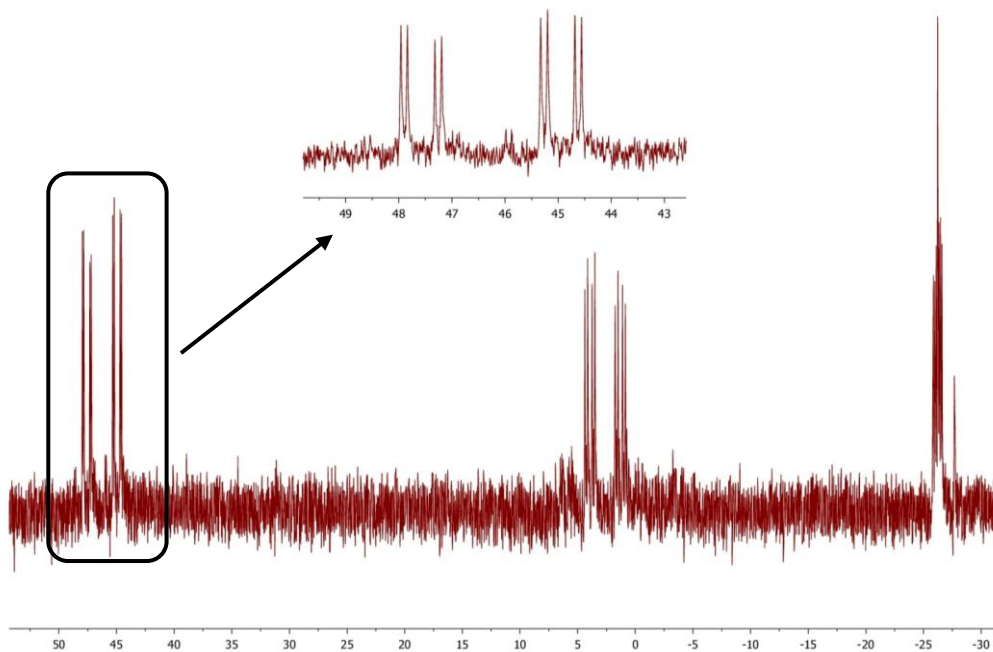
ERANSKINAK atalean ikus daitekeen infragorri espektroaren bidez baieztatzen da bukaerako (4) konplexuak aziloa duela. Banda esanguratsu hori $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1647$ cm⁻¹ posizioan agertzen da.

ERRESONANTZIA MAGNETIKO MULTINUKLEARRA

$[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (4) erresonantzia magnetiko bidez aztertzeko, konplexua CDCl₃ kloroformo deuteratuan disolbatu da atmosfera inerte zainduta. Interpretazioa errazeko espektro batzuk aplikatuta txertatu dira; espektro osoak ERANSKINAK atalean aurkitzen dira.

³¹P{¹H}-EMN espektroan bakoitza zortzi pikoz osatuta dauden hiru seinale-

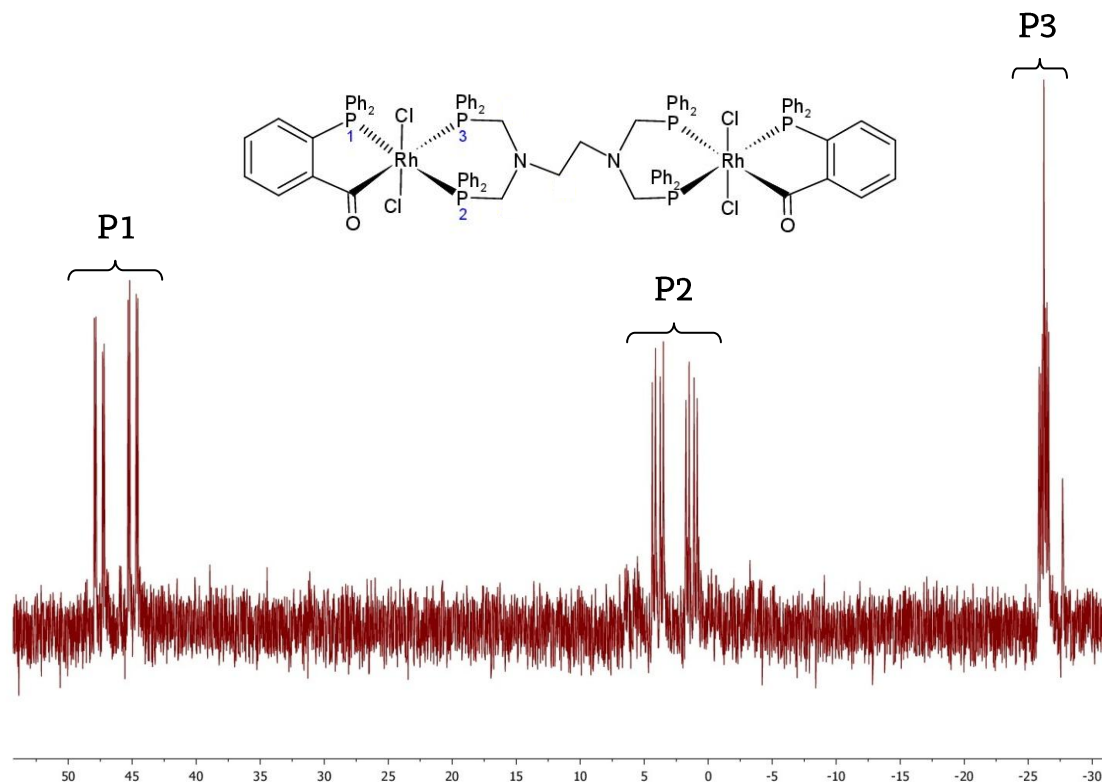
multzo ikusten dira, beraz, **(4)** konplexuak hiru fosforo ezberdin ditu; hori dela eta, fosforo bakoitza beste biekkin akoplatzean seinaleak desdoblatu egiten dira doble dolete bat osatuz. Kontutan hartu behar da rodioak ere spin nuklearra duela; horregatik, berriro seinaleak desdoblatzen dira doblete baten doble-dobletea osatuz, hau da, zortzi pikoko seinale bat lortzen da fosforo bakoitzeko. **15.Irudian** $\delta = 46,26$ ppm desplazamendu kimikoan agertzen den lehenengo seinale multzoaren anpliazioa ikus daiteke.



15.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(4)** konplexuaren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, lehenengpo seinale multzoa anpliatuta duena.

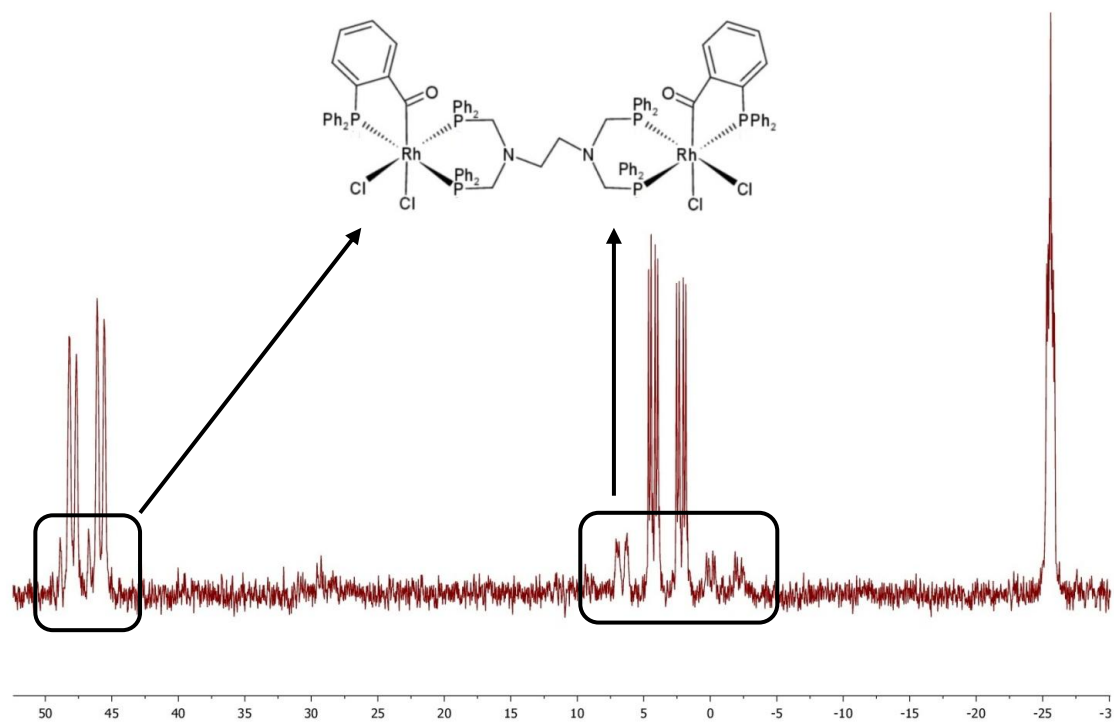
Argi dago doblete baten doble doletea dela; beraz, hiru akoplamendu konstante egongo dira, bi fosforo en artekoak eta bat rodio eta fosforo en artekoa. Konstante hauen balioak garrantzitsuak dira, 4.1.2. atalean azaldu den bezala, fosforo en posizio erlatibo ei buruzko informazioa ematen baitute. Lehenengo seinale multzoaren akoplamendu konstanteak, P^1 fosforoari dagozkionak, ondorengoak dira: $^2J(P^2,P^1) = 427$ Hz, $^1J(\text{Rh } P^1) = 104$ Hz eta $^2J(P^3,P^1) = 20$ Hz. Lortutako balioetan oinarrituz, beste fosforo ekiko cis eta trans posizioan dagoen P^1 fosforoa dela esan daiteke, desplazamendu kimikoarengatik PCO-ri dagokion fosforoa izan daitekelarik. Bigarren seinale-multzoa, $\delta = 2.62$ ppm desplazamendu kimikoan agertzen dena, lehenengoaren antzekoa denez tetrafos **(1)** ligandoaren P^2 fosforoari dagokion seinalea dela suposatu daiteke. Azken seinalea doblete

baten doble-dobletea bada ere, tetrafosen (1) beste P3 fosforoa cis posizioan dagoenez gainerako fosforoekiko, akoplamendu konstanteak txikiagoak dira. Seinale hau $\delta = -26.23$ ppm desplazamendu kimikoan agertzen da eta $J(\text{Rh},\text{P3}) = 60$ Hz, $J(\text{P1},\text{P3}) = 40$ Hz eta $J(\text{P2},\text{P3}) = 20$ Hz akoplamendu konstanteak ditu. Datu guztiak kontutan hartuta **16.Irudian** ikusten den egitura eta seinaleen asignazioa proposatzen da (**4**) konposatuarentzat.



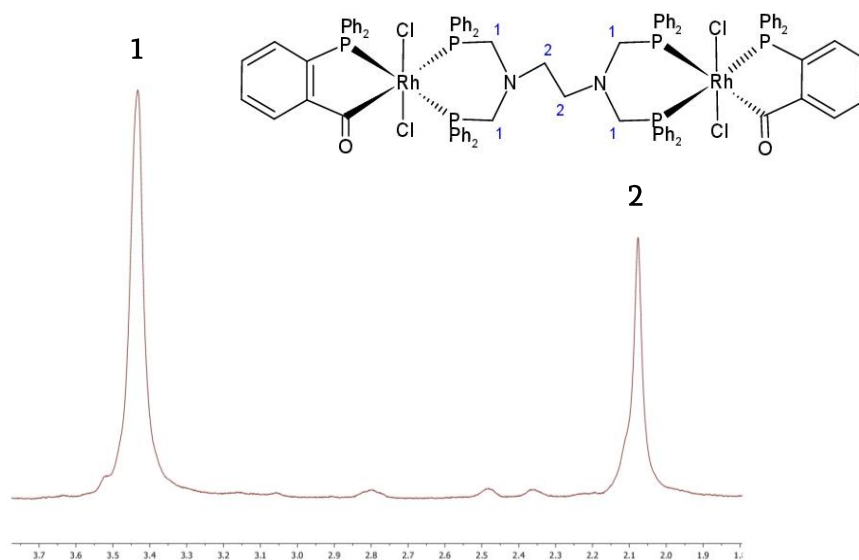
16.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (**4**) konplexuaren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, seinaleen asignazioekin.

Erresonantzia magnetiko bidezko azterketaren bukaerako $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa arretaz begiratu besterik beste isomeroen presentzia dagoela pentsatu daiteke, isomero nagusiaren seinale-multzo bakoitzaren inguruan edo pikoen artean intentsitate txikiagokoak diren multzo gehiago daude eta (**17.Irudia**). Suposa daiteke isomero hauetan kloroak elkarrekiko cis posizioan aurkitzen direla.



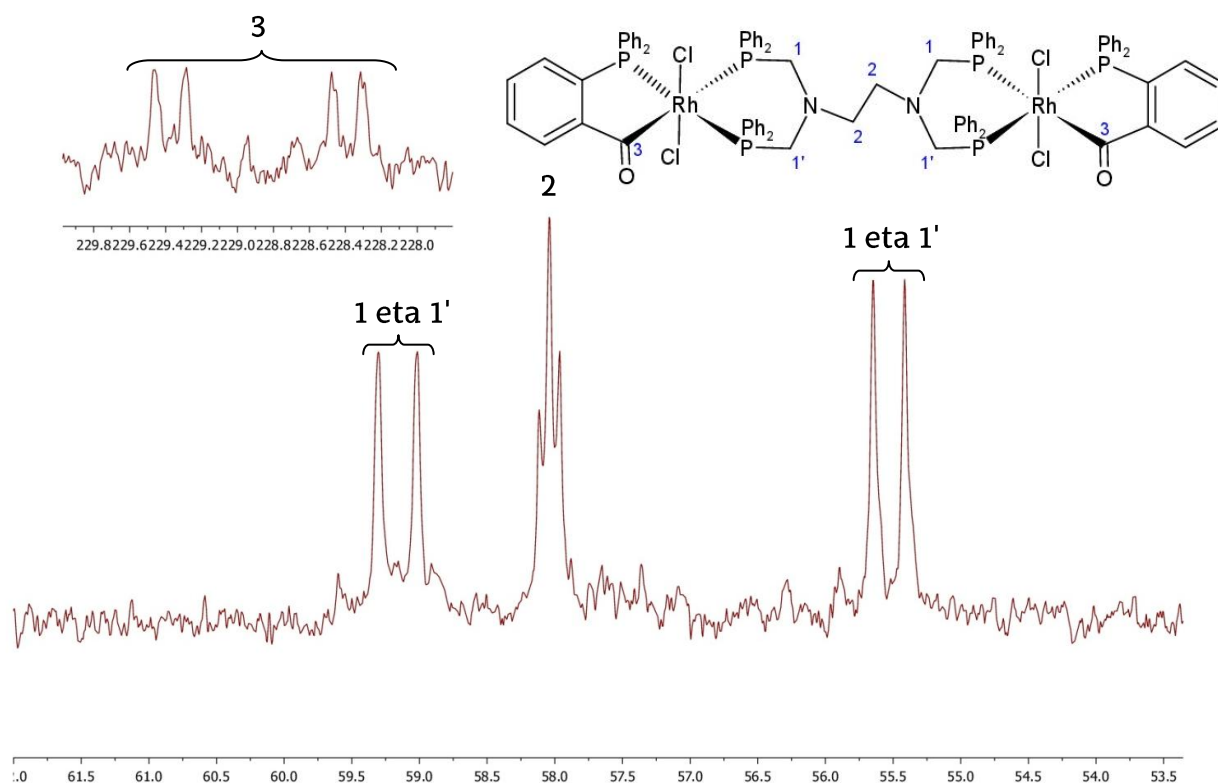
17.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (4) konplexuaren EMN azterketaren bukaerako $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, non isomero ezberdinen nahastea antzematen den.

18.Irudiko ^1H -EMN espektro anpliatuan (1) ligandoaren nitrogeno eta fosforo arteko eta nitrogeno arteko CH_2 protoien seinaleak ikusten dira $\delta = 3.43$ ppm eta $\delta = 2.08$ ppm desplazamendu kimikoetan, hurrenez hurren. Horrela egitura baieztatuta gelditzen da.



18.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (4) konplexuaren ^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatuan (**19.Irudia**) lehenengo ikusten den seinalea $\delta = 228.88$ ppm da, aziloari dagokiona, eta $^2J(\text{P}_{\text{trans}}, \text{C}) = 123$ Hz, $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 21$ Hz eta $^2J(\text{P}_{\text{cis}}, \text{C}) = 3$ Hz akoplamendu konstanteak dituena. $\delta = 140$ - 120 ppm tartean fenilen karbonoek sortutako anizkotea aurkitzen da. N eta P arteko CH_2 -en karbonoek dagokienez, bi doblete ikus daitezke: bata $\delta = 55.65$ ppm desplazamendu kimikoan $^1J(\text{P}, \text{C}) = 29$ Hz akoplamendu konstantearekin, eta bestea $\delta = 59.12$ ppm-tan $^1J(\text{P}, \text{C}) = 36$ Hz akoplamendu konstantearekin. Karbono hauek bi seinale ezberdinetan agertzearen arrazoia gutxi gora bera trans norabidean talde ezberdinak dituztela da: C1 ia trans posizioan dago aziloarekin eta C1' PCO-ren fosforoarekin. Hori dela eta, seinaleak banatu egiten dira. Azkenik, $\delta = 58.04$ ppm-tan nitrogeno arteko CH_2 -ari dagokion tripletea aurkitzen da $^3J(\text{P}, \text{C}) = 9$ Hz akoplamendu konstantearekin.

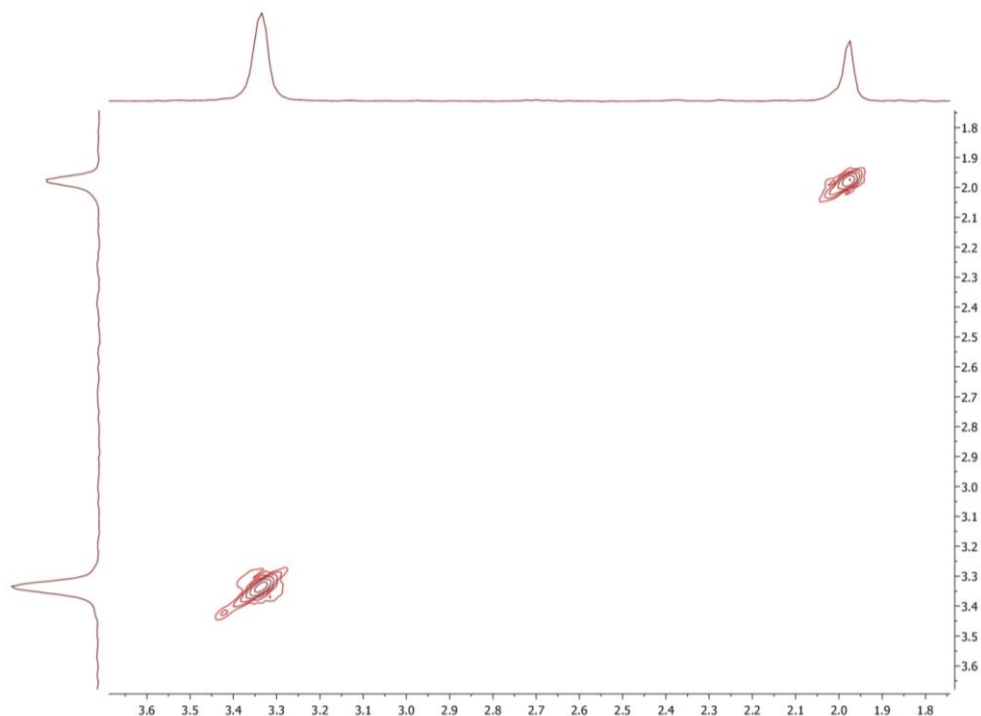


19.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (**4**) konplexuaren

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

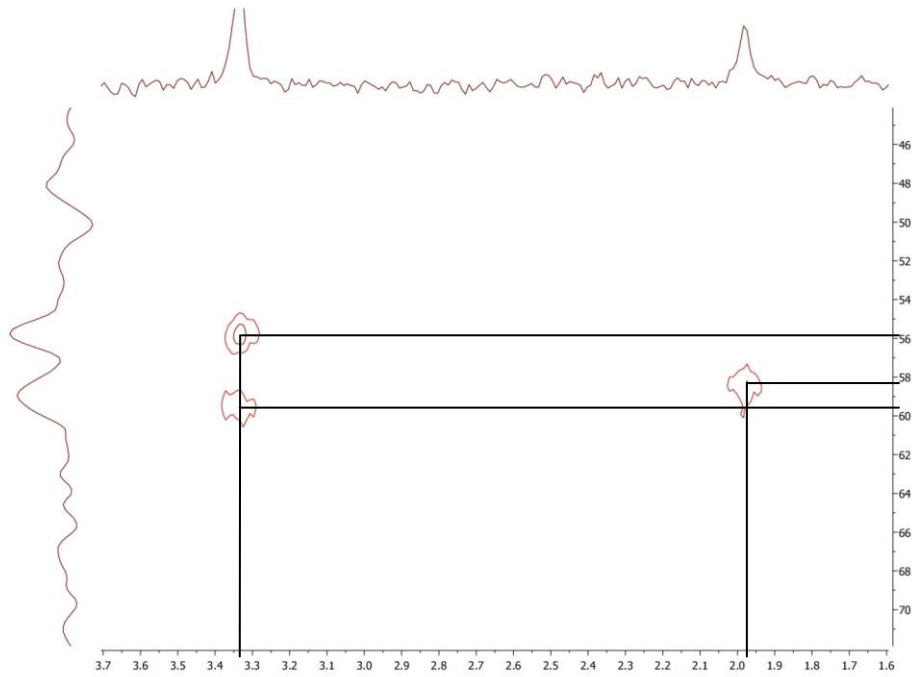
20.Irudiko $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektroaren anpliazioan, protoien arteko korrelazioa aztertzen duen espektroan hain zuzen, elkarren artean korrelaziorik aurkezten ez duten eremuak bereizten dira: nitrogeno eta fosforo arteko CH_2

protoiei dagokien seinale bakarra $\delta = 3.43$ ppm-tan, eta nitrogeno artekoei dagokiona $\delta = 2.07$ ppm-tan. Honek egitura baieztatzen du; izan ere, protoi hauek ez dute elkar ikusten beren loturetan.



20.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (4) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektroaren anpliazioa.

$^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) espektroaren anpliazioaren bidez (**21.Irudia**) (karbono eta protoi korrelazioa erakusten duen espektroskopia), ^1H eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroetan egindako asignazioak baieztatu dira elkarren arteko korrelazioak aurkituz **5.Taularen** laguntzaz.



21. Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (4) konplexuaren $^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) espektroaren anpliazioa, korrelazioak adierazita.

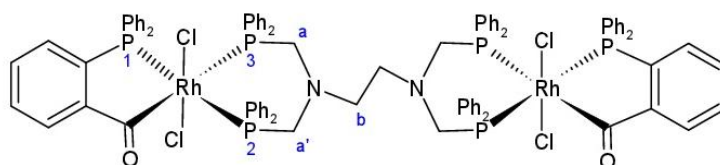
5. Taula. (4) konplexuaren $^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) korrelazioak.

		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)			
		59.12	58.04	55.65	
^1H (ppm)	3.43	X		X	ASIGNAZIOA N eta P arteko $-\text{CH}_2-$
	2.08		X		

Hurrengo **6. Taulan** aipatutako $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN datuak jaso dira.

6.Taula. (4) konplexuaren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ EMN espektroen datuak.

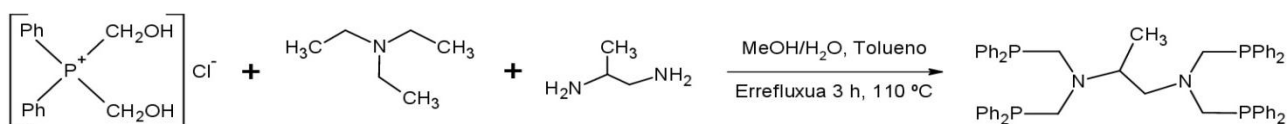
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
$\delta(\text{P1}) = 46.26(\text{ddd})$	$J(\text{P2,P1}) = 427,$ $J(\text{Rh,P1}) = 104,$ $J(\text{P3,P1}) = 20$	$\delta(\text{CO}) = 228.88(\text{ddd})$	$^2J(\text{P3,C}) = 123,$ $^1J(\text{Rh,C}) = 21,$ $^2J(\text{P1/2,C}) = 3$
$\delta(\text{P2}) = 2.62(\text{ddd})$	$J(\text{P1,P2}) = 427,$ $J(\text{Rh,P2}) = 102,$ $J(\text{P3,P2}) = 40$	$\delta(\text{Ca/a}') = 59.12(\text{d})$	$^1J(\text{P2/3,C}) = 36$
$\delta(\text{P3}) = -26.23(\text{ddd})$	$J(\text{Rh,P3}) = 60,$ $J(\text{P2,P3}) = 40,$ $J(\text{P1,P3}) = 20$	$\delta(\text{Ca/a}') = 55.65(\text{d})$	$^1J(\text{P2/3,C}) = 29$
		$\delta(\text{Cb}) = 58.04(\text{t})$	$^3J(\text{P1,C}) = 9$



4.2. TETRAFOS-PROP LIGANDOAREN KONPLEXUAK

4.2.1. TETRAFOS-PROP LIGANDOAREN SINTESIA (5)

110 °C-ko temperaturan dagoen etanol, ura eta tolueno nahaste batean fosfonio kloruro gatzak trietilamina eta 1,2-propanodiaminarekin erreakzionatzen du N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)propano-1,2-diamina konposatu organikoa emanez, idatzi honetan tetrafos-prop (5) bezala izendatu dena (12.Eskema). Konposatu hau ligando moduan erabili da rodio eta iridioaren hainbat dimerorekin atmosfera inertean koordinazio erreakzio ezberdinak burutzeko.



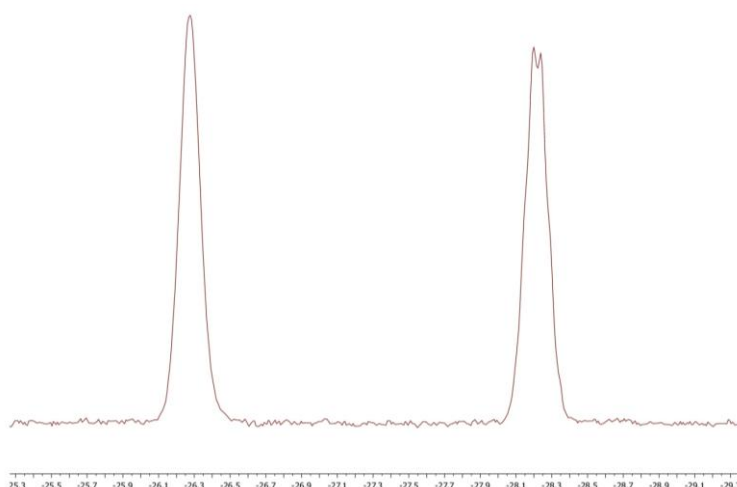
12.Eskema. N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)propano-1,2-diamina edo tetrafos-prop (5) ligandoaren sintesi erreakzioa.

(5) ligandoa karakterizatzeko teknika esperimental ezberdinak erabili dira: EMN multinuklearra, eta analisi elementala.

ERRESONANTZIA MAGENTIKO MULTINUKLEARRA

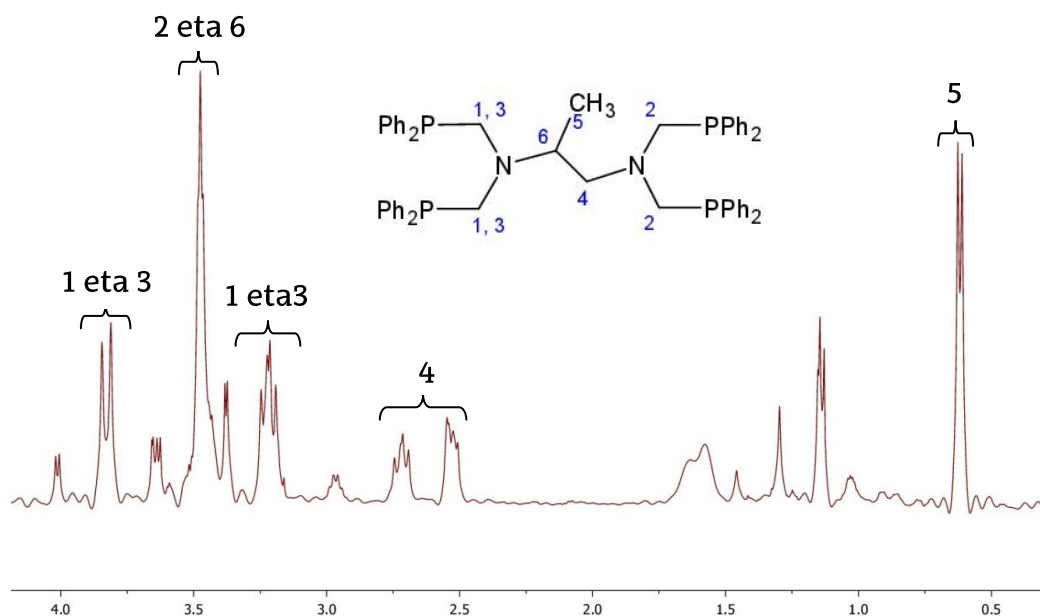
Tetrafos-prop (5) karakterizatzeko erabilitako tekniketako bat EMN multinuklearra izan da, CDCl_3 disolbatzaile bezala erabiliz burutu dena, beti atmosfera inerteza zainduz. Interpretazioa errazeko espektro batzuk anpliatuta txertatu dira; espektro osoak ERANSKINAK atalean aurkitzen dira.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN-ri dagokion espektroan (22.Irudia) bi seinale nabarmentzen dira. Metiloaren eraginez ligandoaren bi muturretako fosforo bikoteak elkarrengandik ezberdinak dira, bakoitzak seinale bat ematen duelarik. Horregatik, seinale multzo bakoitzean fosforo mota bakoitzari dagokion singletea ikusten da, guztira bi seinale emanez, bat $\delta = -26,28$ ppm-tan eta bestea $\delta = -28,24$ ppm-tan.



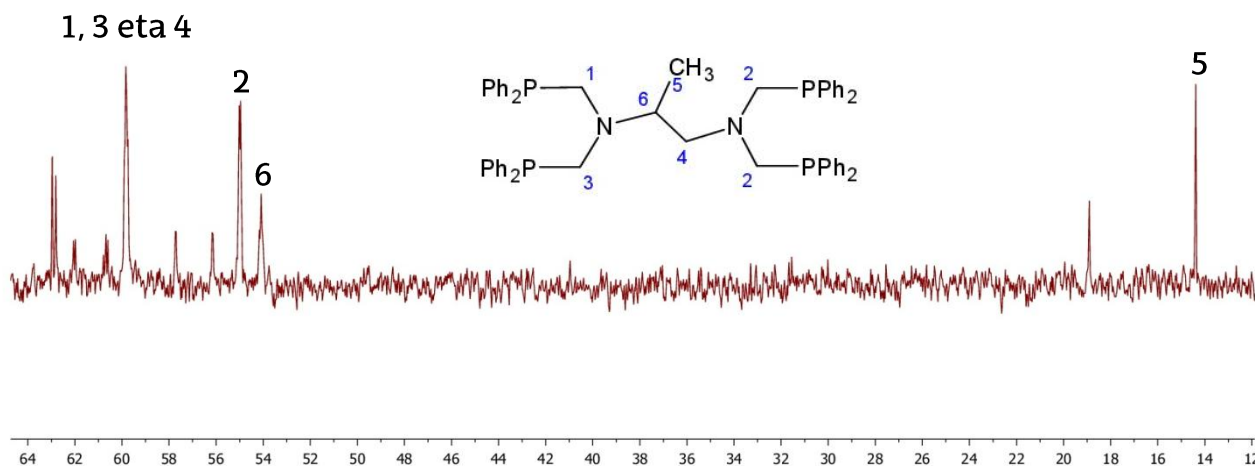
22.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako (5) ligandoaren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.

23.Irudiko ^1H -EMN espektro anpliatua seinale ugariz osatuta dago. Propanodiaminaren CH_2 protoien ingurunea aldatu egiten denez metiloaren eraginagatik, seinale ezberdinak ematen ditu espektroan: $\delta = 2.72$ ppm-tan agertzen den multipletea, eta $\delta = 2.53$ ppm desplazamendu kimikoko beste multipletea. Propanodiaminaren CH_3 metiloa doblete moduan ikusten da $\delta = 0.62$ ppm-tan, $^2\text{J}(\text{H,H}) = 6$ Hz akoplamendu konstantearekin. $\delta = 3.47$ ppm desplazamendu kimikoan integrazioa 5H duen multiplete bat agertzen da. Hori dela eta, pentsa daiteke metilotik urrunen dauden nitrogeno eta fosforo arteko CH_2 protoien seinalea eta propanodiaminaren CH protoiarena gainezarrita daudela. Metilotik gertuen dauden N eta P arteko CH_2 -en seinaleak, berriz, $\delta = 3.83$ ppm-tan agertzen den dobletea ($^2\text{J}(\text{P,H}) = 13$ Hz) eta $\delta = 3.22$ ppm-tako multipletea dira.



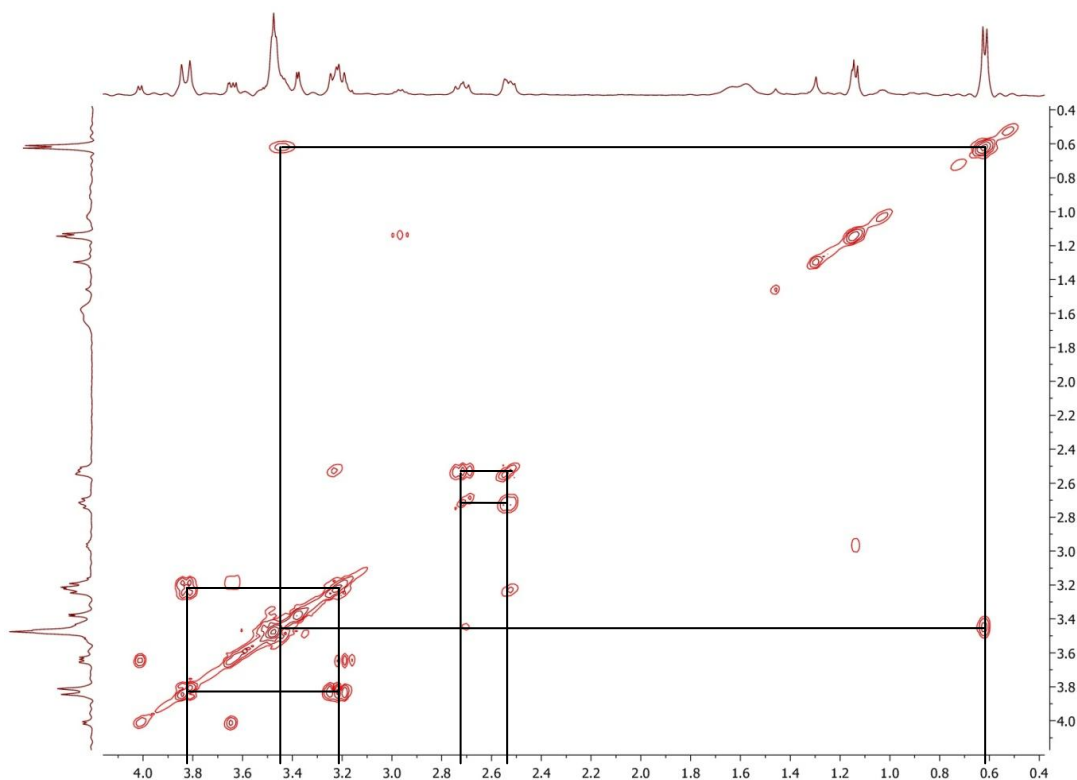
23.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (5) ligandoaren ^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroaren (24.Irudia) eremu alifatikoan tetrafos-propen (5) karbonoei dagokien lau seinale nagusi bereizten dira. $\delta = 59.83$ ppm eta $\delta = 54.13$ ppm-tan propanodiaminaren CH_2 eta CH-en karbonoak multiplete moduan agertzen dira, hurrenez hurren. Azken seinalea, $\delta = 14.39$ ppm-tan dagoena, propanodiaminaren metiloarena da. Nitrogeno eta fosforo arteko CH_2 taldeen karbonoak, aldiz, $\delta = 54.99$ ppm eta $\delta = 59.83$ ppm desplazamedu kimikoan agertzen dira.



24.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (5) ligandoaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

25.Irudiko $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektro anpliatuan, protoien arteko korrelazioa aztertzen duenean hain zuzen, ligandoaren protoi ezberdinen artean elkarrekintza dagoela baieztatzen da seinale ezberdinei esker. Korrelazio hauei esker protoien asignazioak baieztatzen dira. Datuak **7.Taulan** errazten dira.



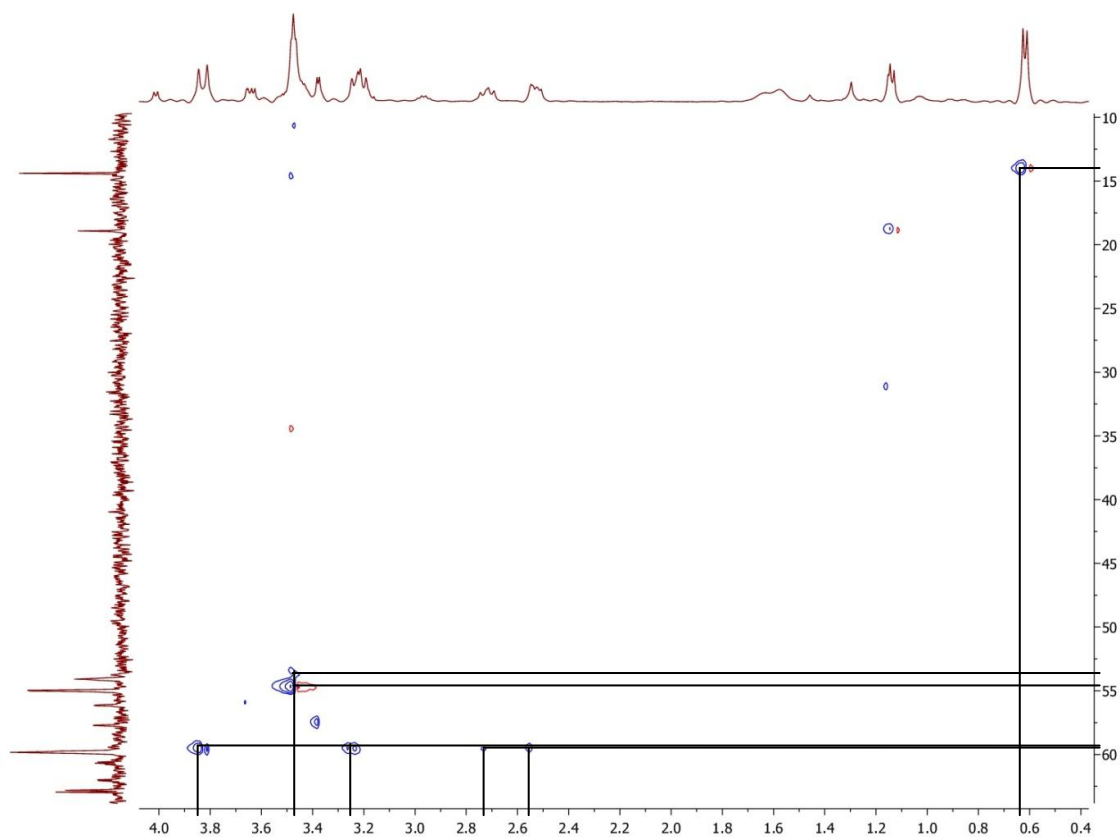
25.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (5) ligandoaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektroaren anpliazioa, korrelazioak adierazita

7.Taula. (4) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ korrelazioak.

		^1H (ppm)						
		3.83	3.47	3.22	2.72	2.53	0.62	
^1H (ppm)	3.83			X				N eta P arteko CH_2 (CH_3 gertu)
	3.47				X	X	X	Propano CH
	3.22	X						N eta P arteko CH_2 (CH_3 gertu)
	2.72		X			X		Propano CH_2
	2.53		X		X			Propano CH_2
	0.62		X					Propano CH_3

ASIGNAZIOA

26.Irudiko $^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) espektroan karbono eta protoien arteko korrelazioa ikus daiteke. $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ -EMN kasuan egin den bezala, korrelazioak 8.Taulan argitzen dira. Hauek aurretik egindako asignazioak baieztatzen dituzte.



26.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (5) ligandoaren $^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) espektroaren anpliazioa, korrelazioak adierazita.

8. Taula. (2) konplexuaren ²D-HSQC (¹³C{¹H}-¹H) korrelazioak.

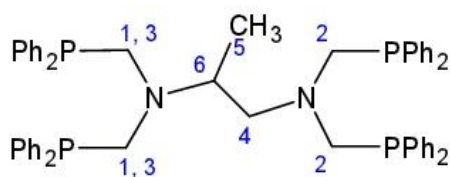
		¹³ C{ ¹ H} (ppm)				
		59.83	54.99	54.13	14.39	
¹ H (ppm)	3.83	X				N eta P arteko CH ₂ (metilotik gertu)
	3.47			X		Propano CH
	3.47		X			N eta P arteko CH ₂ (metilotik urrun)
	3.22	X				N eta P arteko CH ₂ (metilotik gertu)
	2.72	X				Propano CH ₂
	2.53	X				Propano CH ₂
	0.62				X	Propano CH ₃

ASIGNAZIOA

Hurrengo 10.Taulan aipatutako tetrafos-prop ligandoaren ¹H eta ¹³C{¹H}-EMN datuak jaso dira.

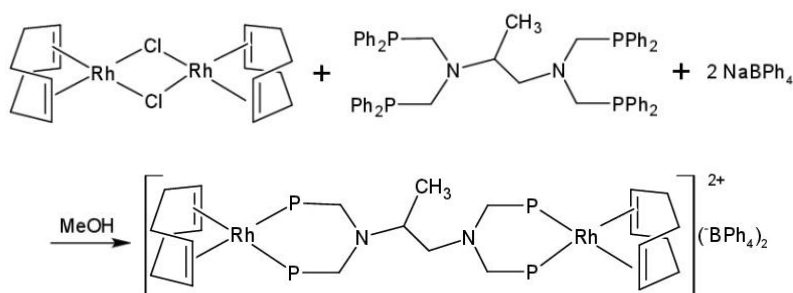
10.Taula. (5) ligandoaren ¹H eta ¹³C{¹H}-EMN espektroen datuak.

¹ H		¹³ C{ ¹ H}
δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)
δ(H1/3) = 3.83(d)	² J(P,H) = 13	δ(C1/3/4) = 59.83(m)
δ(H2/6) = 3.47(m)		δ(C2) = 54.99(m)
δ(H1/3) = 3.22(m)		δ(C5) = 14.39(m)
δ(H4) = 2.72(m)		δ(C6) = 54.13(m)
δ(H4) = 2.53(m)		
δ(H5) = 0.62(d)	² J(P,H) = 6	



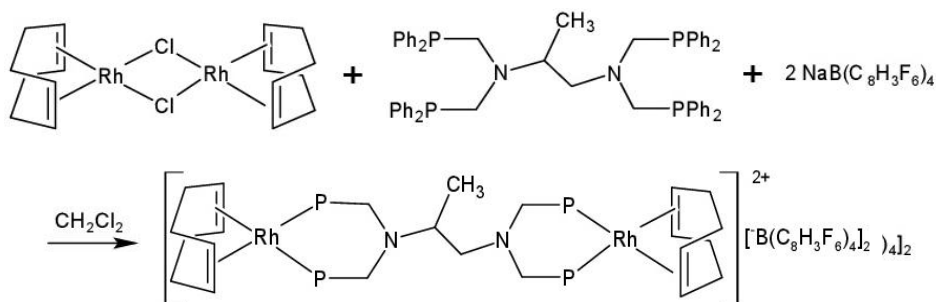
4.2.2. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})]\text{X}_2$ (6)

Sintetizatu berri den tetrafos-prop (5) ligandoa $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroarekin erreazionaraziz sodio tetrafenilboratoaren aurrean, $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ (6a) gatza osatzen da (13.Eskema). Horrela, osatzen den konplexua bimetaldua izango da, metalak tetrafos-prop (5) ligandoaren bi muturretako fosforoetatik modu bidentatuan lotzen direlako.



13.Eskema. (6a) konplexuaren sintesi erreakzioa.

EMN azterketa burutzean kalitate txarreko espeketroak lortzen direla ikusita, antzeko erreakzio bat burutzea erabaki da (14.Eskema), kontraioia osatzeko $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)]$ Warf gatza gehituz. Erreaktibo honek hainbat abantaila ditu; izan ere, dimeroaren kloroaren askapena eragiten du, konplexu kationikoa osatuz. eta produktuaren disolbagarritasuna handitzen du. Erreakzioaren ondorioz NaCl gatz arrunta osatzen denez, bukaerako produktuaren disoluzioa iragazi egiten da lehenengo eta ondoren hexanoarekin hauspeatzen da. Erreakzio honekin $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$ (6b) konplexua osatzen da, (6a)-ren berdina baina kontraioi ezberdinarekin.



14.Eskema. (6b) konplexuaren sintesi erreakzioa.

Sintetizatutako **(6a)** eta **(6b)** konplexuak karakterizatzeko teknika ezberdinak aplikatu dira, EMN multinuklearra, konduktibitatea eta mikroanalisisa, hain zuzen.

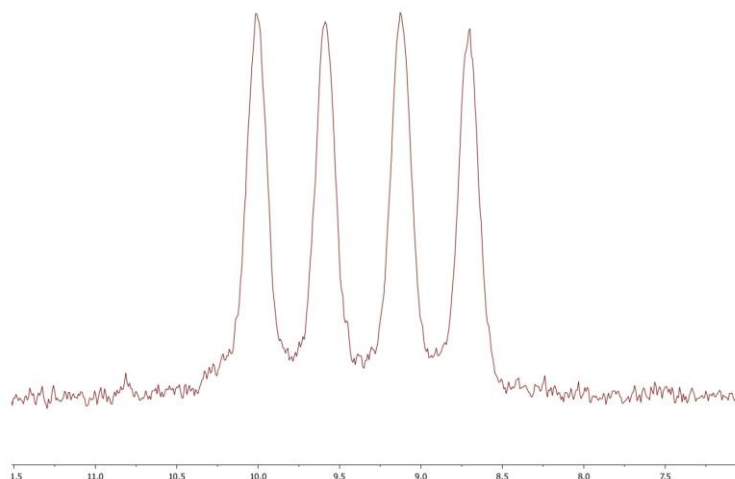
KONDUKTIBITATEA

(6a) konplexuaren izaera kationikoa konprobatzeko konduktibitate froga egin da, 2.5×10^{-4} M kontzentrazioko azetona disoluzio bat erabili da horretarako. Egitura aztertuz ikusten da konplexua 1:2 elektrolitoa dela; honek esan nahi du konduktibitate molarraren balioa 160-200 $S \cdot cm^2/mol$ artean egon behar dela. Neurketek adierazi dute sintetizatutako konplexuaren $\Lambda_M = 128 S \cdot cm^2/mol$ dela, balioa tartera iristen ez delarik katioiaren eta anioiaren tamainak handiak direlako.

ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRA

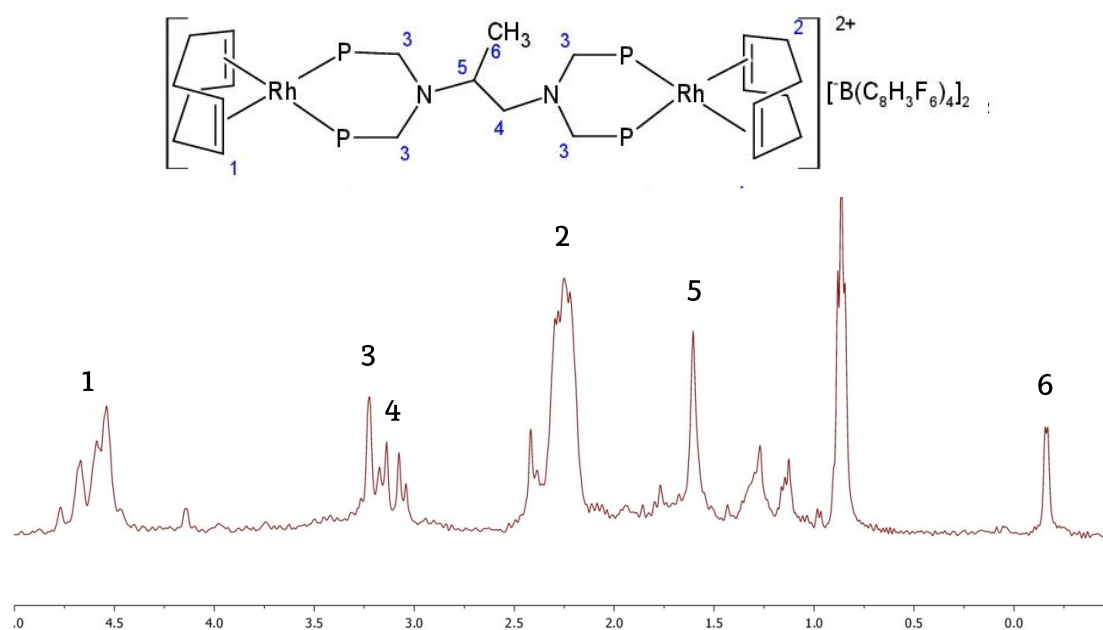
Esan bezala, EMN bidezko espektroskopian lortutako espektroak **(6a)** konplexuaren kasuan kalitate txarrekoak direnez, azterketa hau soilik **(6b)** konplexuari egin zaio. **(6b)** konplexuarekin froga hau burutzeko, produktua kloroformo deuteratua disolbatu da, beti atmosfera inerteza zainduz. Interpretazioa errazeko espektro batzuk anpliatuta txertatu dira; espektro osoak ERANSKINAK atalean aurkitzen dira.

$^{31}P\{^1H\}$ -EMN-ri dagokion espektroan (**27.irudia**) bi doblete ikusten dira, bata $\delta = 9.59$ ppm desplazamendu kimikoan $J(Rh,P) = 143.1$ Hz akoplamendu konstantearekin, eta bestea $\delta = 9.13$ ppm desplazamendu kimikoan $J(Rh,P) = 144.2$ Hz akoplamendu konstantearekin; izan ere, ligandoak bi fosforo ezberdin ditu eta hauek rodioaren spin nuklearrarengatik desdoblatuta agertzen dira. Hau ikusita, isomero bakarra lortu dela esan daiteke.



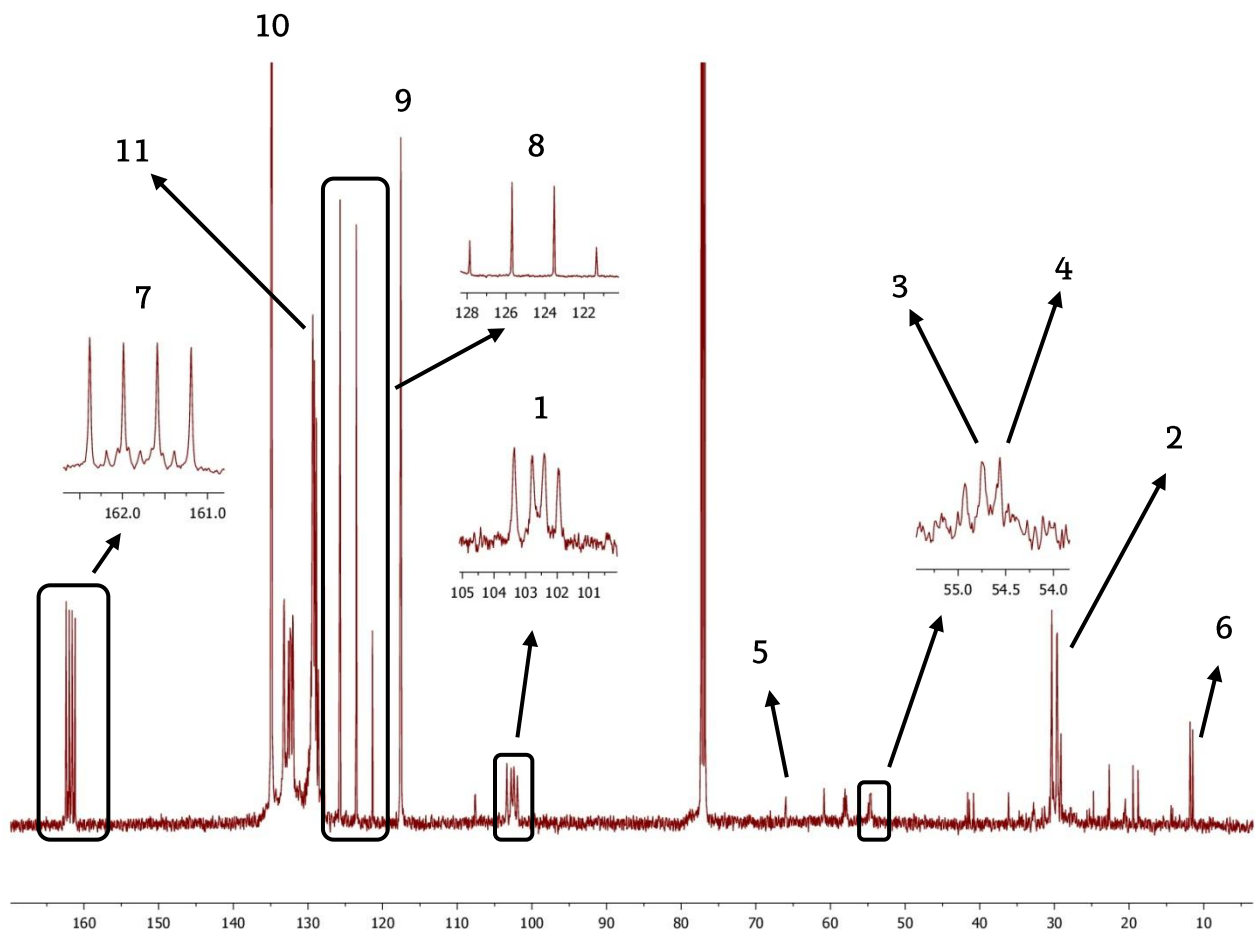
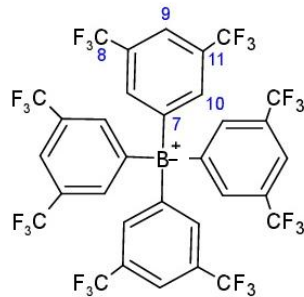
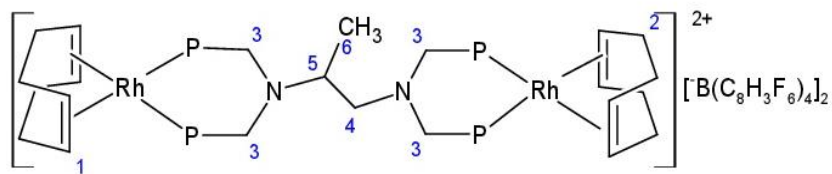
27.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(6b)** konplexuaren $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.

28.Irudiko ^1H -EMN espektro anpliatuan seinale ezberdin ugari ikusten dira ere. Metiloaren eragina dela eta, COD diolefinaren =CH protoien seinaleak $\delta = 4.77$ ppm, $\delta = 4.67$ ppm, $\delta = 4.59$ ppm eta $\delta = 4.54$ ppm desplazamendu kimikoetan agertzen dira. Berdina gertatzen da COD-en CH_2 taldeekin, hauek $\delta = 2.30$ ppm, $\delta = 2.28$ ppm, $\delta = 2.25$ ppm eta $\delta = 2.22$ ppm desplazamendu kimikoetan agertzen direlarik. Propanodiaminaren kasuan, CH_2 taldea elkarri gainezarritako bi dolete moduan ikusten da $\delta = 3.14$ ppm eta $\delta = 3.08$ ppm-tan. CH taldea berriz uraren seinalearekin gainezarrita dago $\delta = 1.60$ ppm-tan, eta metiloa berriz $\delta = -0.16$ ppm-tan. Azkenik, nitrogenu eta fosforo arteko CH_2 protoien seinalea $\delta = 3.22$ ppm-tan agertzen da.



28.Irudia. Kloroformo deuteratua burututako (**6b**)
konplexuaren ^1H -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

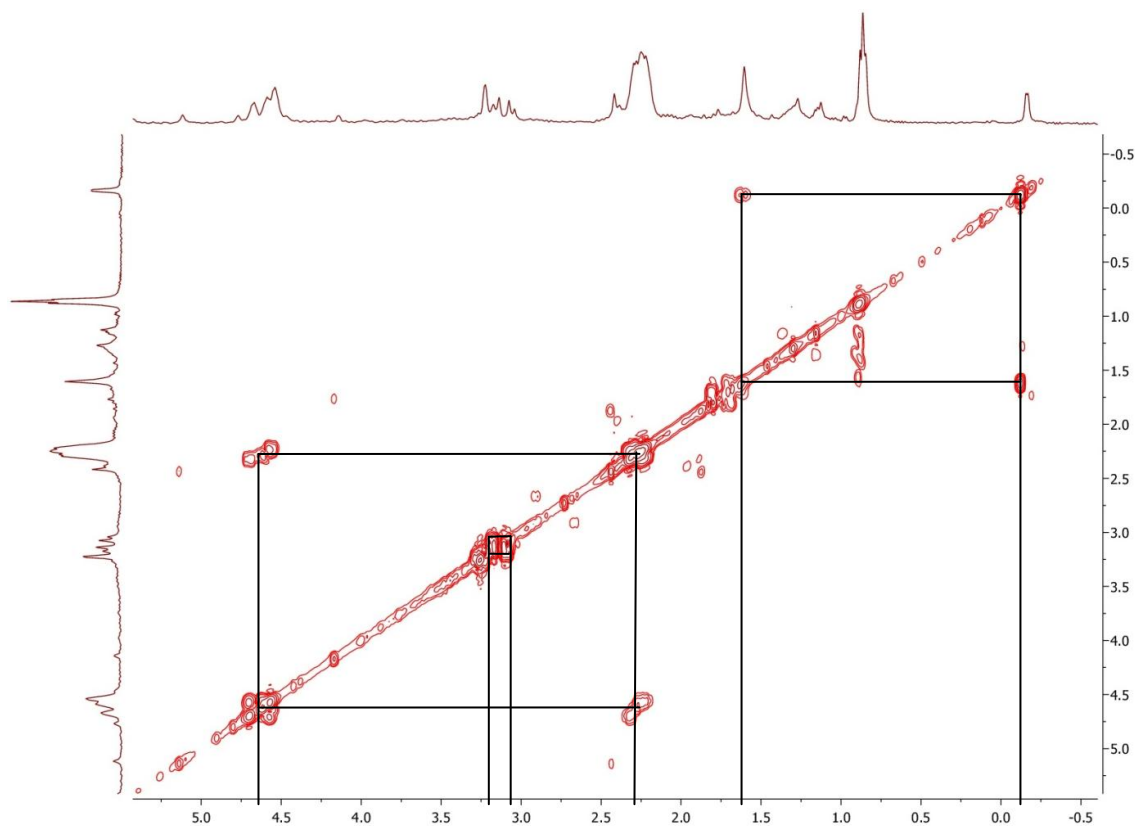
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroan (**29.Irudia**) Warf gatzaren seinale ezberdinak ikusten dira; adibidez, $\delta = 161.79$ ppm desplazamendu kimikoan $^1\text{J}(\text{B,C}) = 50$ Hz akoplamendu konstanteko kuadruplete bat ikusten da, boroaren spin nuklearra $3/2$ denez, karbonoaren seinalea desdoblatu egiten duelako. $\delta = 124.61$ ppm-tan Warf gatzari dagokion beste kuadruplete bat ikusten da, baina kasu honetan fluorra da karbonoaren seinalea desdoblatzen duena. Kontutan hartuta fluoraren spin nuklearra $1/2$ dela eta karbono horri lotuta hiru F atomo daudela, seinalea kuadruplete bilakatzen da. Akoplamendu konstantea $^1\text{J}(\text{F,C}) = 273$ Hz da. Boroarekiko para posizioan dagoen karbonoaren seinalea, berriz, $\delta = 117.55$ ppm-tan agertzen da. Gainerako karbonoak eremu aromatikoan barneratuta daude, $\delta = 134.87$ ppm eta $\delta = 129.28$ ppm desplazamendu kimikoetan, hain zuzen. COD diolefinaren karbonoei dagokienez, $\delta = 102.63$ ppm-tan =CH karbonoei dagokien lau pikoko seinale multzoa ikusten da eta $\delta = 30.37$ ppm-tan CH_2 taldeei dagokien seinalea. (5) ligandoaren kasuan, berriz, nitrogeno eta fosforo arteko CH_2 taldeen seinalea $\delta = 54.66$ ppm-tan dagoen singletean ikusten da, propanodiaminaren CH karbonoa $\delta = 60.86$ ppm-tan, propanodiaminaren CH_2 karbonoa $\delta = 54.50$ ppm-tan dagoen singletean eta metiloa $\delta = 11.48$ ppm desplazamendu kimikoan.



29.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako (6b) konplexuaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa, seinaleen asignazioekin.

30.Irudiko $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ espektro anpliatuan, protoien arteko korrelazioa dagoela baieztatzen da seinale ezberdinen bidez. Aipatzekoa da propanodiaminaren CH_2 eta CH protoien arteko korrelazioa ez dela antzematen;

beraz espektroa errepikatu beharko da froga kopurua handituz kalitate hobeagoko $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ lortzeko. Espektrotik ateratako gainerako korrelazioak **8.Taulan** adierazi dira, eta hauek protoien asignazioak baieztatzen dituzte.



30.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(6b)** konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

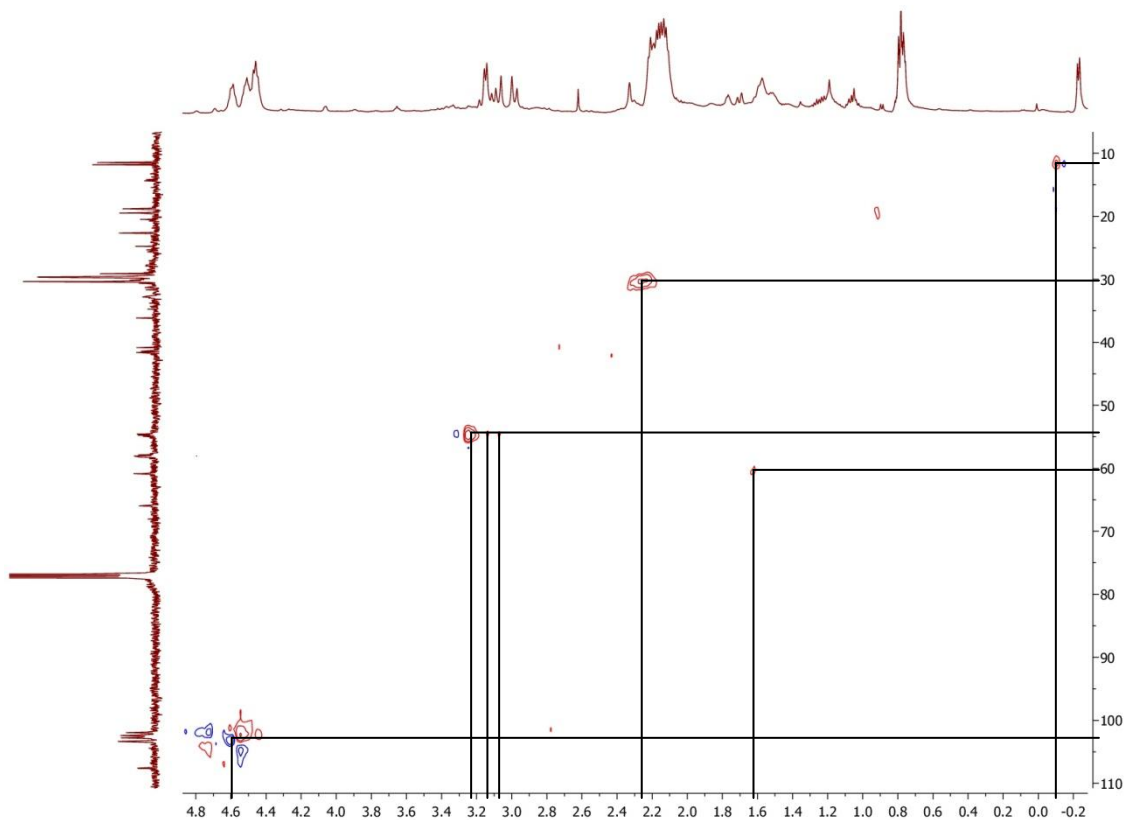
8.Taula. **(6b)** konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ korrelazioak.

		^1H (ppm)						
		4.61	3.14	3.08	2.25	1.60	-0.16	
^1H (ppm)	4.61				X			COD =CH
	3.14			X				Propano CH ₂
	3.08		X					Propano CH ₂
	2.25	X						COD CH ₂
	1.60		X				X	Propano CH
	-0.16					X		Propano CH ₃

ASIGNAZIOA

$^2\text{D-HSQC}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$)-EMN espektroaren bidez **(31.Irudia)** (karbono eta

protoi korrelazioa erakusten duen espektroskopia), ^1H eta ^{13}C -EMN espektroetan egindako asignazioak baieztatu dira elkarren arteko korrelazioak aurkituz **9.Taularen** laguntzaz. Datuek hauekin aurretik proposatutako asignazioak baieztatzen dira.



31.Irudia. Kloroformo deuteratuan burututako **(6b)** konplexuaren ^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) -EMN espektro anpliatua, seinaleen asignazioekin.

9.Taula. **(6b)** konplexuaren ^2D -HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$) korrelazioak.

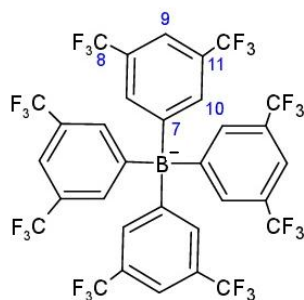
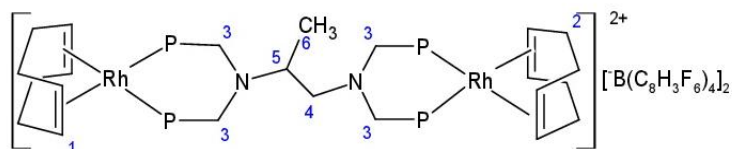
		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)						
		102.63	60.86	54.66	54.50	30.37	11.48	
^1H (ppm)	4.61	X						COD =CH
	3.22			X				N eta P arteko CH ₂
	3.14				X			Propano CH ₂
	3.08				X			Propano CH ₂
	2.25					X		COD CH ₂
	1.60		X					Propano CH
	-0.16						X	Propano CH ₃

ASIGNAZIOA

Hurrengo 10.Taulan (6b) konplexuaren ^1H eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN datuak jaso dira.

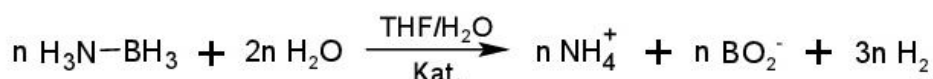
10.Taula. (6b) konplexuaren ^1H eta $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroen datuak.

^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	δ (ppm)	δ (ppm) J (Hz)
$\delta(\text{H1}) = 4.77(\text{s})$	$\delta(\text{C1}) = 102.63(\text{m})$	
$\delta(\text{H1}) = 4.67(\text{s})$	$\delta(\text{C2}) = 30.37(\text{m})$	
$\delta(\text{H1}) = 4.59(\text{s})$	$\delta(\text{C3}) = 54.66(\text{s})$	
$\delta(\text{H1}) = 4.54(\text{s})$	$\delta(\text{C4}) = 54.5(\text{s})$	
$\delta(\text{H2}) = 2.30(\text{s})$	$\delta(\text{C5}) = 60.86(\text{s})$	
$\delta(\text{H2}) = 2.28(\text{s})$	$\delta(\text{C6}) = 11.48(\text{s})$	
$\delta(\text{H2}) = 2.25(\text{s})$	$\delta(\text{C7}) = 161.79(\text{q})$	$^1\text{J}(\text{B,C}) = 50$
$\delta(\text{H2}) = 2.22(\text{s})$	$\delta(\text{C8}) = 124.61(\text{q})$	$^1\text{J}(\text{B,C}) = 273$
$\delta(\text{H3}) = 3.22(\text{s})$	$\delta(\text{C9}) = 117.55(\text{s})$	
$\delta(\text{H4}) = 3.14(\text{s})$	$\delta(\text{C10}) = 134.87(\text{s})$	
$\delta(\text{H4}) = 3.08(\text{s})$	$\delta(\text{C11}) = 129.28(\text{s})$	
$\delta(\text{H5}) = 1.60(\text{s})$		
$\delta(\text{H6}) = -0.16(\text{s})$		



4.3. KATALISIAREN AURREAZTERKETA

Aurretik deskribatutako lau konplexuak katalizatzaile moduan erabiltzeko diseinatuak eta sintetizatuak izan dira; beraz, lan honetan beraien propietate katalitikoaren aurreazterketa egin da. Horretarako, konplexu hauen amoniako-boranoaren hidrolisi bidezko hidrogeno askapena aztertu da, **15.Eskema** erreakzioa betetzen delarik. Bertan ikus daiteke substratuaren baliokide bakoitzeko hidrogenoaren hiru baliokide aska daitezkeela.

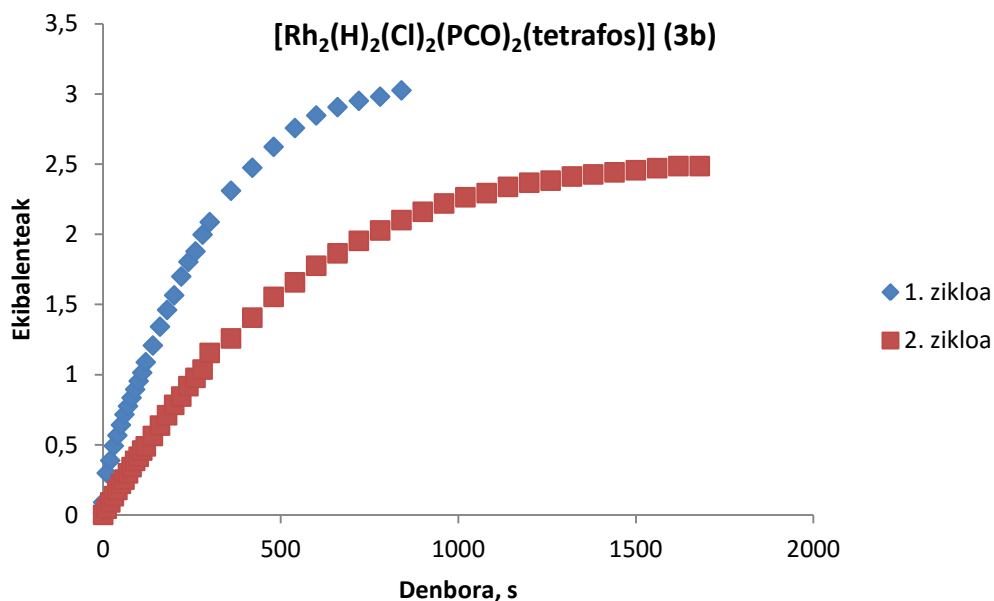
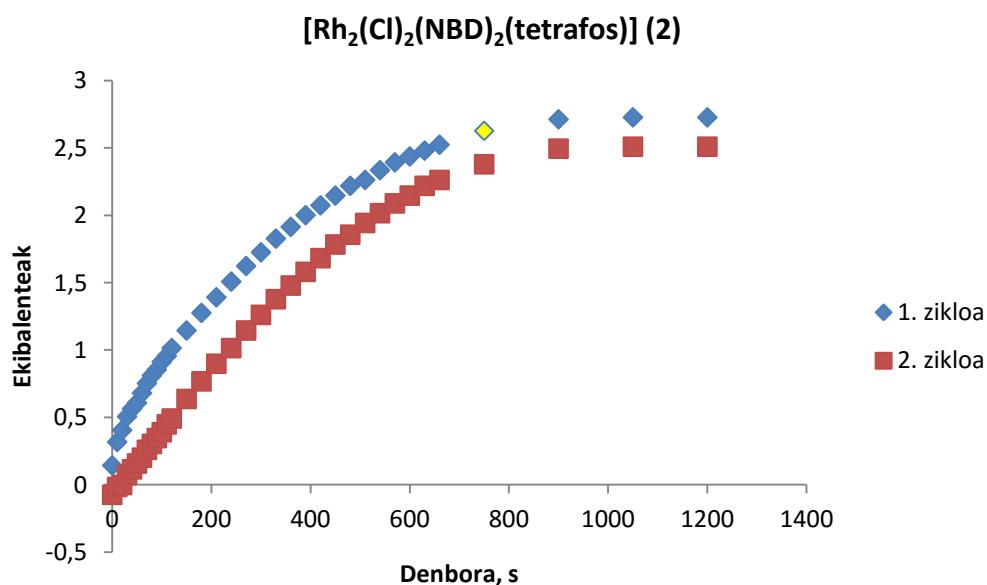


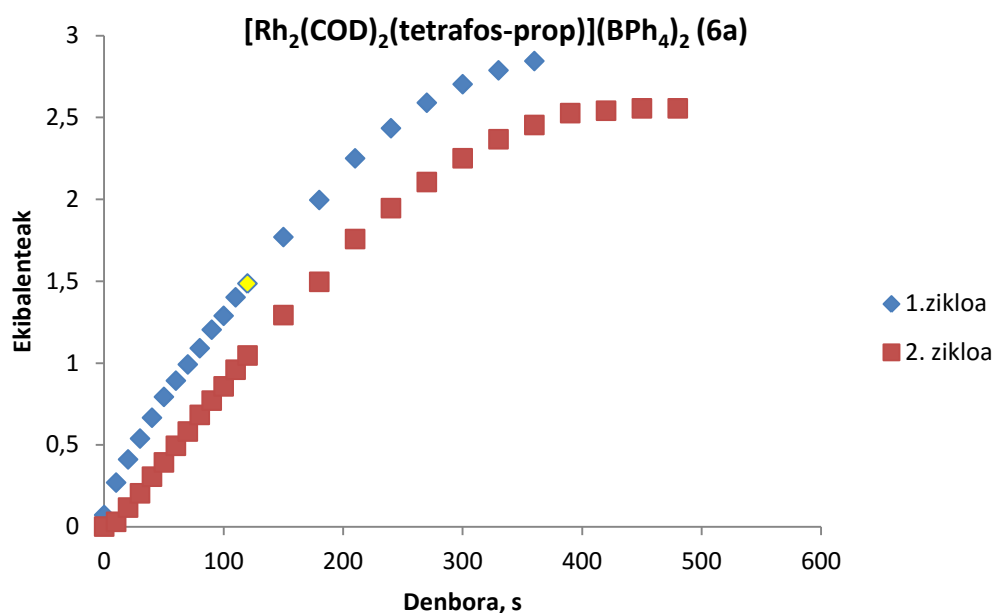
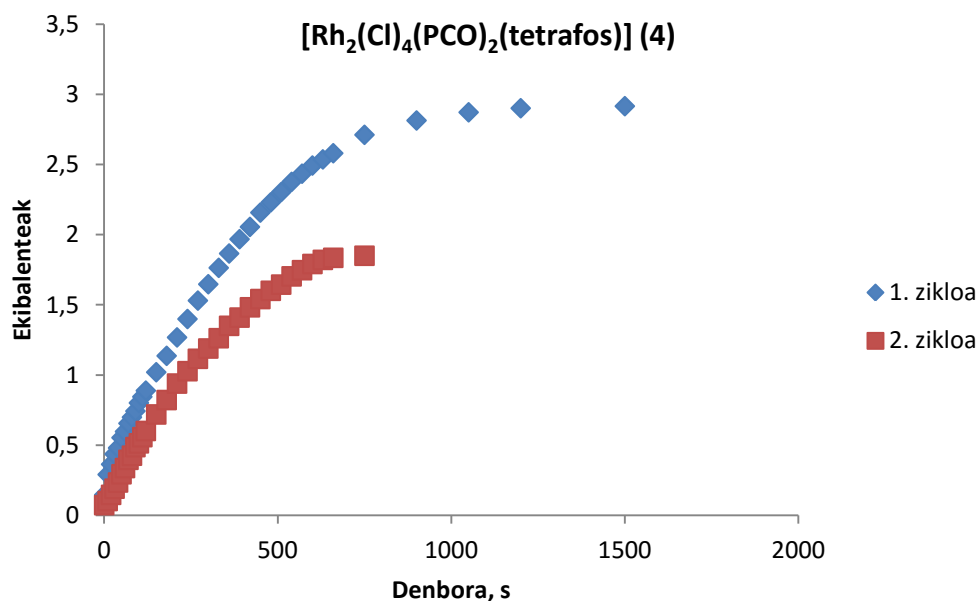
15.Eskema. Amoniako-boranoaren hidrolisi erreakzioa.

Konposatu guztietan baldintza berdinak aplikatu dira emaitzak konparagarriak izateko; horrela, beraien artean katalizatzaile onena zein den determinatuko da. Neurketak giro tenperaturan eta presio atmosferikoan egin dira, 50/50 proportzioko THF/H₂O disoluzio batean. Lan ezberdinak aztertu ondoren²² ikusi da orokorrean THF/H₂O proportzio horretan katalizatzaileek egoera optimoan egiten dutela lan, konplexua guztiz disolbatzea lortzen delako; horregatik aukeratu da erlazio hori. Guztietan bi neurketa egin dira, katalizatzaileari bere funtzioa betetzeak ziklo ezberdinetan zehar nola eragiten dion ere aztertu ahal izateko. Abiapuntu bezala 42.5 mg (1.3799 mmol) H₃N-BH₃ amoniako-borano hartu dira, erreakziorako hartu den katalizatzaile kopurua amoniako-boranoaren mol kopuruaren % 0.25 izan delarik. Berez neurketa hauetan katalizatzaile kopurua % 0.5 mol²² izaten da, baina konplexu guztiak bimetaldunak izatean bi zentro aktibo dituzte, hauen efektua bikoitza izango delarik. Horregatik kopurua erdira jaisten da, katalizatzaile bakoitzarentzat ondorengoak izan direlarik:

- [Rh₂(Cl)₂(NBD)₂(tetrafos)] (**2**) = 4.5 mg (3.4498x10⁻³ mmol)
- [Rh₂(Cl)₂(H)₂(PCO)₂(tetrafos)] (**3b**) = 5.9 mg (3.4498x10⁻³ mmol)
- [Rh₂(Cl)₄(PCO)₂(tetrafos)] (**4**) = 6.1 mg (3.4498x10⁻³ mmol)
- [Rh₂(COD)₂(tetrafos-prop)](BPh₄)₂ (**6a**) = 6.7 mg (3.4498x10⁻³ mmol)

Hurrengo lau grafikoetan konplexu bakoitzaren datuen irudikapenak jaso dira. Aipatzekoa da $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ eta $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ konplexuen kasuan lehenengo zikloan katalizatzaileak hauspeatu egin direla (grafikoetan puntu horiarekin adierazita); beraz, jarritako baldintzetan ez dira erabilgarriak. THF/ H_2O disoluzioaren proportzioa aldatu beharko da hauen propietateak zehaztu ahal izateko, baina aurreragoko lana bezala utziko da. Nahiz eta balio ez izan, hauekin ere bi ziklo burutu dira, hauspeatzeak katalisian izan dezaken eragina determinatzeko.





Lauen artean azkarrena [Rh₂(Cl)₂(NBD)₂(tetrafos)] (**2**) bada ere, hauspeatu egin denez eta ez dituen 3 baliokide hidrogeno sortzen, ez da katalizatzaile ona kontsideratzen baldintza horietan. Beraz, azkarrena [Rh₂(H)₂(Cl)₂(PCO)₂(tetrafos)] (**3b**) izan da, hidruoek kloroek baino eragozpen txikiagoa eragiten dutelako zentro aktiboak errektiboetara lotzean.

Bigarren zikloei dagozkien grafikoetan argi ikusten da katalizatzaileek eraginkortasuna galtzen dutela, hau da, H₂ bolumen txikiagoa askatzen dutela denbora luzeagoan. Lehenengo eta azkeneko konposatuen kasuan esan daiteke eraginkortasuna jaisten bada ere bi zikloen grafikoak oso antzekoak direla. Beste bi konplexuen kasuan, berriz, irudikapenak elkarrekiko oso desberdinak dira, konplexuen propietate katalitikoak erabilpenarekin asko aldatzen direla adierazten duelarik.

Katalizatzaile hauek oso ezegonkorak dira oxigenoaren presentzian; horregatik, beraien sintesian nitrogenozko sistemak erabili dira atmosfera inerte mantendu ahal izateko. Hau kontutan hartuz, amoniako-boranoaren beste hidrolisi erreakzio bat burutu da baina nitrogenoan, katalisia ematen den bitartean katalizatzailearen egonkortasuna aztertu ahal izateko. Horretarako, [Rh₂(Cl)₄(PCO)₂(tetrafos)] (**4**) konplexua erabili da eta bi kasuetan antzeko emaitzak lortu dira; beraz, frogatuta gelditzen da katalizatzailearen egonkortasuna katalisian zehar antzekoa dela bai atmosfera inertean, bai oxigenoaren presentzian.

5. ONDORIOAK

1. Prestatu berria den N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)etano-1,2-diamina edo tetrafos **(1)** konposatu organikoa ligando moduan joka dezake koordinazio konposatuak emateko. (1) ligandoak $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ dimeroarekin erreakzionatzen du $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$ **(2)** konplexua osatuz. Tetrafos **(1)** dimeroaren kloro zubiak apurtzen ditu eta modu bidentatu kelatoan lotzen zaio rodio metalari muturretako fosforo bidez, sei atomoko zikloak osatuz.
2. $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroa tetrafosekin **(1)** erreakzionaraztean PCHO orto-difenilfosfino bentzaldehidoaren aurrean, koordinazioaz gain, adizio oxidatiboa ematen da $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ formulako **(3a)** isomero nahastea osatuz: hidruroa eta kloroa cis posizioan dituzten bi isomero, eta beste bi isomero baina hidruroa eta kloroa trans posizioan dituztenak. (1) ligandoa modu bidentatuan lotzen da metalari fosforo bidez.
3. Abiaturuko dimero bezala $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCO})(\text{py})_2]$ erabiliz, **(1)** ligandoarekin koordinatzean, hidruroa eta kloroa trans posizioan dituzten **(3a)** nahastearen bi isomero lortzen dira **(3b)** nahaste modan. Hemen ere tetrafos **(1)** fosforoetatik koordinatzen zaio rodio(III) metalari piridinak desplazatu ondoren.
4. Disolbatzaile kloratuetan **(3)** konplexuen hidruroak kloroengatik ordezkatzeko direla ikusita ezin izan da karakterizazio zehatza burutu. Gainera konplexu ezegonkorak izanta denborarekin hondatu egin dira, konplexu guztiz kloratuak lortzea galaraziz.
5. Rodio(III) metalaren $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{PCO})(\text{py})_2]$ konplexua tetrafos **(1)** ligandoarekin koordinatzean, egitura oktaedrikoko $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ **(4)** konplexua osatzen da, isomero bakarra dena. Kasu honetan ere **(1)** ligandoa modu bidentatuan lotzen zaio metalari piridinak desplazatu ondoren, sei atomoko zikloa osatuz.

6. Iridio(III) metaleko antzeko konposatuak lortzeko saiakera egin da baina ez da emaitza onik lortu. Berdin konplexu mixtoen kasuan: rodio(I) eta rodio(III) kasuan soilik rodio(I) duen konplexua lortzen da, egonkorragoa delako.
7. Difenil-bis(hidroximetil)fosfonio kloruro gatzak 1,2-propanodiamina bezalako amina primario batekin erreakzionatzean trietilaminak sortutako ingurune basikoan, N1,N1,N2,N2-tetrakis((difenilfosfino)metil)propano-1,2-diamina edo tetrafos-prop (5) aminometilfosfina sortzen da.
8. Tetrafos-prop (5) konposatu organikoa ligando bezala erabili da $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroarekin erreakzionaraziz $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})]^{+2}$ (6) konplexu kationikoa osatzeko. Honek gatz ezberdinak osatzen ditu erabilitako kontraioien arabera: NaBPh_4 sodio tetrafenilboratoa gehituz $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ (6a) konposatua lortu da, eta $\text{NaB}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4$ Warf gatzarekin $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$ (6b) konposatua.
9. Erabilitako bi ligandoak eta hauen koordinazio konposatuak oxigenoarekiko oso sentikorrak direnez disoluzio egoeran, lan guztia atmosfera inertean burutu behar izan da nitrogeno- sistemak erabiliz.
10. Lortutako (2), (3b), (4) eta (6) konplexuen propietate katalitikoaren aurreazterketa burutu da, amoniakoboranoaren hidrolisian duten eragina hidrogeno askapenaren bidez neurtu eta beraien artean konparatuz. Konposatuek propietate katalitikoak dituztela frogatu da, nahiz eta lortutako emaitzak oso onak ez izan; beraz, azterketa sakonago bat burutu behar da baldintzak aldatuz. (4) konposatuaren kasuan, erreakzioa errepikatu da nitrogenoan, aurreko emaitzen antzekoak lortuz.

6. CONCLUSIONS

1. The organic compound **(1)** N1,N1,N2,N2-tetrakis((diphenylphosphino)methyl)ethane-1,2-diamine, or tetrafos, can play as a ligand to form different coordination compounds. The ligand **(1)** reacts with the dimer $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ forming the complex **(2)** $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{NBD})_2(\text{tetrafos})]$. Tetrafos **(1)** breaks the chlorine bridges and, using the phosphorus, it matches with rhodium in bidentate way, forming six atoms cycles.
2. Reacting $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with tetrafos **(1)** in presence of PCHO orto-diphenylphosphino benzaldehyde, in addition to the coordination, it gives an oxidative addition forming the mixture of isomers **(3a)** $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$: two isomers have the hydride and the chlorine in cis positions, and the other two isomers have they in trans position. Ligand **(1)** is matched to the metal through the phosphorus in bidentate way.
3. Using the complex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCHO})(\text{py})_2]$ to react with ligand **(1)**, we get the mixture **(3b)** of two isomers from the mixture **(3a)**, which have the hydride and chlorine in trans position. Also in this case, tetrafos **(1)** is coordinated the rhodium(III) through the phosphorus after move the pyridines.
4. As in chlorinated solvents the hydrides of the complex **(3)** are replaced by the chlorines, it hasn't been possible perform an exact characterization. In addition, as they are unstable complexes, with the time they are break down making impossible the obtaining of fully chlorinated complex.
5. When the complex $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{PCO})(\text{py})_2]$ coordinates with tetrafos **(1)**, the octaedrical complex **(4)** $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ is formed (only one isomer). Also in this complex the ligand **(1)** is coordinated to the metal in bidentate way after moving the pyridines, forming six atoms cycles.

6. We have tried to get similar compounds with iridium(III), but we haven't got satisfying results. The same is true with mixed complexes: in the case of rhodium(I) and rhodium (III) is obtained complex **(2)** of rhodium(I) because of its stability.
7. When the diphenyl-bis(hydroxymethyl)phosphonium chloride salt reacts with a primary amine as 1,2-propanediamine in the base medium of triethylamine, it is formed the aminomethylphosphine N1,N1,N2,N2-tetrakis((diphenylphosphino)methyl)propane-1,2-diamine or tetrafos-prop **(5)**.
8. We have used the organic compound tetrafos-prop **(5)** as a ligand, reacting this with the dimer $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ to obtain the cationic complex **(6)** $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})]^{+2}$, which forms various salts: adding NaBPh_4 sodium tetraphenylborate is obtained $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ **(6a)**, and adding $\text{NaB}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4$ Warf salt $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$ **(6b)**.
9. The ligands and the coordination compounds of these, in form of dissolution, are very sensitive to the oxygen; so we had to work in inert atmosphere using nitrogen systems.
10. We have made a preliminar study of catalytic properties of the complex **(2)**, **(3b)**, **(4)** and **(6a)**, measuring the release of hydrogen in the hydrolysis of ammonia borane and comparing the results. We have checked that these compounds have catalytic properties, although the results haven't been so good; so, we will make a more comprehensive study varying the conditions. In the case the complex **(4)**, we have repeated the under nitrogen, obtaining similar results to the previous test.

7. ATAL ESPERIMENTALA

7.1. TEKNIKA ESPERIMENTALAK

7.1.1. LAN BALDINTZAK

Sintesi guztiak Schlenk teknika arruntaren bidez burutu dira hutsa/nitrogenoa duen sistema batean, nitrogenodun atmosfera inerte mantentzeko asmoz. Gainera, erreakzioak burutu aurretik, erabilitako disolbatzaile guztiak nitrogenoan distilatuak eta nitrogenoa borboteatuz desoxigenatuak izan dira.

7.1.2. KONDUKTIBITATE NEURKETAK

Konduktibitate neurketak Metrohm-Herisau 712 konduktimetroaren bidez burutu dira. Gailuak giro tenperaturan 0.941 cm^{-1} konstantea duen 00450920 Metrohm zelula bat du. Neurketak egiteko $2.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ kontzentrazioko 25 mL disoluzio azetonan prestatu dira.

7.1.3. ANALISI ORGANIKO ELEMENTALA

Konplexu eta ligandoen karbono, hidrogeno eta nitrogeno analisiak egiteko Leco CHNS-932 mikroanalizatzaile bat erabili da. Materialaren elementuen banaketa konbustio bidez gauzatzen da, lagina oxigeno aberastutako ingurunean mantenduz. Konbustio gasak helioaren bidez garraitzen dira detektagailu ezberdinetara: hiru infragorritzkoak C, H eta S detektatzeko eta konduktibitate termikozkoa N detektatzeko. Emaitzak % ehunekotan ematen dira eta seinaleak integratuz lortzen dira.

7.1.4. ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARREKO ESPEKTROSKOPIA

^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^2\text{D-COSY}(^1\text{H}-^1\text{H})$ eta $^2\text{D-HSQC}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H})$ espektroak Bruker DPX 300, Bruker Advance DPX 400 eta Bruker Advance DPX 500 espektrometroekin burutu dira, disolbatzaile bezala bereziki CDCl_3 erabiliz. Kasu

batzutan DSMO eta tolueno deuteratua ere erabili dira.

7.1.5. INFRAGORRI ESPEKTROSKOPIA

Infragorria burutzeko KBr pastilak erabili dira, 4000 eta 400 cm^{-1} tarteko espektroak lortuz. Erabilitako espektrometroa Nicolet FT-IR 6700 izan da.

7.2. ABIABURUKO ERREAKTIBOEN SINTEsia

7.2.1. $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ SINTEsia

Dimero hau sintetizatzeko Chatt eta Venanzi metodoa²⁶ jarraitu da: $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eta NBD norbornadienoak etanoletan eta errefluxuan erreakzionatzen dute.

7.2.2. $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ SINTEsia

Dimero hau sintetizatzeko Chatt eta Venanzi metodoa²⁶ jarraitu da: $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eta 1,5-ziklooktadienoak etanoletan eta errefluxuan erreakzionatzen dute.

7.2.3. PCHO SINTEsia

Fosfina hau Hoots, Rauchfuss eta Wroblekiren metodoaren²⁷ bidez sintetizatu da.

7.2.4. $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PCO})(\text{py})_2]$ SINTEsia

Konplexu hau lorzeko $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dimeroa piridinarekin erreakzionatzen da bentzenotan eta ondoren PCHO orto-difenilfosfino bentzaldehidoa gehitzen zaio²⁸.

7.2.5. [Rh(Cl)₂(PCO)(py)₂] SINTESIA

[RhHCl(PCHO)(py)₂] konplexua kloroformotan disolbatuta uzten da 24 orduz eta bukatzeko metanoletan hauspearazten da²⁸.

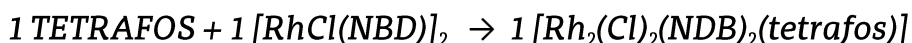
7.2.6. [PPh₂(CH₂OH)₂]Cl SINTESIA

Difenil bis-(hidroximetil)fosfonio kloruro gatza sintetizatzeko Coates eta Hoye-en metodoa erabiliz²⁹.

7.2.7. WARF GATZAREN SINTESIA

NaB(C₈H₃F₆)₄ formulako Warf gatza sintetizatzeko Buschman eta col.³⁰ metodoa jarraitu da.

7.3. [Rh₂Cl₂(NBD)₂(tetrafos)] (2) SINTESIA



Slenk batean tetrafos ligandoaren 50 mg (0.0586 mmol) eta [RhCl(NBD)]₂ dimeroaren 27 mg (0.0586 mmol) gehitzen dira eta, airerik ez dagoela ondo ziurtatutakoan, desoxigenatutako diklorometanoaren 3 mL-tan disolbatzen dira nitrogenoan. Ordu betez utzi da erreakzioa burutzen disoluzioa erabat irabiatzen egon den bitartean.

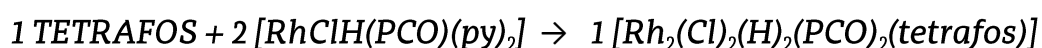
Erreakzioa bukatutzat eman denean, disoluzioa bolumenaren erdira kontzentratu eta desoxigenatutako dietil eterraren 4 mL gehitu dira solidoa hauspeatzeko. Hauspeatzailea gehitutakoan hasi da solidoa agertzen, kolore horixka duena. Hori iragazi eta lehortu egin da.

Produktuaren bukaerako etekina % 82.15 izan da. Ondorengo **11.Taulan** mikroanalisiaren datuak ikusi daitezke balio teorikoekin alderatuta.

11.Taula. (2) konplexuaren analisi elementalaren emaitzak.

	% C	% H	% N
Teorikoa x CH₂Cl₂	% 59.24	% 5.05	% 2.00
Esperimentala	% 59.38	% 5.16	% 1.61

7.4. [Rh₂(Cl)₂(H)₂(PCO)₂(tetrafos)] (3b) SINTESIA



Sintesi hau kanpian burutu da erabilitako disolbatzailea, bentzenoa, toxikoa delako. Slenk garbi eta lehor batean [RhClH(PCO)(py)₂] errektiboaten 50 mg (0.0852 mmol) eta tetrafos ligandoaren 36.3 mg (0.0426 mmol) pisatu dira. Erreaktiboak atmosfera inertean daudela ziurtatutakoan, desoxigenatutako bentzenoaren 3-4 mL gehitu dira disolbatzaile moduan, eta erreakzioa burutzen utzi da 45 minutuan eta slenka 40 °C-tan mantenduz.

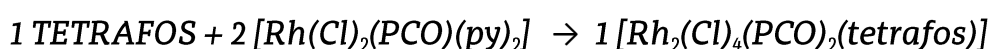
Erreakzioa amaitutakoan disoluzio hori gardena lortu denez, ez da iragazi behar izan eta zuzenean hutspean kontzentratu da. Ondoren desoxigenatutako hexanoaren 3-4 mL gehitu dira eta solido horixka bat hauspeatu da. Produktua iragazi eta lehortu da.

Bukaerako etekina % 75.98 izan da. Ondorengo **12.Taulan** analisi elementalaren datuak ikus daitezke balio teorikoekin koparatuta.

12.Taula. (3b) konplexuaren analisi elementalaren emaitzak.

	% C	% H	% N
Teorikoa	% 64.61	% 4.84	% 1.64
Esperimentala	% 63.31	% 4.95	% 0.96

7.5. $[\text{Rh}_2(\text{Cl})_4(\text{PCO})_2(\text{tetrafos})]$ (4) SINTESIA



Sintesi hau kanpian burutu da erabilitako disolbatzailea, bentzenoa, toxikoa delako. Slenk batean $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{PCO})(\text{py})_2]$ errektiboaten 32.2 mg (0.0518 mmol) eta tetrafos ligandoaren 22.1 mg (0.0259 mmol) pisatu eta, airerik gabe eta nitrogenoan daudela ziurtatutakoan, desoxigenatutako bentzenoaren 3-4 mL gehitu dira errektiboak disolbatzeko. Erreakzioari 60 minutu utzi zaizkio eta slenka 60 °C-tan mantendu da.

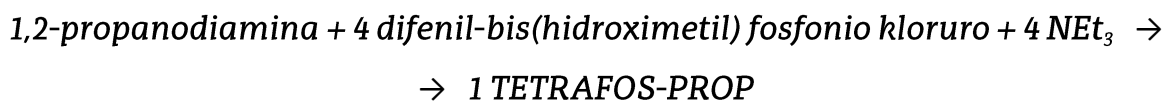
Erreakzioa amaitutakoan disoluzio hori gardena lortu denez, ez da iragazi behar izan. Hutspean kontzentratu ondoren desoxigenatutako hexanoaren 3-4 mL gehitu dira eta berehala solido horixka bat hauspeatu da. Produktua iragazi eta lehortu da.

Produktuaren bukaerako etekina % 70.53 izan da. **13.Taulan** analisi elementalaren datuak ikus daitezke balio teorikoekin koparatuta.

13.Taula. (4) konplexuaren analisi elementalaren emaitzak.

	% C	% H	% N
Teorikoa	% 62.10	% 4.54	% 1.57
Esperimentala	% 61.35	% 4.55	% 1.13

7.6. TETRAFOS-PROP (5) SINTESIA



Slenk garbi eta lehor batean fosfonio ioiaren 600 mg (2.1224 mmol) jarri eta, nitrogenoan, metanol eta uraren 1:2 disoluzio desoxigenatuaren 3 mL gehitu dira, fosfonioa guztiz disolbatzen delarik. Ondoren trietilamina desoxigenatuaren 0,3 mL (2.1224 mmol) eta 1,2-propanodiaminaren 50 L (0.5306 mmol) gehitu dira; hemen solido txuri bat osatu da. Azkenik, tolueno desoxigenatuaren 4 mL gehitu dira, ligandoa disolbatzen duelako. Nahastea errefluxuan utzi da 4 orduz eta 110 °C-ko tenperaturan.

Erreakzioan zehar ikusi da nahastea bi fase likidotan banatu dela, eta horrela mantendu da erreakzioa amaitutakoan: behekoa ur-fasea da eta goikoa fase-organikoa. Banatu egin dira eta fase organikoa gorde, bertan dagoelako ligandoa toluenotan disolbatuta. Hezetasunik gelditu bada ere, MgSO₄ erabiliz fasea lehortu da, eta atmosfera inerte matentzeko kanularen bidez iragazi ondoren, hutspean kontzentratu da. Ligandoa hauspeatzeko desoxigenatutako metanolaren 4 mL gehitu dira. Produktua hauspeatzen hasi denean berriro disolbatu da, eta azkenean solidorik ez da hauspeatu, olio moduko produktu hotixka eta garden bat baizik. Bukatzeko slenka hozkailuan gorde da ahalik eta produktu gehien hauspeatzeko, eta bertan mantendu da egun batez.

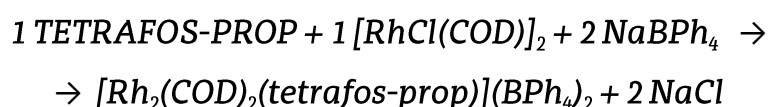
Tenperatura baxuetan egon bada ere oso produktu gutxi hauspeatu denez, lortutako olio iragazi da kanularen bidez. Olio hutspean lehortu ondoren hotzean gorde da. Banatutako ama-urak, aldiz, hutspean kontzentratu dira eta hauspeakin moduko bat agertu da ondoren berriro disolbatu dena. Azkenean disoluzioa lehorrera eraman da, kasu honetan ere olio horixka eta garden bat lortuz.

Esan bezala, olio horixka eta garden bat lortu da produktu bezala, % 68.10 etekinarekin. Ondorengo **14.Taulan** analisi elementalaren datuak biltzen dira:

14.Taula. (5) ligandoaren analisi elementalaren emaitzak.

	% C	% H	% N
Teorikoa	% 76.19	% 6.29	% 3.23
Esperimentalak	% 76.54	% 6.42	% 2.74

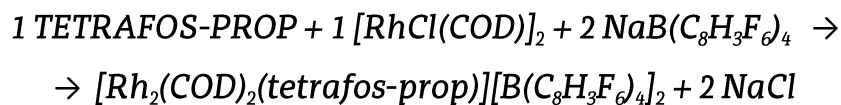
7.7. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})](\text{BPh}_4)_2$ (6a) SINTESIA



Tetrafos-prop ligandoaren 38 mg (0.0438 mmol) pisatu dira slenk garbi batean eta desoxigenatutako metanolaren 5 mL gehituz disolbatu da. Honi dimeroaren 21.6 mg (0.0438 mmol) gehitu zaizkio disoluzio garden eta laranja bat lortuz. Erreakzioa ordu batez uzten da disoluzioa erabat irabiatzen dagoen bitartean.

Erreakzio denbora pasatzeko 10 minutu falta direnean, disoluzioa bolumenaren erdira kontzentratu da, eta ondoren, sodio tetrafenilboratoaren 30 mg (0.0876 mmol) gehitu dira produktua hauspeatzeko; izan ere, konplexua kationikoa izatean, tetrafenilboratoarekin elkartzten da kargak konpentsatzeko. Gatza gehitutakoan hauspeakin hori bat osatu da. Kanularen bidez hauspeakina iragazi da, ama uretan sodio kloruroa disolbatuta dagoelako. Amaitzeko hauspeakina lehortu da. Produktuaren bukaerako etekina % 73.29 izan da.

7.8. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{tetrafos-prop})][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$ (6b) SINTESIA



Tetrafos-prop ligandoaren 57.3 mg (0.0661 mmol) eta dimeroaren 32.6 mg (0.0661 mmol) pisatu dira slenk garbi batean, eta desoxigenatutako diklorometanoarej 5 mL gehituz disolbatu da. Honi gehitu zaizkio disoluzio garden eta laranja bat lortuz. Erreakzioa 45 minutuz uzten da disoluzioa erabat irabiatzen dagoen bitartean. Erreakzio denbora pasatakoan Warf gatzaren 117.16 mg (0.1322 mmol) gehitu dira eta beste ordu erdiz utzi da erreakzionatzen.

Denbora pasatakoan disoluzioa iragazi egin da sortutako NaCl eliminatzeke eta ondoren bolumena kontzentratu da. Produktua hauspearazteko hexano desoxigenatua erabili da, produktu bezela olio marroi bat lortuz.

Iragazi eta lehortu egin da, azkenik solido marroxa bat lortuz. Bukaerako etekina % 52.98 izan da. Ondorengo **15.Taulan** mikroanalisiaren datuak ikusi daitezke balio teorikoekin alderatuta.

15.Taula. (6b) konplexuaren analisi elementalaren emaitzak.

	% C	% H	% N
Teorikoa x CH₂Cl₂	% 52.68	% 3.39	% 0.90
Esperimentala	% 50.57	% 3.32	% 1.25

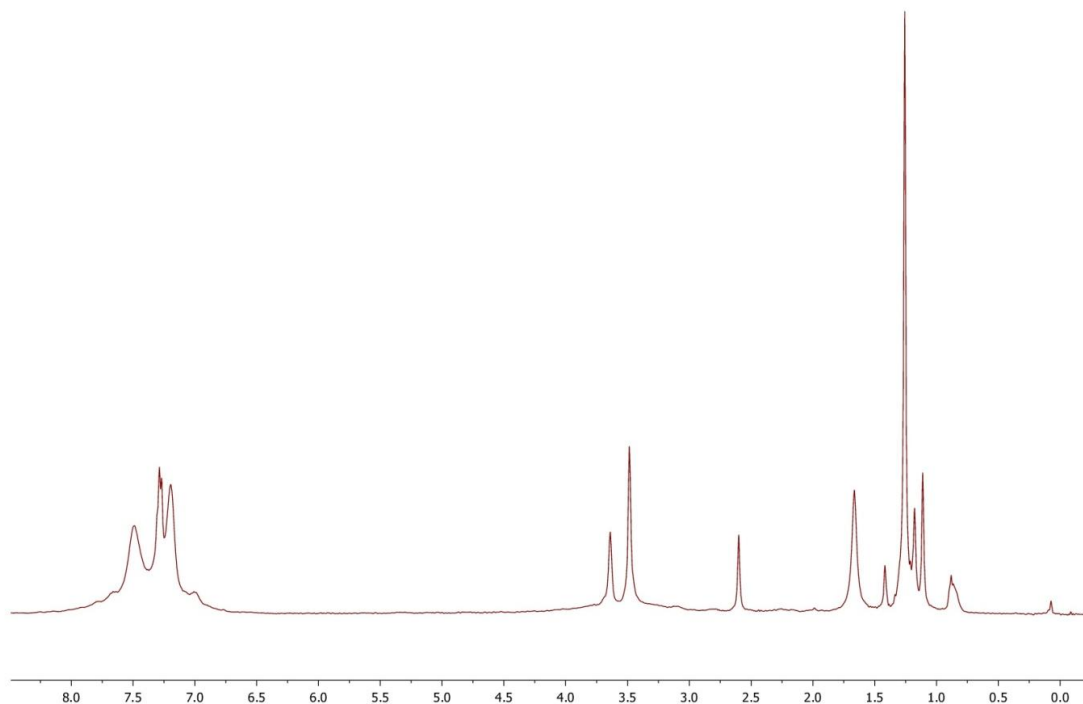
8. BIBLIOGRAFIA

- ¹ H. Coates and P.A.T. Hoye, *Br. Pat*, 842 593, **1960**.
- ² S. O. Grim, D. P. Shah and L. T. Matienzo, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19 2475
- ³ K. Kellner, A. Tzshach, Z. Nagy-Magos and L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 193, 307
- ⁴ G. Markl and Yu. Jin, *Tetrahedrom Lett.*, **1980**, 21, 1409
- ⁵ J. Navech and J. P. Majoral, *Phosphorus Sulfur, Relat. Elem.*, **1983**, 15, 51 and refs. there in.
- ⁶ G. Markl and Yu. Jin, *Tetrahedrom Lett.*, **1980**, 21, 3461
- ⁷ B. Cornils, W. A. Herrman (eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. A Comprehensive Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2000**.
- ⁸ A. Estrella, D. Alvarez, P. V. Crochet, *Inst Chem. Organom. Enrique Moles*, **2007**, 19, 22Z.
- ⁹ P. J. Brothers, *Prog. Inor. Chem.* **1981**, 28, 1.
- ¹⁰ Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134.
- ¹¹ G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan; *Phys. Today*, **2004**, 57, 39.
- ¹² A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret, G. Laurenczy; *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8735.
- ¹³ J. M. Yan, X. B. Zhang, H. Shioyama, Q. Xu, *Inor. Chem.*, **2009**, 48, 7389
- ¹⁴ Y. Li, L. Xie, J. Zheng, X. Li, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 8951.
- ¹⁵ M. Fetz, R. Gerber, O. Blacque, C. M. Frech, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4732
- ¹⁶ A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners; *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4023

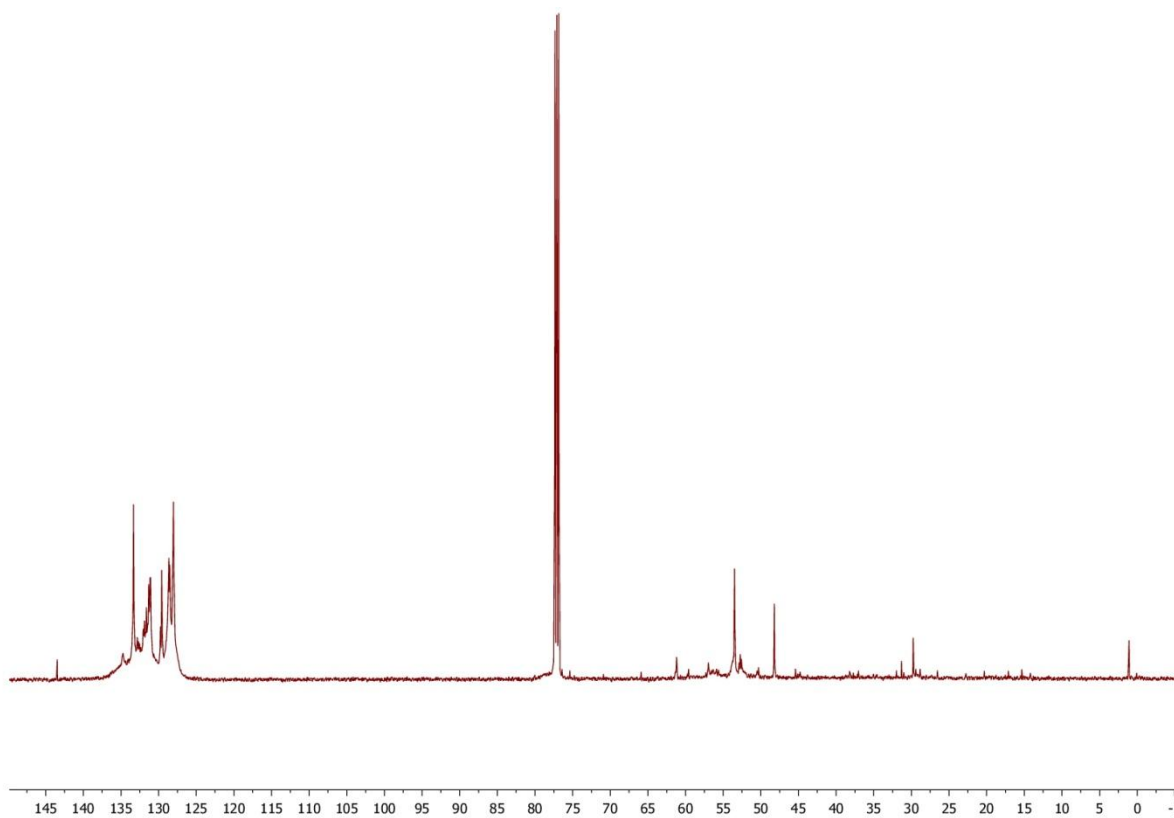
- ¹⁷ F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rössler, G. Leitner; *Thermochim. Acta*, **2002**, 391, 159-168
- ¹⁸ S. Frueh, R. Kellet, C. Mallery, T. Molter, W. S. Willis, C. King'ondou, S. L. Suib; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 783-792
- ¹⁹ T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 8116.
- ²⁰ M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12048-12049.
- ²¹ N. Balquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14034-14035.
- ²² I. Zumeta; *Metala- β -dicetonas. Reactividad y actividad catalitica en liberación de hidrógeno*, EHU/UPV, **2015**, 41-45
- ²³ M. A. Garralda, R. Hernández. L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres; *Organometallics* **2003**, 22, 3600-3603
- ²⁴ M. Shumann, H. Hemling, V. Ravindar, Y. Badried, J. Blum; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 469, 213
- ²⁵ M. Zarandona; *Reactividad de o-(difenilfosfino)benzaldehido frente a complejos de rodio conteniendo ligandos n-dadores*, EHU/UPV, **2006**, 10-12
- ²⁶ J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff; *Inor. Synth.*, **5**, **1974**, 18
- ²⁷ J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, D. A. Wroblewski; *Inorg. Synth.*, **21** (1982) 175
- ²⁸ M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zarandona; *Organometallics* **2007**, 26, 1031-1038
- ²⁹ R. D. W. Kemmitt and col.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1993**, 2563-25688
- ³⁰ W. E. Buschman, J. S. Miller, K. Bowmn James, C. N. Miller; *Inor. Synth*, **2002**, 33, 83

9. ERANSKINAK

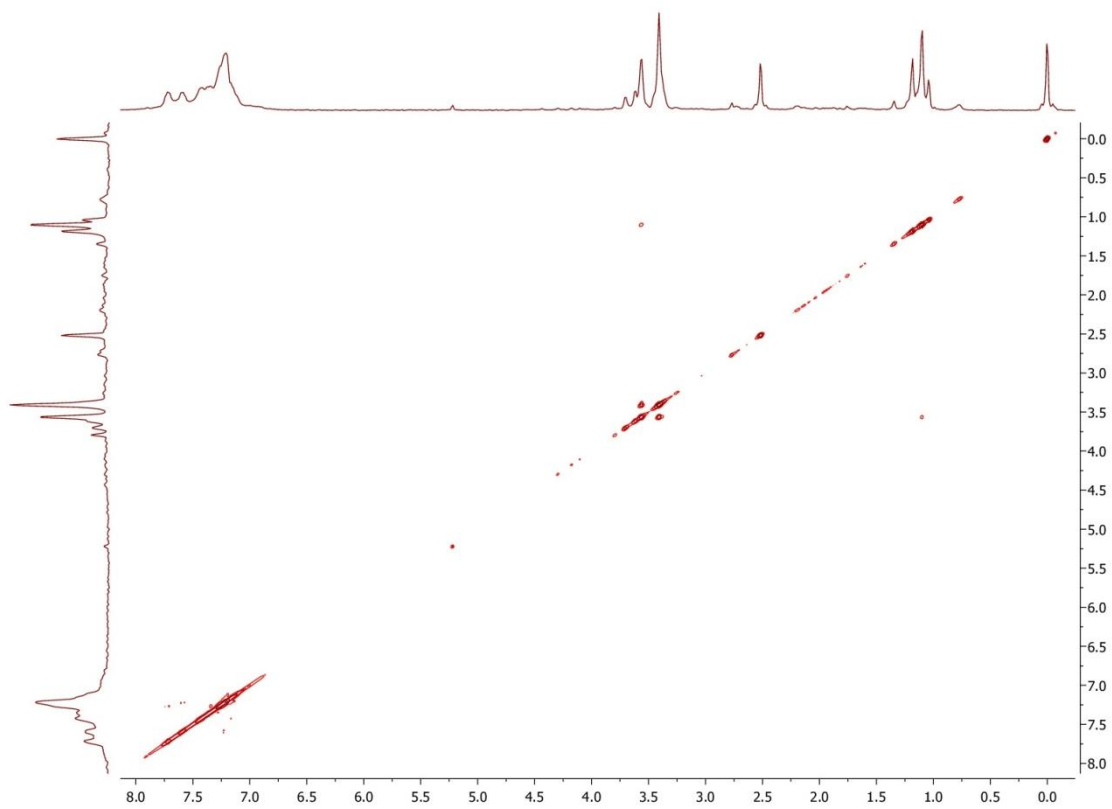
9.1. 1.Eranskina: EMN espektroak



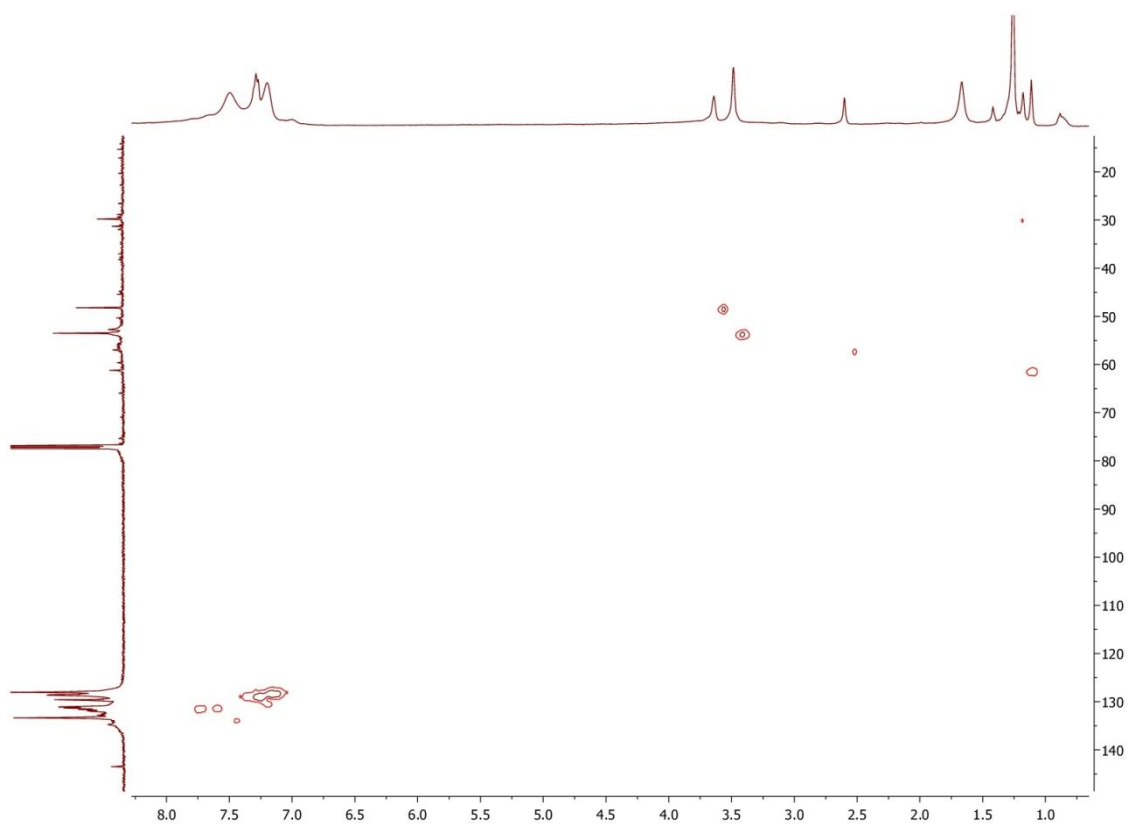
1. Espektroa. (2) konplexuaren ^1H -EMN espektroa.



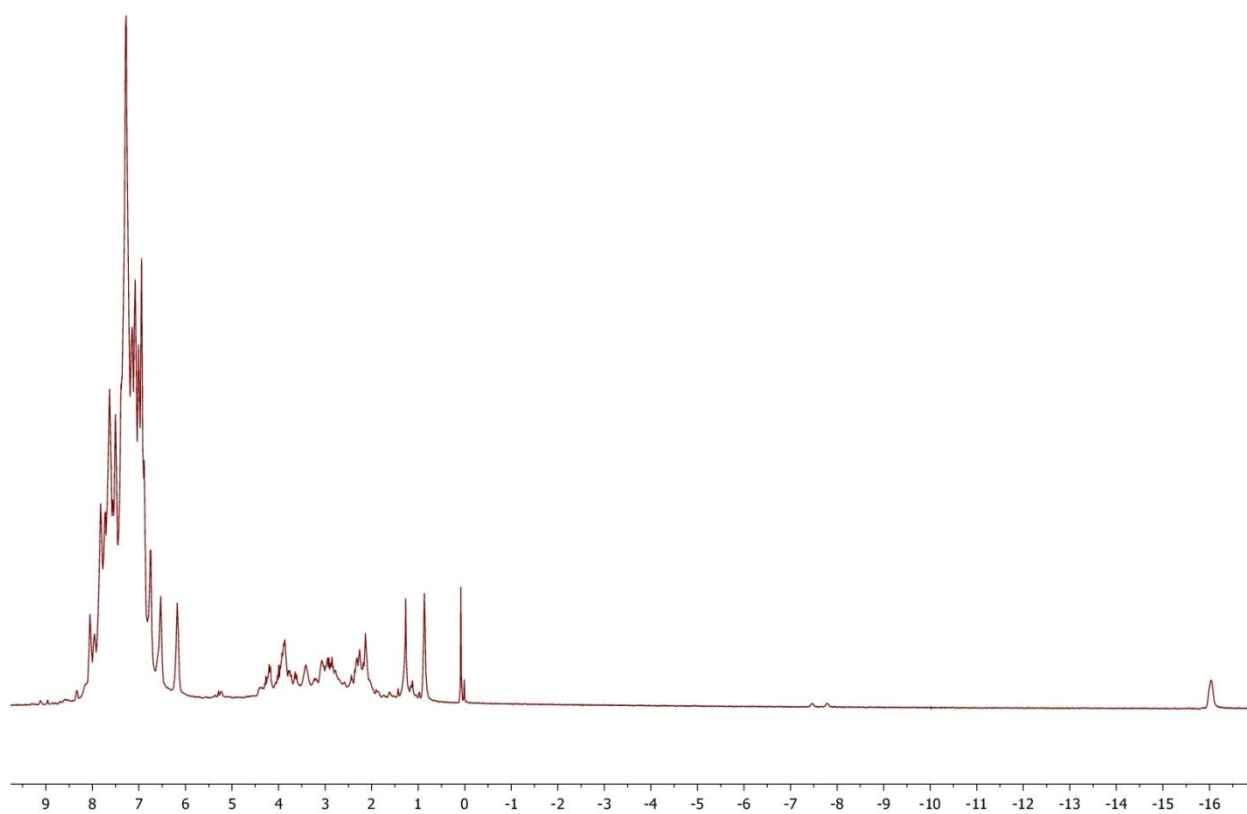
2. Espektroa. (2) konplexuaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.



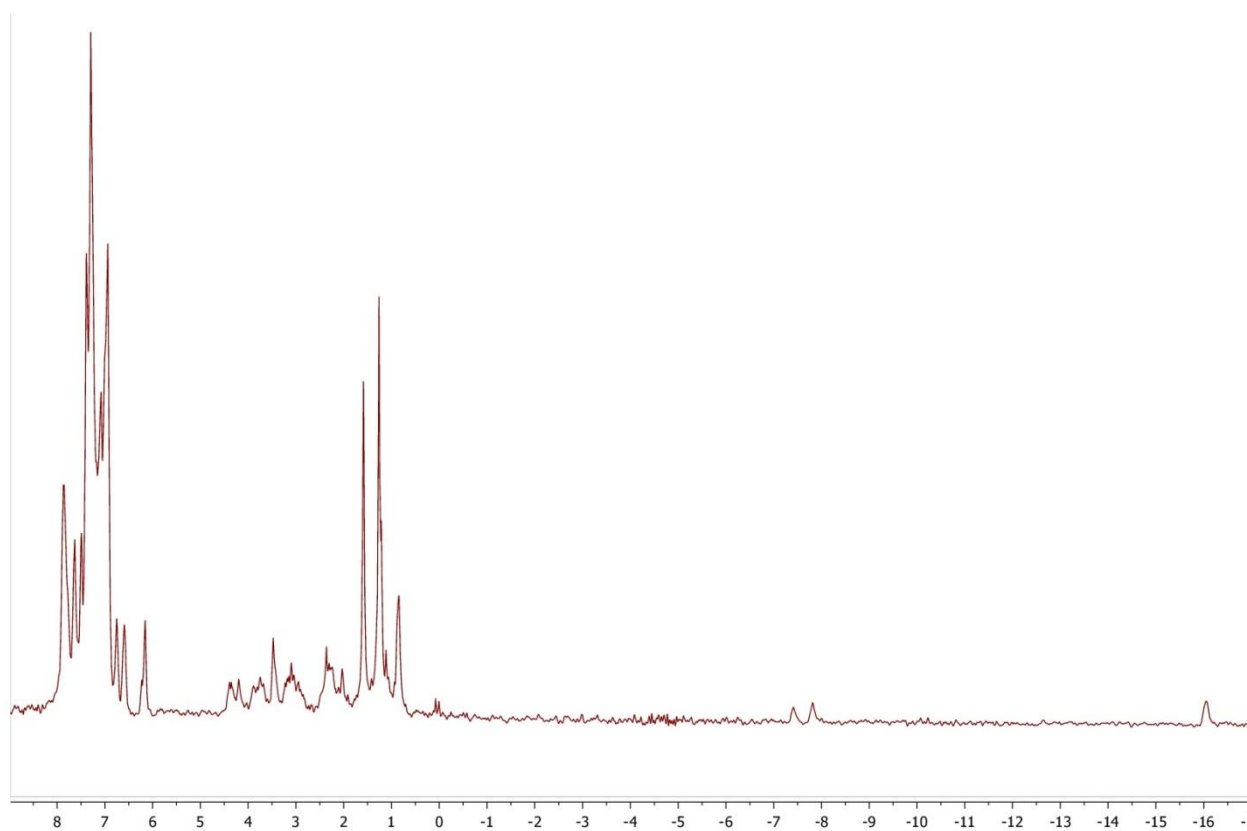
3. Espektroa. (2) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.



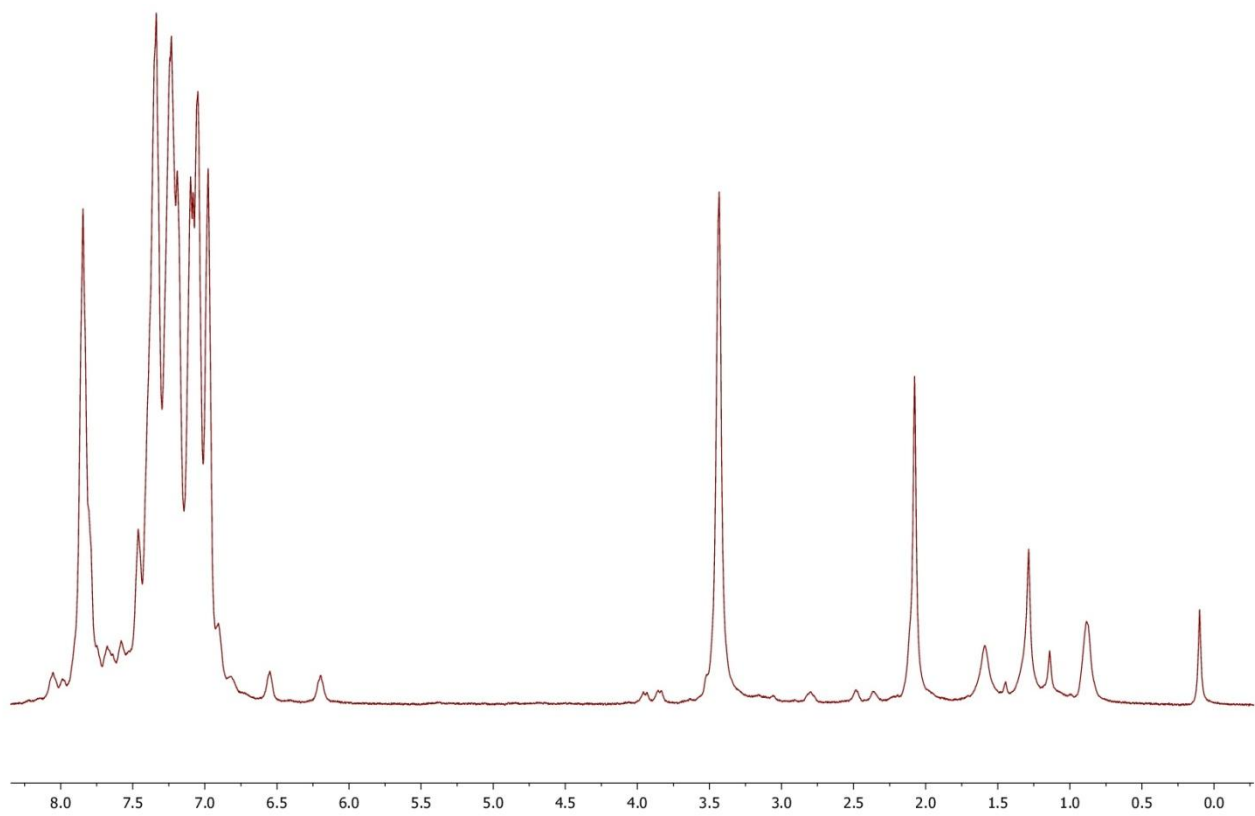
4. Espektroa. (2) konplexuaren $^2\text{D-HSQC}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H})$ -EMN espektroa.



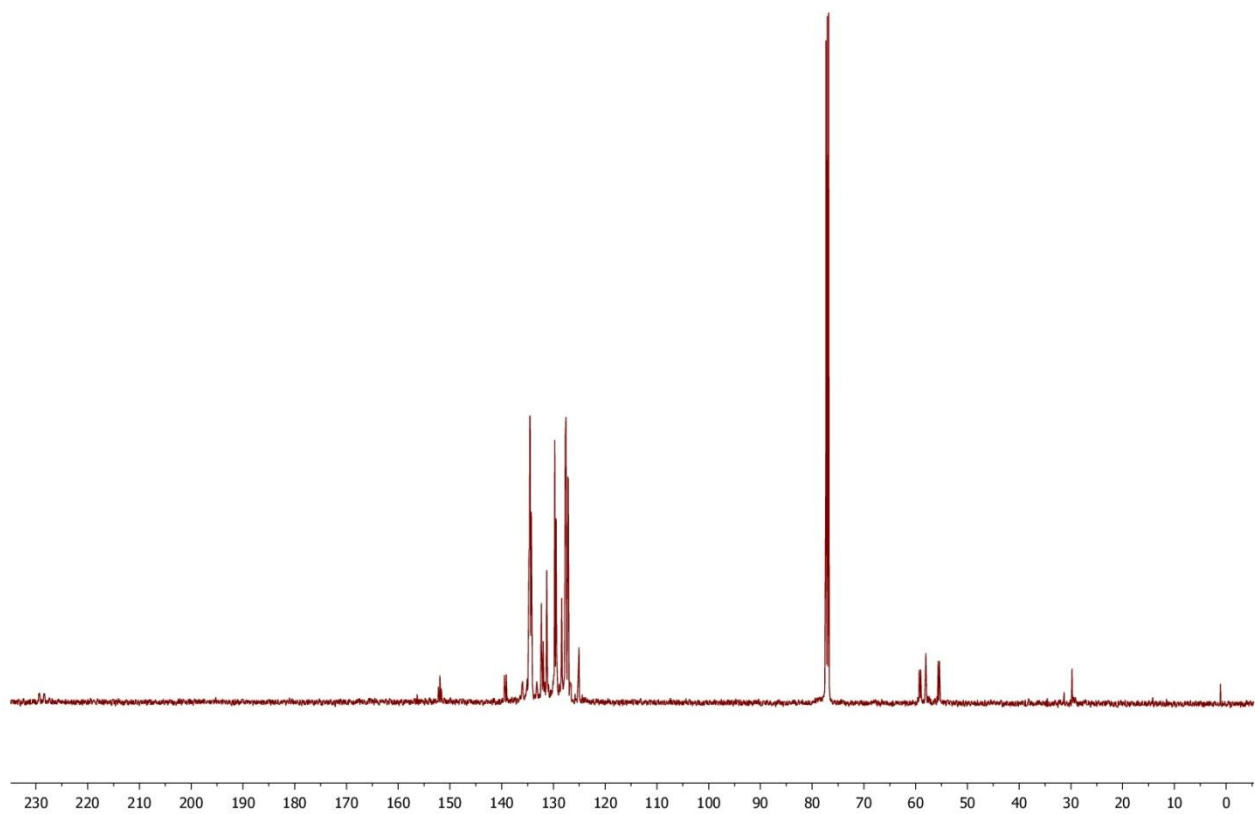
5. Espektroa. (3b) konplexuaren ¹H-EMN espektroa.



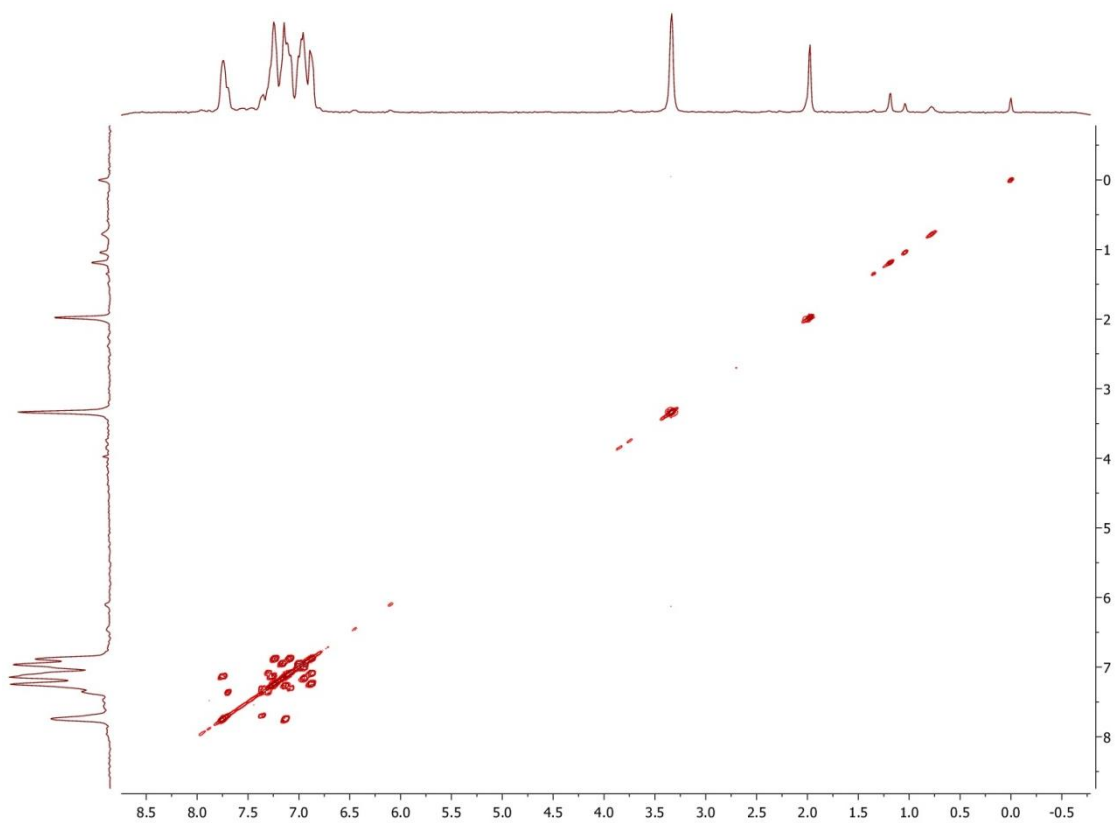
6. Espektroa. (3a) konplexuaren ¹H-EMN espektroa.



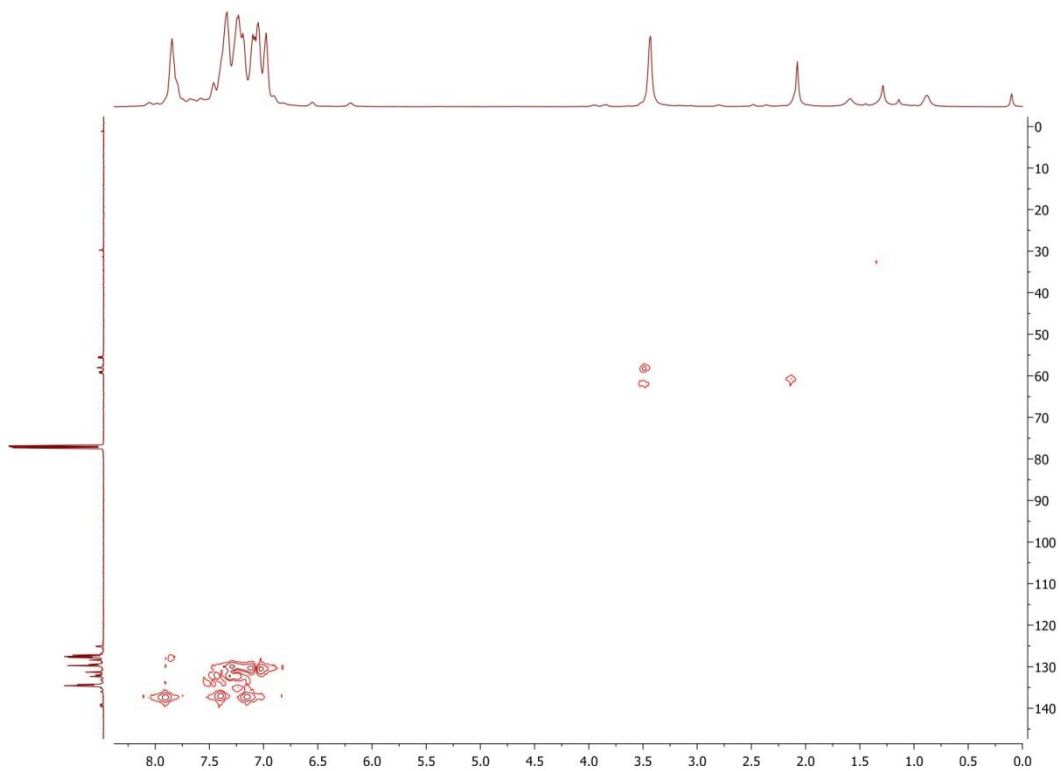
7. Espektroa. (4) konplexuaren ^1H -EMN espektroa.



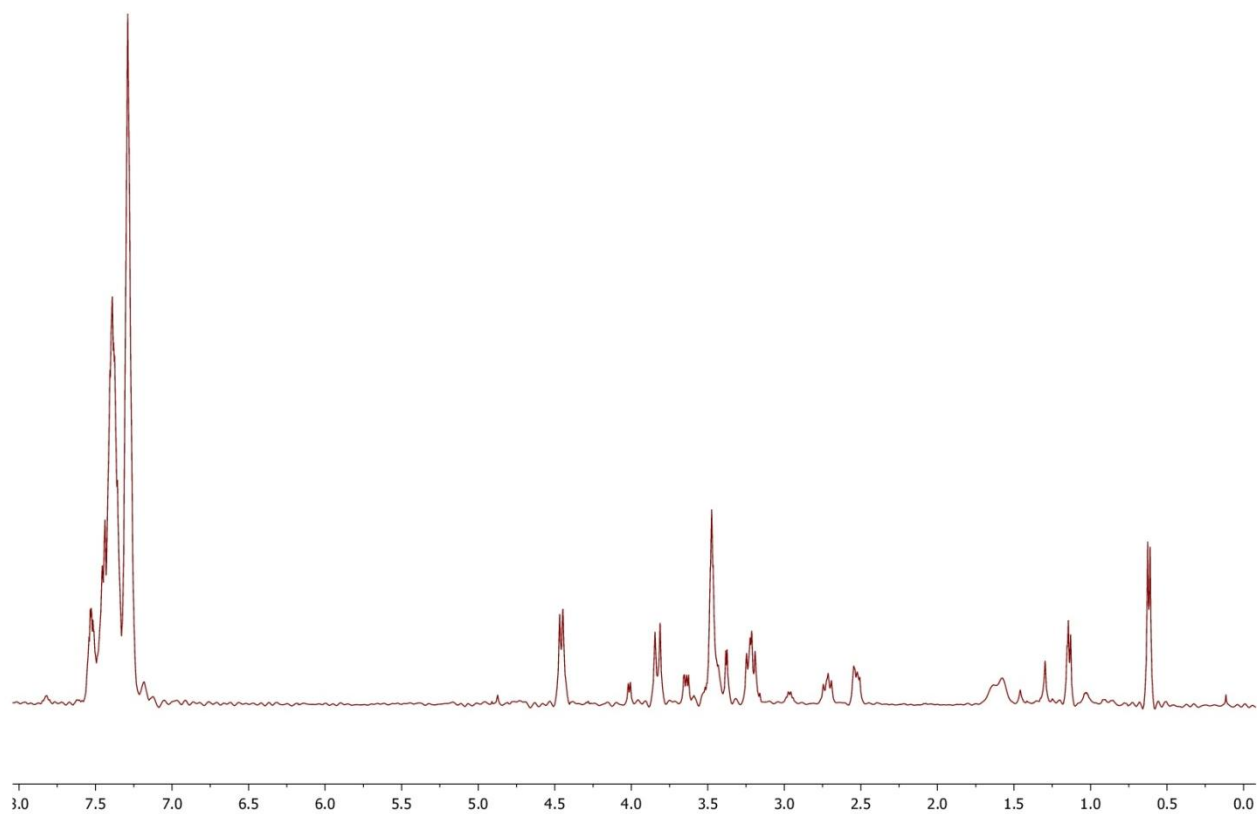
8. Espektroa. (4) konplexuaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.



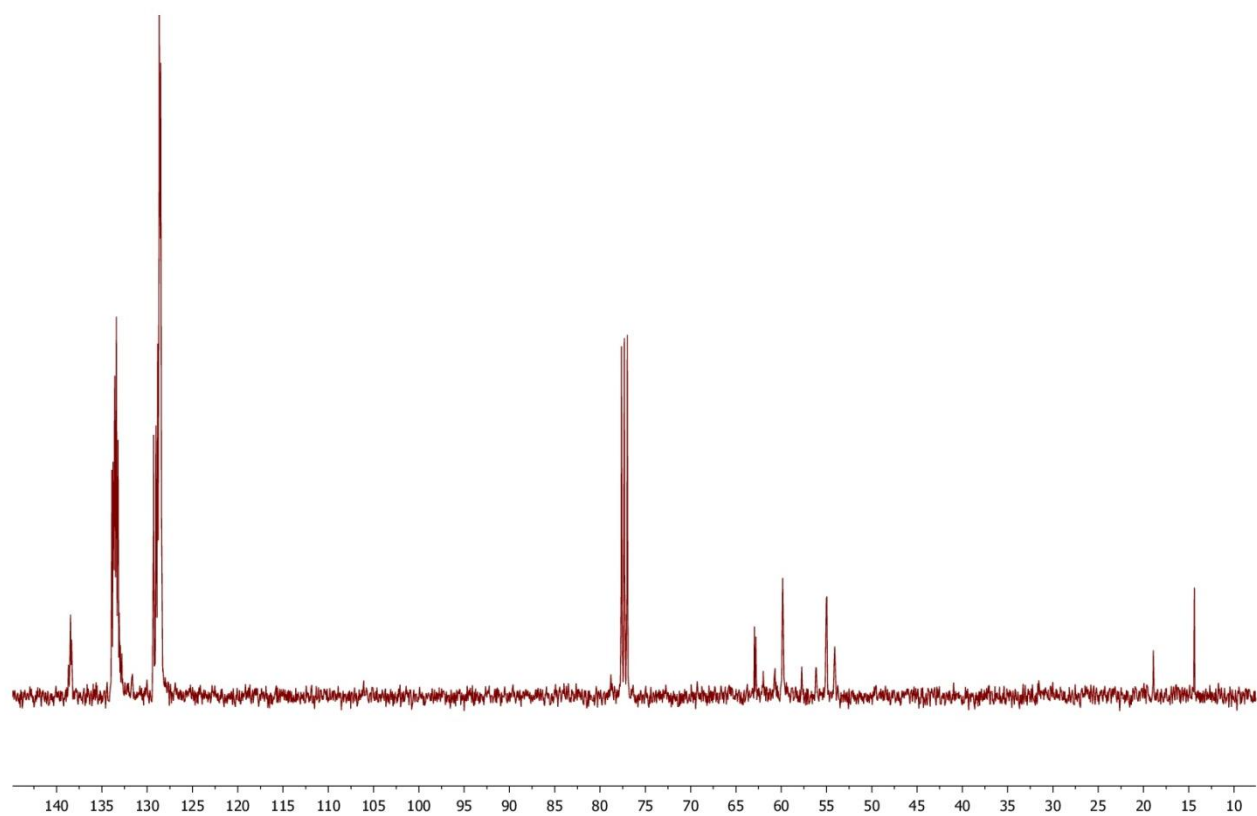
9. Espektroa. (4) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.



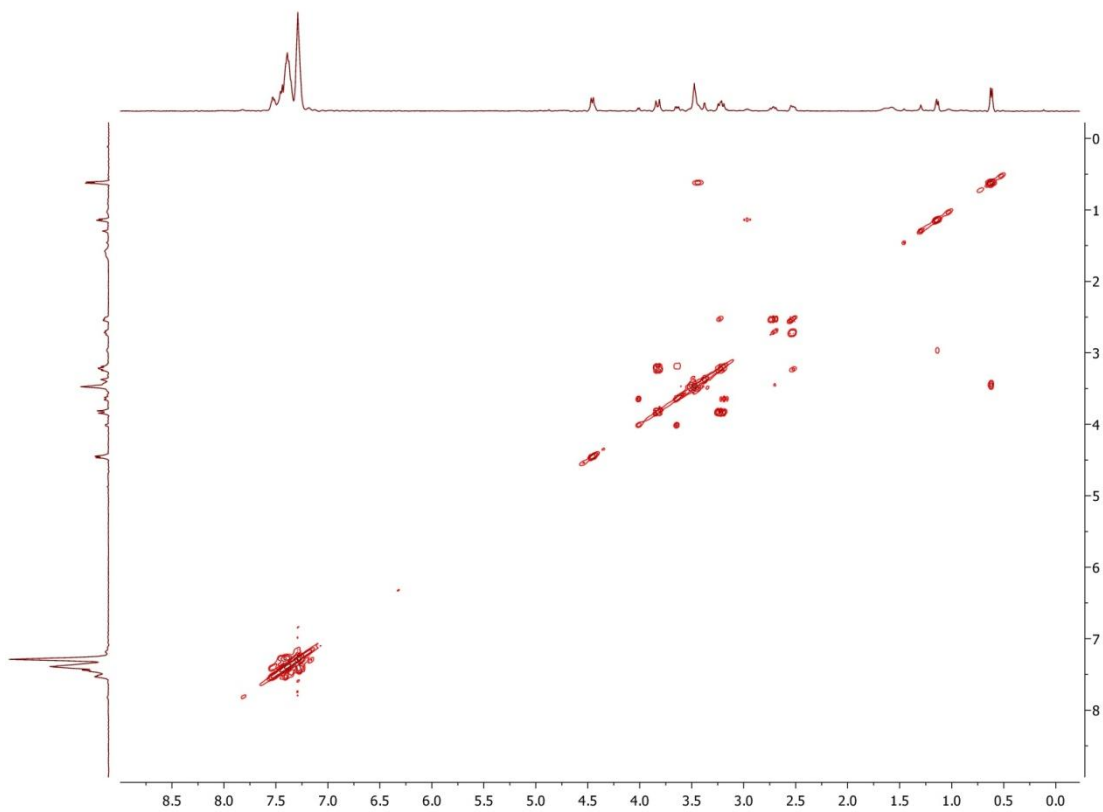
10. Espektroa. (4) konplexuaren $^2\text{D-HSQC}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H})$ -EMN espektroa.



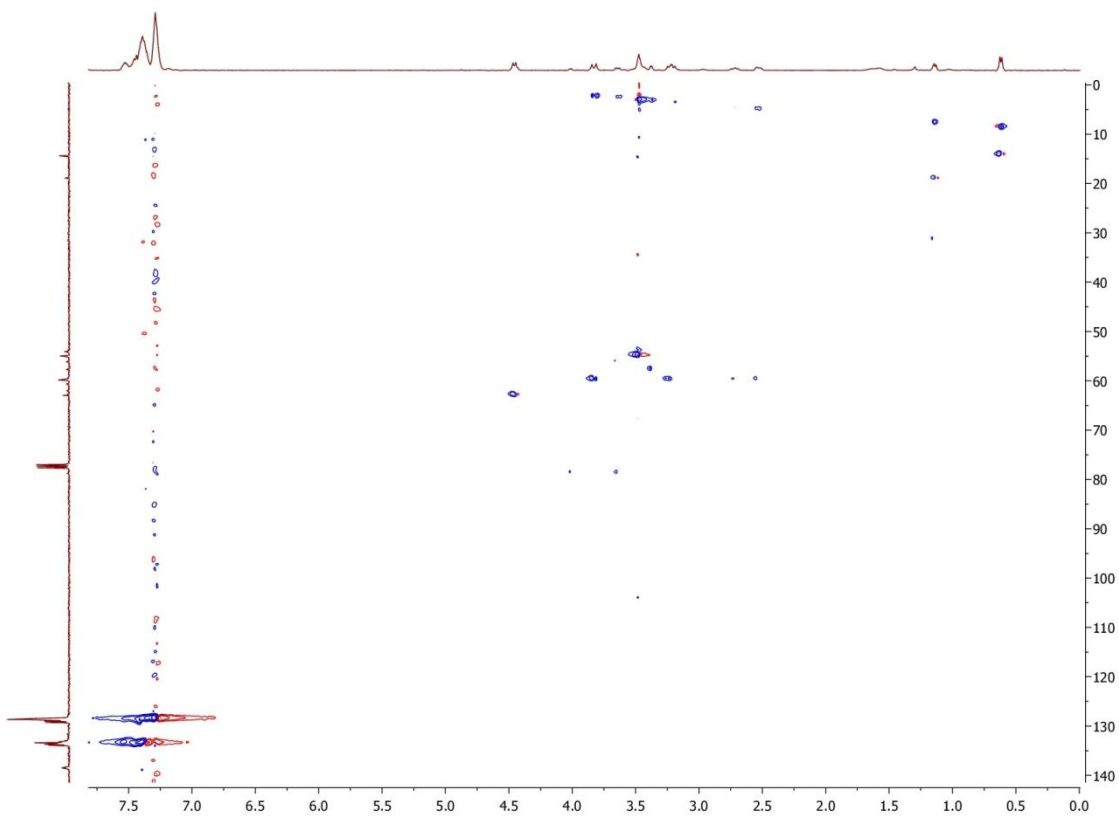
11. Espektroa. (5) ligandoaren ¹H-EMN espektroa.



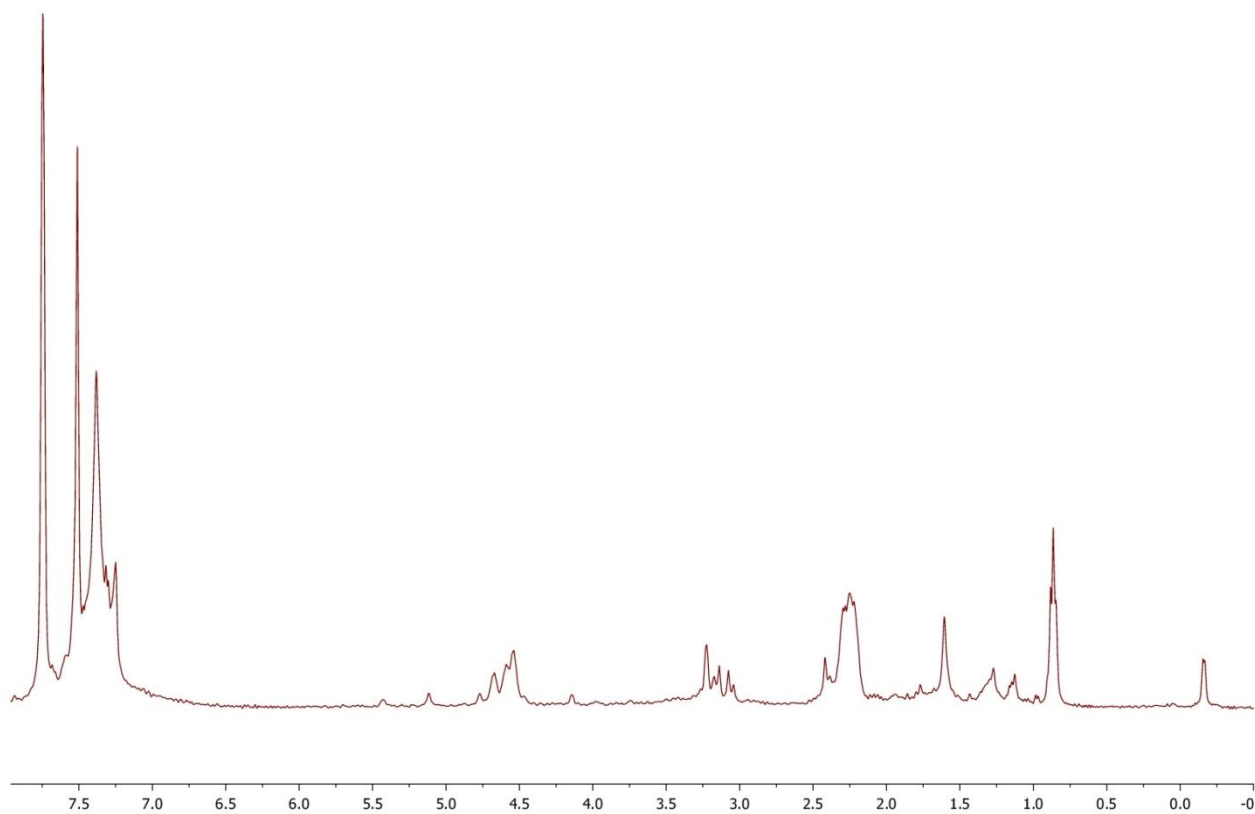
12. Espektroa. (5) ligandoaren ¹³C{¹H}-EMN espektroa.



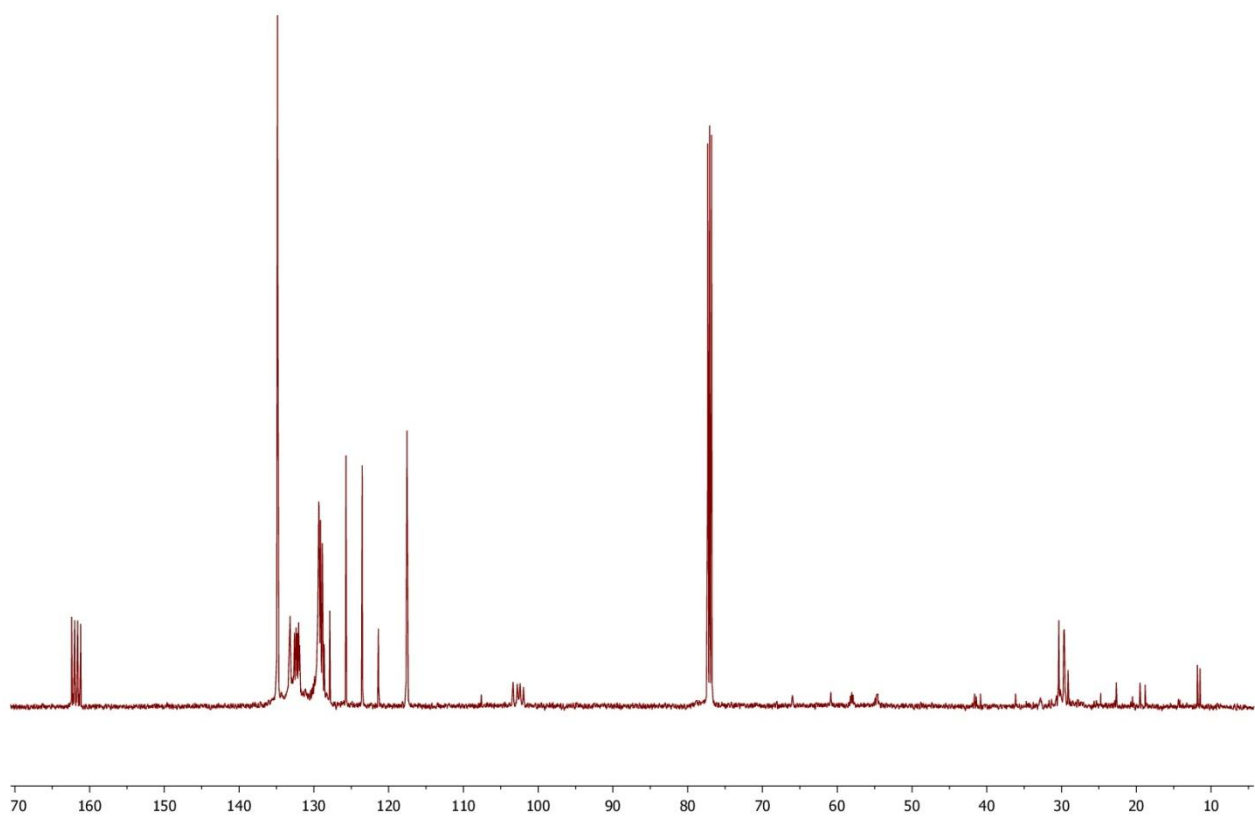
13. Espektroa. (5) ligandoaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.



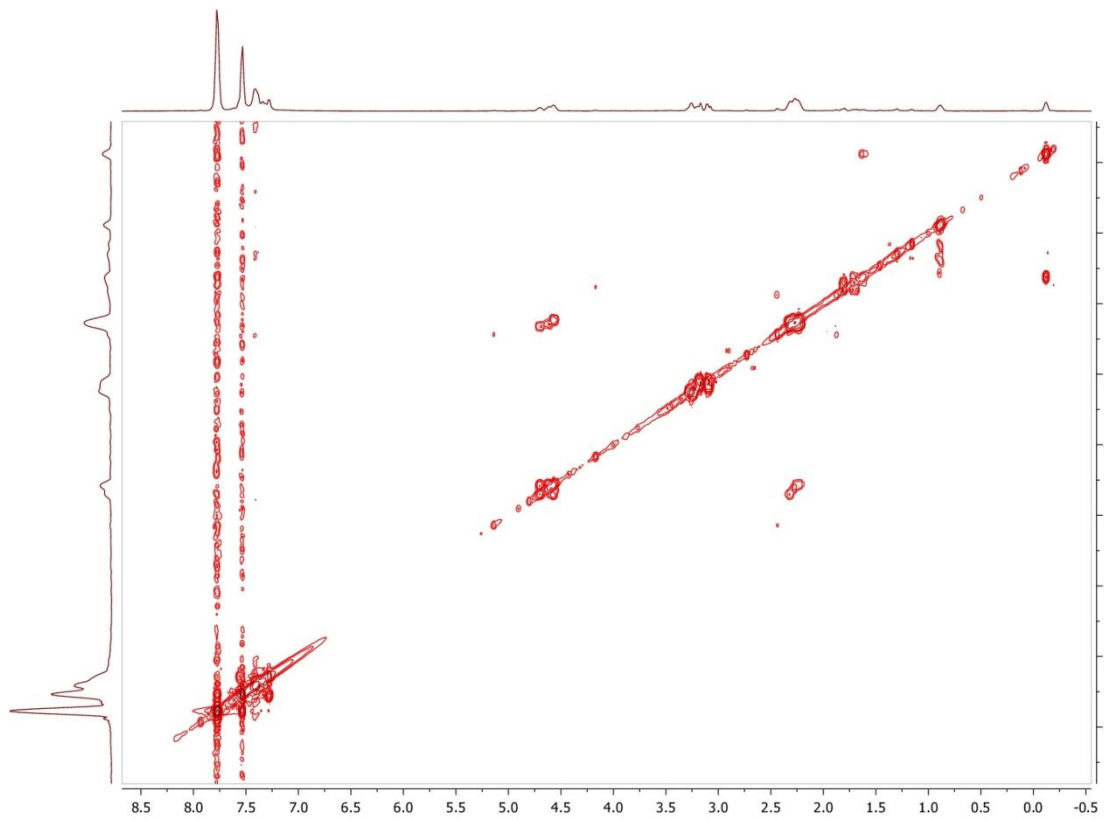
14. Espektroa. (5) ligandoaren $^2\text{D-HSQC}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H})$ -EMN espektroa.



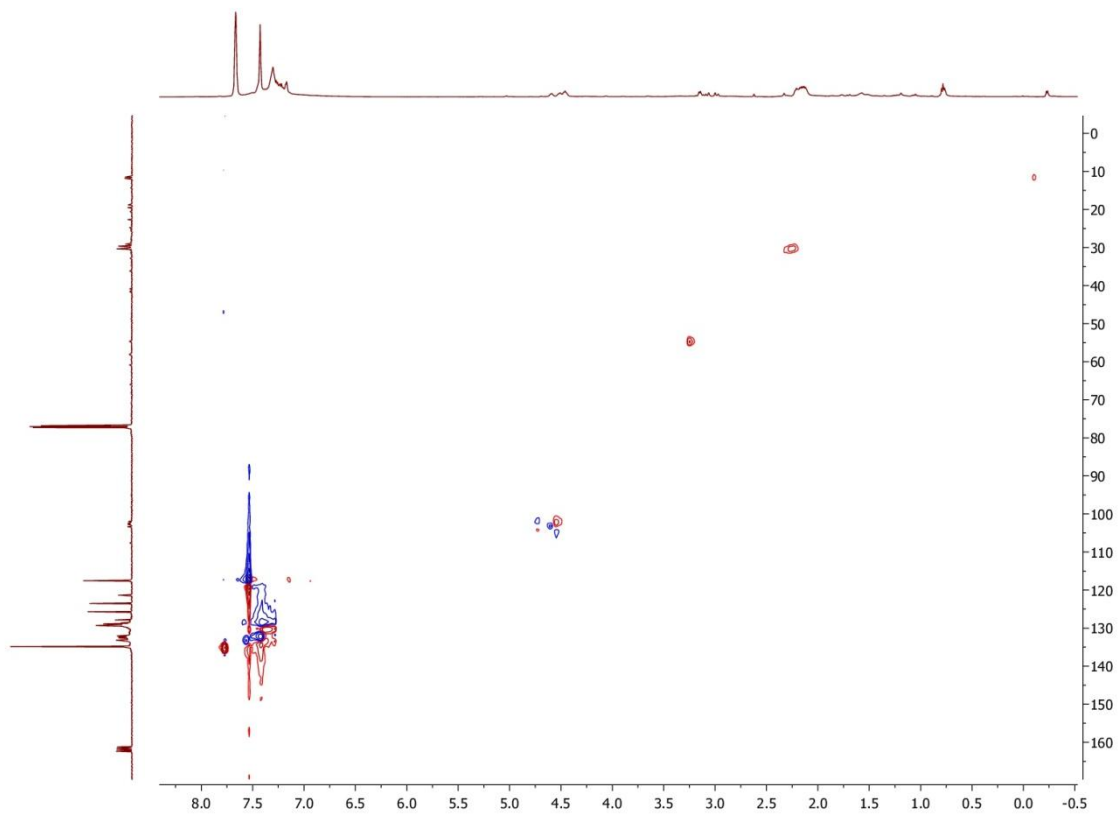
15. Espektroa. (6b) konplexuaren ^1H -EMN espektroa.



. 16. Espektroa. (6b) konplexuaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -EMN espektroa.

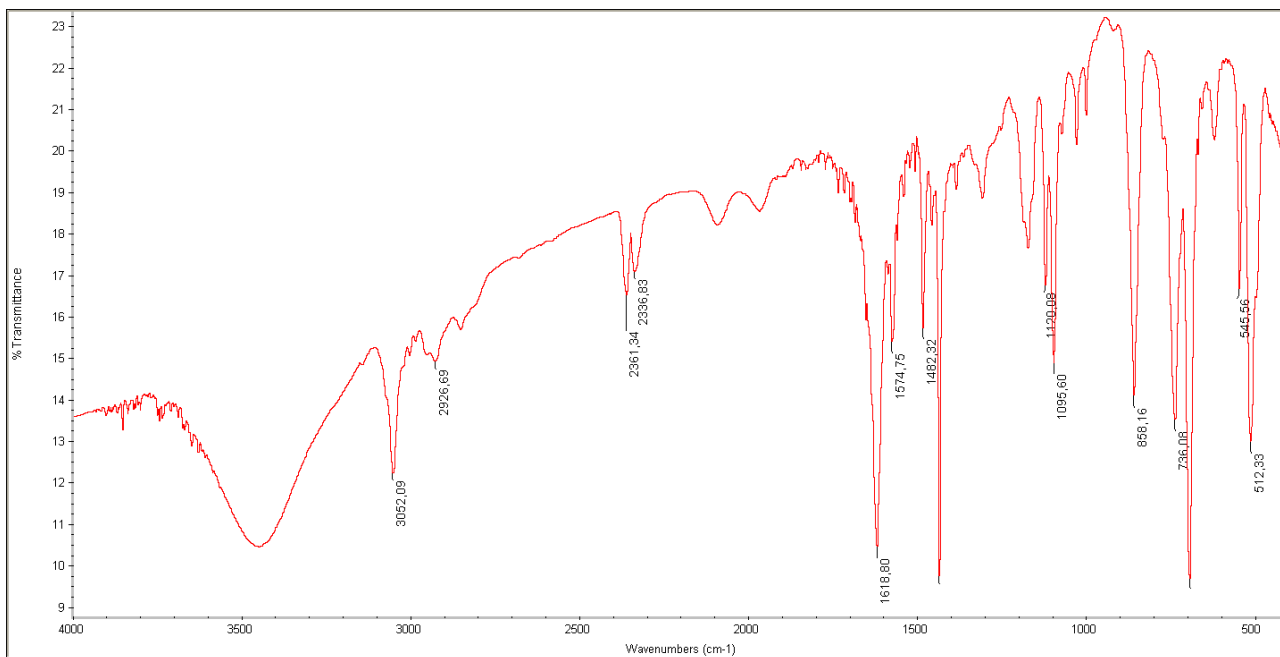


17. Espektroa. (6b) konplexuaren $^2\text{D-COSY}\{^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\}$ -EMN espektroa

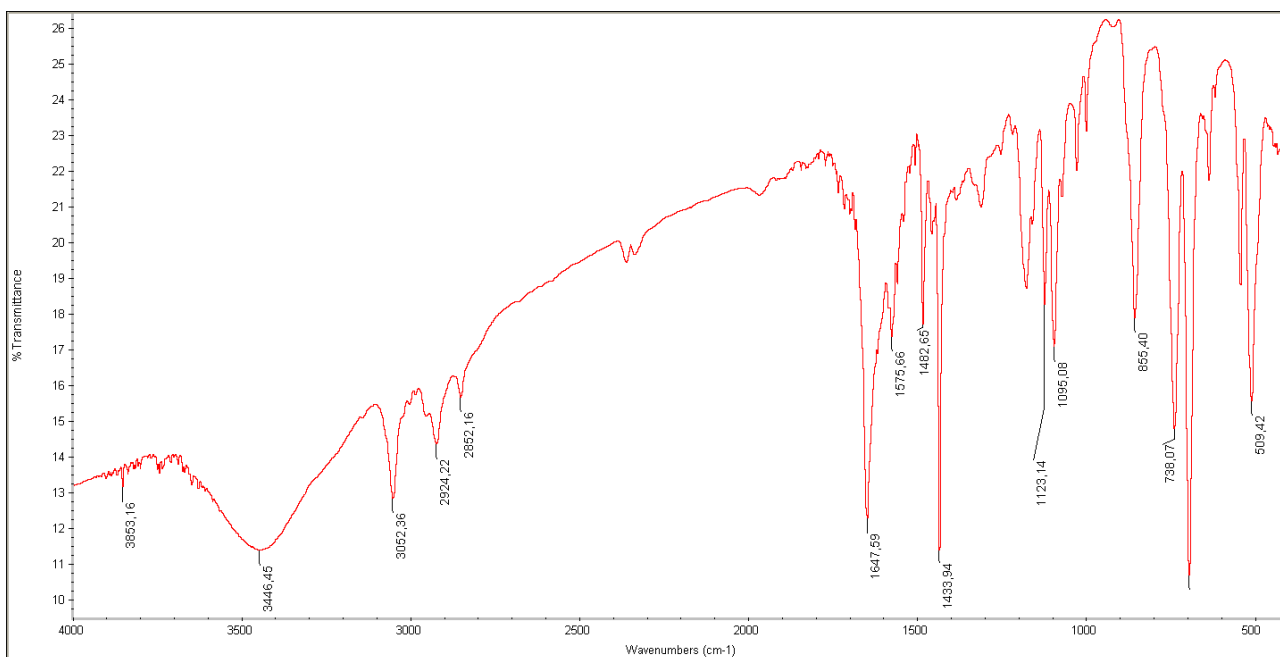


18. Espektroa. (6b) konplexuaren $^2\text{D-HSQC}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H})$ -EMN espektroa

9.2. 2.Eranskina: Infragorri espektroak



19. Espektroa. (3b) konplexuaren infragorri espektroa.



20. Espektroa. (4) konplexuaren infragorri espektroa.