



Universitat de Girona

**NOUS COMPLEXOS MONO- I DINUCLEARS
DE RUTENI AMB LLIGANDS POLIPIRIDÍLICS I
DE TIPUS FOSFINA. SÍNTESI,
CARACTERITZACIÓ I APLICACIONS
CATALÍTIQUES**

Joaquim MOLA MARÍN

**ISBN: 978-84-691-5681-0
Dipòsit legal: GI-I 13-2008**



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

Tesi Doctoral

NOUS COMPLEXOS MONO- I DINUCLEARS DE RUTENI AMB
LLIGANDS POLIPIRIDÍLICS I DE TIPUS FOSFINA. SÍNTESI,
CARACTERITZACIÓ I APLICACIONS CATALÍTIQUES

Memòria presentada per

Joaquim Mola i Marín

Per optar al grau de

Doctor en Ciències Químiques

Girona, 2008



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

Els sotasignants **Antoni Llobet Dalmases**, Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona i Group Leader a l'Institut Català d'Investigació Química, i **Marisa Romero García**, Professora Titular del Departament de Química de la Universitat de Girona, respectivament.

CERTIFIQUEN, que la memòria que porta per títol "*Nous complexos mono i dinuclears de ruteni amb lligands polipirídilics i de tipus fosfina. Síntesi, caracterització i aplicacions catalítiques*" recull el treball realitzat, sota la seva direcció, per en **Joaquim Mola i Marín**, Llicenciat en Química, i que constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral per aspirar al grau de Doctor en Ciències, especialitat Química.

I perquè així consti, signen el present certificat el dia 3 de març de 2008.

Prof. Antoni Llobet Dalmases

Dra. Marisa Romero García

Agraïments

Ha arribat el moment d'escriure aquesta pàgina i la veritat és que no sé pas què caram dir. De fet, aquest és l'apartat de la tesi doctoral que considero més emotiu, no només perquè representa el final d'un seguit de dies davant de l'ordinador, i el mal d'esquena que això comporta, sinó també perquè em dóna l'oportunitat de donar les gràcies a totes aquelles persones que m'han donat suport durant aquests quatre anys.

Començaré per donar les gràcies als meus directors de tesi, l'Antoni Llobet i la Marisa Romero. A en Toni li vull donar les gràcies per la confiança i l'ajuda que he rebut d'ell i sobretot per la motivació que dia a dia ens transmet i que ens permet seguir endavant. A la Marisa li vull agrair els ànims, el seu ben humor, els seus consells i sobretot la confiança que ha dipositat en mi al llarg d'aquests quatre anys... La veritat és que se'm fa molt difícil expressar amb tan sols unes frases tot el suport que he rebut d'ella. Moltes gràcies Marisa!

Continuaré donant les gràcies a una altre persona que també ha representat molt per a mi. En aquest punt Montse, et toca el rebre! Moltes gràcies pel suport, pels ànims, pels sopars, per les correccions, per la inacabable paciència, per la teva amabilitat, i sobretot, pels incontables consells que m'has donat al llarg d'aquests quatre anys i que, sense cap mena de dubte, m'han ajudat i molt a poder completar aquest treball. Moltes gràcies Montse!

També vull dedicar un agraïment molt especial als companys i excompanys del laboratori 203 (la Isabel S., en Jordi R., en Mohamed, en Raül, en Xavi S. i la Cristina) amb qui he compartit el dia a dia al laboratori, llargues i molt enriquidores xerrades al despatx sobre qualsevol tema i, perquè no dir-ho, molts cafès al bar d'en Paco. Només dir-vos que ha estat un plaer tenir-vos al costat i que us trobaré moltíssim a faltar. Faig extensiu també el meu agraïment als companys i excompanys del laboratori 201 (l'Anna C., l'Isac, l'Àlícia, la Laura, l'Arnau i a l'Ester), amb qui he compartit el dia a dia al despatx, alguns dinars al bar d'en Paco, i dels quals he rebut moltes ajudes, especialment de l'Anna C. Moltes gràcies a tots!

A la resta de companys inorgànics, Pep, Alfons, Vero, M^a Ángeles, Xavi R., Miquel C.,... a tots els orgànics, l'Ivan, l'Anna D., l'Anna A., la Judith, l'Anna Plà, l'Anna Torrent, en Rafel, la Vanesa,... als treballs experimentals David M., David P., Olga F., Santi S., Anna R., Naiara S.,... a tots vosaltres, gràcies per transmetre la vostra alegria a la resta del grup i desitjar-vos el millor de cara al futur.

Sempre guardaré un bon record del professor Reginaldo Rocha. Gràcies per acceptar-me a LANL i pels múltiples sopars amb la teva família. També vull recordar-me dels companys i companyes de laboratori, especialment d'en Hershel Jude, ja que van fer més suportables, sobretot al principi, els tres mesos d'estada lluny dels meus.

La determinació dels productes obtinguts ha estat possible gràcies a diferents serveis d'anàlisi. No vull oblidar-me d'agrair la seva ajuda i eficiència als responsables dels mateixos i a la Lluïsa Matas i al Dr. Teodor Parella pels espectres de RMN; a en Jordi Benet-Buchholz i a en Xavi Fontrodona per la resolució de les estructures de raig X i a l'Anna Costa pels AE.

Un agraïment molt especial a la meva família, especialment als meus pares els quals han fet tots els possibles per tal de que els seus fills poguessin estudiar allò que més els hi agradava, al meu germà i als meus avis. No vull oblidar-me dels amics i amigues de la carrera i a tots aquells els quals no he citat en aquest escrit i que també formen part de la meva vida!

I ja per acabar voldria fer un agraïment especial a la Gemma Vilajuana Deumal. Moltes gràcies Gemma pels teus mails, pels partits de tennis, per les farres, pels sopars íntims, per la pujada a Núria, pels dies que hem passat a la Vall d'Aran, a Londres, a París i sobretot, pels moments que ens queden per compartir i pels que ja hem compartit!

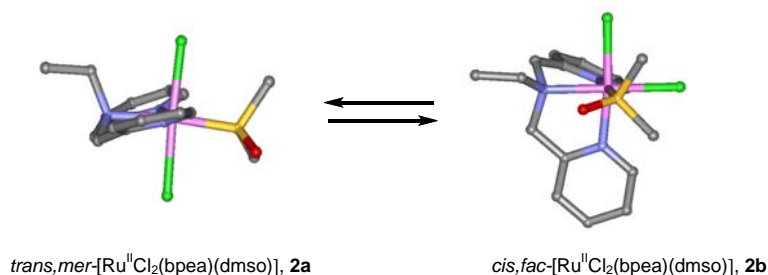
De tot cor, moltes gràcies a tots.

RESUMS GRÀFICS

CAPÍTOL I. Introducció general (pàg. 1 – 31)

CAPÍTOL II. Objectius generals i organització de la memòria (pàg. 33 – 38)

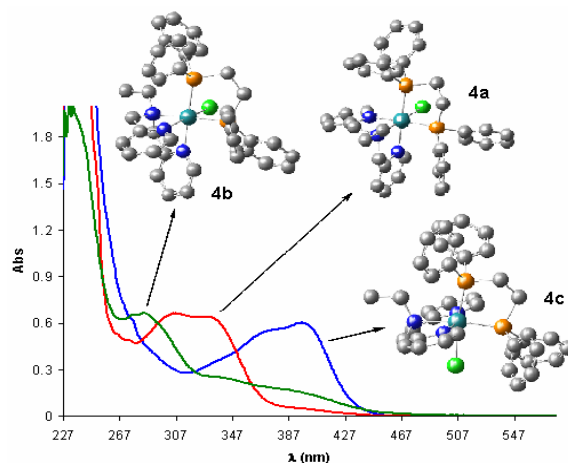
CAPÍTOL III. Estudis mecanístics d'una nova família de complexos de Ru(II) contenint lligands Cl i dmsO (pàg. 39 – 82)



En aquest capítol s'han sintetitzat i caracteritzat completament dos isòmers geomètrics del complex [Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2**, així com també el complex [Ru^{II}Cl(bpea)(dmsO)₂]Cl, **3**. Els estudis cinètics que s'han realitzat amb aquests complexos han proporcionat informació sobre el procés de conversió del complex **2a** al complex **3** i també sobre el mecanisme d'isomerització de **2a** a **2b**, que té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu. Els càlculs DFT també estan d'acord amb aquests resultats experimentals, confirmant que el procés d'isomerització entre aquests dos complexos té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu.

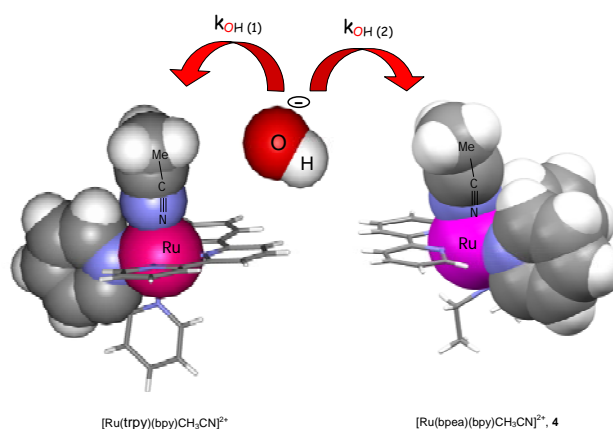
CAPÍTOL IV. Síntesi de nous complexos de Ru contenint el lligand N-tridentat 'bpea' i

ligands de tipus fosfina: Conseqüències de la geometria meridional vs facial (pàg. 83 – 125)



En aquest apartat s'han sintetitzat i caracteritzat completament tres isòmers geomètrics del complex [Ru^{II}Cl(bpea)(dppe)]BF₄, **4**, així com també el complex [Ru^{II}Cl₂(bpea)(PPh₃)], **3**. Els càlculs TD-DFT realitzats amb els complexos **4a-c**, ens han permès conèixer els orbitals moleculars involucrats en les transicions MLTC que presenten aquestes espècies. També s'ha avaluat la capacitat catalítica d'aquests complexos en la reacció de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics, observant una clara influència de la geometria (facial, meridional) del lligand tridentat bpea, en les propietats catalítiques d'aquest complexos.

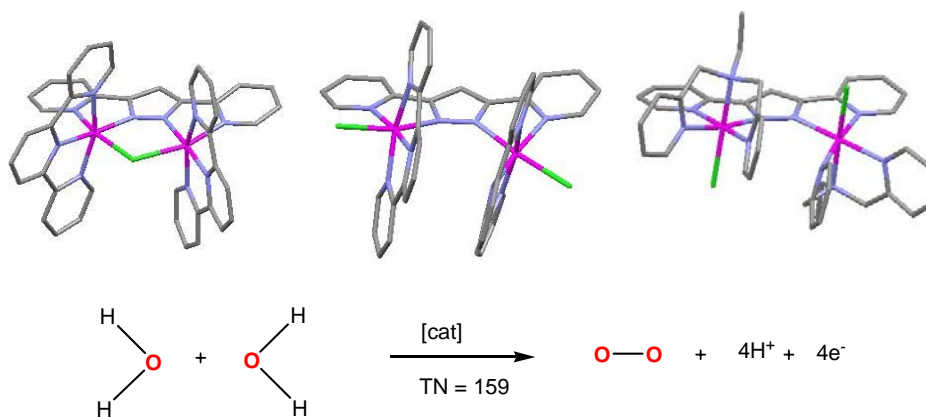
CAPÍTOL V. Estudi cinètic de la hidròlisi d'acetonitril mitjançant la utilització de nous complexos polipiridílics de Ru^{II}-N≡C-Me (pàg. 127 – 165)



En aquest capítol s'han sintetitzat i caracteritzat completament dos nous complexos de ruteni contenint el CH_3CN , $[Ru(bpea)(bpy)CH_3CN]^{2+}$, **4**, $[Ru(bpea)(dppe)CH_3CN]^{2+}$, **5**, així com també l'intermedi sintètic $[Ru(NO_3)(bpea)(dppe)]^+$, **6**. Els estudis d'hidròlisi del lligand CH_3CN amb els complexos **4** i **5**, mostren unes constants d'hidròlisi (K_{OH}) alguns ordres de magnitud superiors a la constant determinada per a la hidròlisi del lligand CH_3CN lliure. La comparació de les constants d'hidròlisi d'aquests complexos, amb les constants de diversos complexos de Ru similars descrits a la literatura, també ha permès determinar que tant els factors electrònics com els estèrics, tenen un efecte en la velocitat de reacció de la hidròlisi de l'acetonitril.

CAPÍTOL VI. Síntesi i caracterització de nous dímers de Ru amb el lligand dinucleant

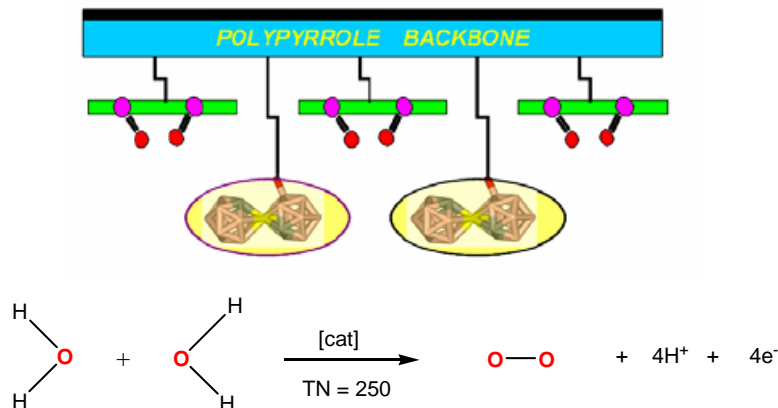
Hbpp. Aplicacions en la catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular (pàg. 167 – 232)



En aquest capítol s'ha sintetitzat i caracteritzat completament una nova família de complexos de Ru contenint el lligand dinucleant Hbpp i els lligands N-tridentats trpy, trpy' i bpea. L'estudi i la posterior comparació de les propietats catalítiques d'aquesta nova família de complexos amb les propietats del complex $in, in-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, ha permès determinar que la orientació propera dels dos lligands H_2O , és un factor clau en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies.

CAPÍTOL VII. Síntesi i caracterització de nous complexos dinuclears de Ru ancorats a suports sòlids conductors capaços de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular

(pàg. 233 – 286)



En aquest capítol s'han preparat nous materials polimèrics de l'aquocomplex $in, in-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, mitjançant la introducció d'un grup pirròlic en els lligands 2,2':6',2''-terpiridina (trpy), per electropolimerització anòdica sobre elèctrodes VCS i FTO. Els sistemes heterogenis obtinguts s'han avaluat com a catalitzadors en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, mostrant que la immobilització del catalitzador sobre elèctrodes VCS i FTO n'augmenta l'estabilitat, incrementant així el nombre de cicles catalítics realitzats pel sistema. També s'ha dissenyat una estratègia d'immobilització conjunta d'aquest complex amb el complex de tipus carborà 7, generant copolímers dels dos components. Aquests copolímers s'han mostrat més actius en la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular que els homopolímers corresponents.

CAPÍTOL VIII. Conclusions generals (pàg. 287 – 290)

ÍNDEX GENERAL

CAPÍTOL I. Introducció General

I.1. Introducció a les propietats i aplicacions dels complexos de Ru.....	5
I.2. Complexos de ruteni amb lligands de tipus sulfòxid.....	7
I.2.1. L'enllaç metall-dmso.....	8
<i>I.2.1.1. Coordinació del dmso a través del S.....</i>	<i>8</i>
<i>I.2.1.2. Coordinació del dmso a través de l'oxigen.....</i>	<i>9</i>
I.2.2. Aplicacions catalítiques dels complexos amb lligands dmso.....	9
I.2.3. Activitat anticancerígena dels complexos Ru-dmso.....	10
I.3. Complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina.....	12
I.3.1. Propietats electròniques i estèriques dels lligands fosfina.....	13
I.3.2. Tendències actuals en catàlisi.....	15
I.4. Complexos de ruteni amb lligands de tipus nitril.....	17
I.4.1. Reacció d'hidròlisi de nitrils.....	17
<i>I.4.1.1. Reaccions d'hidròlisi de nitrils mediatades o catalitzades per ions metàl·lics.....</i>	<i>18</i>
I.5. Complexos polipiridílics de ruteni amb lligands aqua.....	20
I.5.1. Capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni.....	22
I.6. Introducció a la fotosíntesi i a la catàlisi d'oxidació d'aigua.....	24
I.6.1. Fotosíntesi.....	24
I.6.2. Centre generador d'oxigen (CGO).....	26
I.6.3. Sistemes artificials del CGO.....	28
<i>I.6.3.1. Complexos homogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....</i>	<i>28</i>
<i>I.6.3.2. Complexos heterogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....</i>	<i>31</i>

CAPÍTOL II. Objectius generals i organització de la memòria

Objectius generals.....	35
Organització de la memòria.....	37

CAPÍTOL III. Estudis mecànics d'una nova família de complexos de Ru(II) contenint lligands Cl i dmsó

III.1. Introducció.....	43
III.2. Objectius.....	45
III.3. Resultats i discussió.....	46
III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	46
III.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	50
III.3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig.....	50
III.3.2.2. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	50
III.3.2.3. Espectroscòpia UV-vis.....	53
III.3.3. Estudis Cinètics.....	54
III.3.4. Estudis Computacionals.....	59
III.3.5. Química redox.....	62
III.4. Conclusions.....	63
III.5. Secció experimental.....	64
III.5.1. Instrumentació i mesures.....	64
III.5.2. Materials.....	64
III.5.3. Preparacions.....	65
III.5.3.1. <i>trans,mer</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsó)], 2a	65
III.5.3.2. <i>cis, fac</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsó)], 2b	65
III.5.3.3. <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} Cl(bpea)(dmsó) ₂]Cl, 3	66
III.5.4. Estudis Cinètics.....	66
III.5.5. Cristal·lització dels complexos.....	67
III.5.6. Detalls Computacionals.....	67
III.6. Material suplementari.....	69

CAPÍTOL IV. Síntesi de nous complexos de Ru contenint el lligand N-tridentat 'bpea' i els lligands de tipus fosfina: Conseqüències de la geometria meridional vs facial

IV.1. Introducció.....	87
IV.2. Objectius.....	89
IV.3. Resultats i discussió.....	90
IV.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	90
IV.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	97
IV.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	97
IV.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.....	98
IV.3.3. Química redox.....	101
IV.3.4. Propietats catalítiques.....	102
IV.4. Conclusions.....	104
IV.5. Secció experimental.....	105
IV.5.1. Instrumentació i mesures.....	105
IV.5.2. Materials.....	105
IV.5.3. Preparacions.....	106
IV.5.3.1. [Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(PPh ₃)], 3	106
IV.5.3.2. [Ru ^{II} Cl(bpea)(dppe)](BF ₄), 4	106
IV.5.4. Procediment general per a la hidrogenació catalítica de substrats carbonílics.....	108
IV.5.5. Cristal·lització dels complexos.....	108
IV.5.6. Detalls Computacionals.....	109
IV.6. Material suplementari.....	110

CAPÍTOL V. Estudi cinètic de la hidròlisi d'acetonitril mitjançant la utilització de nous complexos polipiridílics de Ru^{II}-N≡C-Me

V.1. Introducció.....	131
V.2. Objectius.....	132
V.3. Resultats i discussió.....	133
V.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	133
V.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	137
V.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	137

V.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.....	139
V.3.3. Química redox.....	140
V.3.4. Estudi Cinètic de la hidròlisi del lligand acetonitril.....	141
V.4. Conclusions.....	146
V.5. Secció experimental.....	147
V.5.1. Instrumentació i mesures.....	147
V.5.2. Materials.....	148
V.5.3. Preparacions.....	148
V.5.3.1. <i>trans, fac</i> -[Ru(<i>bpea</i>)(<i>bpy</i>)(CH ₃ CN)](BF ₄) ₂ , 4	148
V.5.3.2. <i>trans, fac</i> -[Ru(NO ₃)(<i>bpea</i>)(<i>dppe</i>)](BF ₄), 6	149
V.5.3.3. <i>trans, fac</i> -[Ru(<i>bpea</i>)(<i>dppe</i>)(CH ₃ CN)](BF ₄) ₂ , 5	149
V.5.4. Cristal·lització dels complexos.....	150
V.6. Material suplementari.....	151

CAPÍTOL VI. Síntesi i caracterització de nous dímers de Ru amb el lligand dinucleant

Hbpp. Aplicacions en la catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular

VI.1. Introducció general.....	171
VI.1.1. Catalitzadors de Ru aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....	172
VI.1.1.1. <i>Propietats generals</i>	172
VI.1.1.2. <i>Complexos dimèrics μ-oxo</i>	173
VI.1.1.3. <i>Complexos dimèrics contenint altres lligands pont</i>	174
VI.1.1.4. <i>Estudis mecanístics</i>	175
VI.2. Objectius.....	178
VI.3. Resultats i discussió.....	179
VI.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	179
VI.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	188
VI.3.2.1. <i>Espectroscòpia ¹H-RMN</i>	188
VI.3.2.2. <i>Espectroscòpia UV-vis</i>	193
VI.3.3. Química redox.....	195

VI.3.3.1. Estudi electroquímic dels clorocomplexos 3a , 3a' , 3c' i 7 , i del complex 5c'	195
VI.3.3.2. Estudi electroquímic de l'aquocomplex 8 : valoració espectrofotomètrica redox a pH 1 i 2.....	197
VI.3.4. Activitat catalítica.....	199
VI.4. Conclusions.....	204
VI.5. Secció experimental.....	206
VI.5.1. Instrumentació i mesures.....	206
VI.5.2. Materials.....	206
VI.5.3. Preparacions.....	207
VI.5.3.1. Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, <i>trpy'</i>	207
VI.5.3.2. $[RuCl_3(trpy')]$, 1'	208
VI.5.3.3. <i>out, out</i> - $[Ru_2Cl_2(bpp)(trpy')_2]PF_6$, 3a	208
VI.5.3.4. $[Ru_2(bpp)(trpy')_2(H_2O)_2](PF_6)_3$, 4a i 4b	208
VI.5.3.5. <i>out</i> - $[RuCl(Hbpp)(trpy')]PF_6$, 2'	209
VI.5.3.6. <i>out, out</i> - $[Ru_2Cl_2(bpp)(trpy')_2]PF_6$, 3a'	209
VI.5.3.7. $[Ru_2(bpp)(trpy')_2(H_2O)_2](PF_6)_3$, 4a' i 4b'	210
VI.5.3.8. $[Ru_2(\mu-Cl)(bpp)(trpy')_2](PF_6)_2$, 3c'	210
VI.5.3.9. $[Ru_2(\mu-OAc)(bpp)(trpy')_2](PF_6)_2$, 5c'	211
VI.5.3.10. <i>up, down</i> - $[Ru_2Cl_2(bpp)(bpea)_2]PF_6$, 7	212
VI.5.3.11. <i>up, down</i> - $[Ru_2(bpp)(bpea)_2(H_2O)_2]PF_6$, 8	212
VI.5.4. Procediment per a la determinació d'oxigen amb un GC.....	213
VI.5.5. Procediment per a la determinació d'oxigen amb un sensor d'oxigen.....	213
VI.6. Material suplementari.....	215

CAPÍTOL VII. Síntesi i caracterització de nous complexos dinuclears de Ru ancorats a suports sòlids conductors capaços de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular

VII.1. Introducció.....	237
VII.1.1. Electropolimerització oxidativa del grup pirrol.....	238
VII.1.1.1. Propietats generals del grup pirrol.....	238

VII.1.1.2. Mètodes d'obtenció de pirrois funcionalitzats.....	239
VII.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni.....	240
VII.1.3. Catalitzadors heterogenis aplicats a reaccions d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular.....	241
VII.2. Objectius.....	243
VII.3. Resultats i discussió.....	244
VII.3.1. Síntesi dels lligands.....	244
VII.3.2. Síntesi dels complexos.....	244
VII.3.3. Propietats espectroscòpiques.....	245
VII.3.3.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	245
VII.3.3.2. Espectroscòpia UV-vis.....	248
VII.3.4. Química redox.....	249
VII.3.5. Preparació d'elèctrodes modificats.....	250
VII.3.5.1. Heterogeneïtzació del complex $[Ru_2^{II}(\mu-OAc)(bpp)(ttrpy)_2](PF_6)_2$	250
VII.3.5.2. Generació dels aquocomplexos en suports sòlids. Caracterització espectroscòpica i electroquímica.....	252
VII.3.5.3. Preparació de copolímers contenint compostos de tipus carborà.....	256
VII.3.6. Activitat catalítica dels aquoderivats polimèrics.....	258
VII.4. Conclusions.....	262
VII.5. Secció experimental.....	263
VII.5.1. Instrumentació i mesures.....	263
VII.5.2. Materials.....	263
VII.5.3. Preparacions.....	264
VII.5.3.1. Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L ₁	264
VII.5.3.2. Preparació de la 4'-(para-bromometilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L ₂	265
VII.5.3.3. Preparació de la 4'-(para-pirrolilmetilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L ₃	265
VII.5.3.4. $[Ru^{III}Cl_3(ttrpy)]$, 2	266
VII.5.3.5. $[Ru_2^{II}(\mu-Cl)(bpp)(ttrpy)_2](PF_6)_2$, 3	266
VII.5.3.6. $[Ru_2^{II}(\mu-OAc)(bpp)(ttrpy)_2](PF_6)_2$, 4	267
VII.5.4. Preparació dels catalitzadors heterogenis.....	267
VII.5.5. Valoració espectrofotomètrica redox del derivat polimèric FTO/poly-5	268

VII.5.6. Procediment per a la determinació d'oxigen.....	268
<i>VII.5.6.1. Sistemes heterogenis.....</i>	268
<i>VII.5.6.2. Sistemes homogenis.....</i>	268
VII.6. Material suplementari.....	270
 CAPÍTOL VIII. Conclusions generals	
 Conclusions Generals.....	 289

ABREVIATURES

v:	(1) freqüència de vibració (cm^{-1}), (2) velocitat d'escombrat ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)
δ :	desplaçament químic (unitats: ppm)
Γ :	recobriment del polímer sobre l'elèctrode (mol/cm^2)
^{13}C -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de carboni-13.
^1H -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de protó.
^{31}P -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de fòsfor-31.
Abs:	Absorbància
Anàl. exp. (calc.):	anàlisi experimental calculat
Ag:	plata
AgCl:	clorur de plata
AgBF ₄ :	tetrafluoroborat de plata
AgNO ₃ :	nitrat de plata
AIBN:	azoisobutironitril
[9]aneS ₃	1,4,7-trithiacyclonane
AP:	acetofenona
Ar:	Aril
ADN:	àcid desoxiribonucleic
bpea:	N,N-bis-(2-piridilmetil)etilamina
bpy:	2,2'-bipiridina
cat:	catalitzador
cat-cat:	Interacció catalitzador-catalitzador
COSY:	Correlation Spectroscopy
C/poly-:	polímer generat sobre elèctrode de disc de grafit
d:	doblet
dd:	doblet doblet
dmf	N,N-dimetilformamida
dmsO:	dimetilsulfòxid
dmsO-O:	dimetilsulfòxid coordinat a través de l'oxigen
dmsO-S:	dimetilsulfòxid coordinat a través del sofre
DP:	2,2-dimetilpropiofenona
dppe:	1,2-bis-(difenilfosfino)-età
ΔH^\ddagger :	Entalpia d'activació
ΔS^\ddagger :	Entropia d'activació
ΔE_p :	Separació entre els pics anòdic i catòdic
$E_{1/2}$:	potencial d'ona mitja
E_{pa} :	potencial de pic anòdic
E_{pc} :	potencial de pic catòdic
ESI-MS:	Electrospray Ionization Mass Spectrometry

Et ₃ N:	trietilamina
EtOH:	etanol
fac:	facial
FID:	Detector d'ionització en flama
FTO/poly-:	polímer generat sobre elèctrode de SnO ₂ dopat amb fluor
G.C:	cromatografia de gasos
Hbpp:	3,5-bis(2-piridil)pirazola
h:	hores
HOMO:	Highest occupied Molecular Orbital
HMBC:	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC:	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HSQC:	Heteronuclear Single-Quantum Coherence
Hz:	Hertz
IR:	espectroscòpia d'infraroig
J:	constant d'acoblament
k:	constant de velocitat
k _{obs} :	constant de velocitat observada
K _d :	constant de dissociació
λ:	longitud d'ona
LiCl:	clorur de liti
LUMO:	Lowest unoccupied Molecular Orbital
M:	molar
m:	(1) medium (mitjà) intensitat, (2) multiplet
MeOH	metanol
mer:	meridional
mg:	mil·ligram
MHz:	Megahertz
min.:	minuts
mL:	mil·lilitre
μL:	microlitres
MLCT:	Metal to ligand charge transfer
mM:	mil·limolar
mmol:	mil·limol
μmol:	micromol
nmol:	nanomol
nm:	nanometre
mV:	mil·livolt
N ₂ :	nitrogen gas
NaCl:	clorur de sodi
NaOH:	hidròxid sòdic

NH ₄ PF ₆ :	Hexafluorofosfat amònic
NHE:	Normal hydrogen electrode
NOESY:	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
phen:	fenantrolina
Pm:	Pes molecular
PPh ₃ :	trifenilfosfina
q:	quadruplet
rend.:	rendiment
r.t.:	room temperature
s:	singlet
sh:	shoulder
SCE:	Saturated Calomel Electrode
SSCE:	Sodium Saturated Calomel Electrode
t:	triplet
<i>t</i> -BuOK:	tert-butòxid potàssic
TBAH:	hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
TMS:	tetrametilsilà
trpy:	2,2': 6',2''-terpiridina
trpy':	4'-(para-metilfenil)- 2,2': 6',2''-terpiridina
ttrpy:	4'-(para-pirrolilmetilfenil)- 2,2': 6',2''-terpiridina
THF:	tetrahidrofurà
TON:	turnover frequency
UV-vis:	ultraviolat visible
V:	volts
VC:	voltametria cíclica
VCS/poly-:	polímer generat sobre elèctrode de carboni vítric
vs:	versus
W:	watts

PUBLICACIONES

El treball realitzat en aquesta Tesi Doctoral ha donat lloc a les següents publicacions:

❖ *New Ru complexes containing the N-tridentate bpea and phosphine ligands: Consequences of meridional vs facial geometry.* Mola, J.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Poater, A.; Duran, M.; Sola, M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10529.

❖ *Mechanistic insights into the chemistry of Ru(II) complexes containing Cl and DMSO ligands.* Mola, J.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Bozoglian, F.; Poater, A.; Sola, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Llobet, A. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10707.

❖ *Ru-Hbpp Based Water Oxidation Catalysts Anchored into Conducting Solid Supports.* Mola, J.; Mas-Marza, E.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Viñas, C.; Parella, T.; Llobet, A. En revisió a la revista *Angew. Chem. Int. Ed.*

❖ *Ru Complexes that Can Catalytically Oxidize Water to Molecular Dioxygen.* Romero, I.; Rodríguez, M.; Sens, C.; Mola, J.; Kollipara, M. R.; Francàs, L.; Mas-Marza, E.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1824.

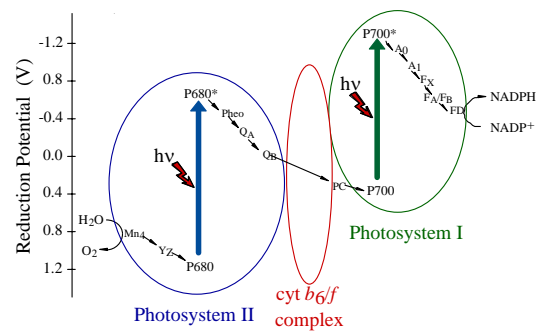
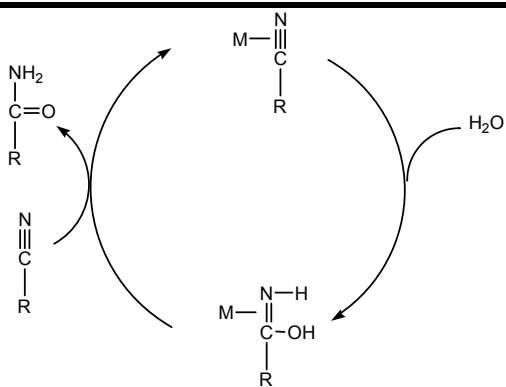
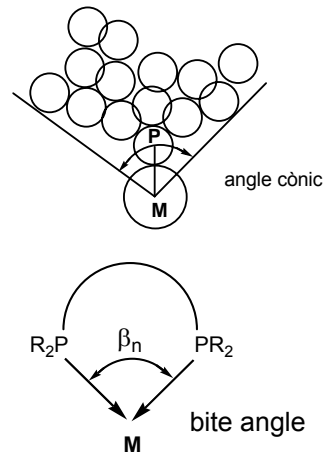
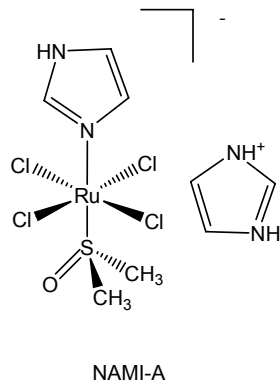
❖ *Synthesis and Structure of Novel Ru^{II}-N≡C-Me Complexes and their Activity Towards Nitrile Hydrolysis: An Examination of Ligand Effects.* Mola, J.; Pujol, D.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Sala, X.; Katz, N.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Llobet, A. Enviat a publicar a la revista *Inorg. Chem.*

MATERIAL MAGNÈTIC COMPLEMENTARI

El material suplementari que acompanya aquesta memòria es troba classificat en carpetes tal i com s'indica a la taula.

Carpeta	Subcarpeta	Contingut
Memòria		Memòria de la Tesi Doctoral en format .pdf.
Material Suplementari	Capítol III	Arxius .cif de les estructures cristal·lines dels complexos <i>trans,mer</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsu)], 2a , <i>cis, fac</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsu)], 2b , i [Ru ^{II} Cl(bpea)(dmsu) ₂]Cl, 3 .
	Capítol IV	Arxius .cif de les estructures cristal·lines dels complexos <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} Cl(bpea)(dppe)] ⁺ , 4a , <i>cis, fac</i> -[Ru ^{II} Cl(bpea)(dppe)] ⁺ , 4b , i [Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(PPh ₃)], 3 .
	Capítol V	Arxius .cif de les estructures cristal·lines dels complexos <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} (bpea)(bpy)(CH ₃ CN)] ²⁺ , 4 , <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} (bpea)(dppe)(CH ₃ CN)] ²⁺ , 5 , i <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} (NO ₃)(bpea)(dppe)](BF ₄), 6 .
	Capítol VI	Arxius .cif de les estructures cristal·lines dels complexos <i>out, out</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(trpy) ₂] ⁺ , 3a , <i>out, out</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(trpy') ₂] ⁺ , 3a' , <i>in, out</i> -[Ru ₂ (bpp)(trpy) ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁺ , 4b , <i>in, out</i> -[Ru ₂ (bpp)(trpy') ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁺ , 4b' , <i>up, down</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(bpea) ₂] ⁺ , 7 , <i>out</i> -[RuCl(Hbpp)(trpy')] ⁺ , 2' , i [Ru ₂ (μ-OAc)(bpp)(trpy') ₂] ²⁺ , 5c' .
		Arxiu .pdf que conté els espectres UV-vis i IR dels compostos caracteritzats, els espectres de ¹ H-RMN, UV-vis i IR, i la VC de l'intermedi sintètic <i>out</i> -[RuCl(Hbpp)(trpy')] ⁺ , 2' , i una figura dels canvis espectrals observats en la conversió fotoquímica del complex <i>out, out</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(trpy') ₂] ⁺ , 3a' , al complex [Ru ₂ (μ-Cl)(bpp)(trpy') ₂] ²⁺ , 3c' .
Capítol VII	Arxiu .pdf que conté els espectres de ¹ H-RMN dels lligands 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina (L1), 4'-(para-bromometilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina (L2) i 4'-(para-pirrolilmetilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina (L3).	
Publicacions		Arxius .pdf de les publicacions resultants d'aquesta memòria

Capítol I



Introducció general

Amb la intenció de situar el lector en l'àrea d'estudi en què s'emmarca aquest treball, en aquest capítol es fa una breu introducció a les propietats i aplicacions dels complexos de ruteni i tot seguit es descriuen, de forma més concreta, les propietats i aplicacions que presenten les diferents famílies de complexos mono i dinuclears de ruteni que s'han preparat en aquest treball, en funció dels lligands auxiliars que es troben coordinats al metall.

TAULA DE CONTINGUTS

I.1. Introducció a les propietats i aplicacions dels complexos de Ru.....	5
I.2. Complexos de ruteni amb lligands de tipus sulfòxid.....	7
I.2.1. L'enllaç metall-dmso.....	8
<i>I.2.1.1. Coordinació del dmso a través del S.....</i>	8
<i>I.2.1.2. Coordinació del dmso a través de l'oxigen.....</i>	9
I.2.2. Aplicacions catalítiques dels complexos amb lligands dmso.....	9
I.2.3. Activitat anticancerígena dels complexos Ru-dmso.....	10
I.3. Complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina.....	12
I.3.1. Propietats electròniques i estèriques dels lligands fosfina.....	13
I.3.2. Tendències actuals en catàlisi.....	15
I.4. Complexos de ruteni amb lligands de tipus nitril.....	17
I.4.1. Reacció d'hidròlisi de nitrils.....	17
<i>I.4.1.1. Reaccions d'hidròlisi de nitrils mediatades o catalitzades per ions metàl·lics.....</i>	18
I.5. Complexos polipiridílics de ruteni amb lligands aqua.....	20
I.5.1. Capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni.....	22
I.6. Introducció a la fotosíntesi i a la catàlisi d'oxidació d'aigua.....	24
I.6.1. Fotosíntesi.....	24
I.6.2. Centre generador d'oxigen (CGO).....	26
I.6.3. Sistemes artificials del CGO.....	28
<i>I.6.3.1. Complexos homogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....</i>	28
<i>I.6.3.2. Complexos heterogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....</i>	31

I.1. Introducció a les propietats i aplicacions dels complexos de Ru

L'estudi dels complexos de ruteni s'ha desenvolupat de manera important durant les últimes dècades. Una de les característiques més rellevants d'aquest metall és l'àmplia varietat d'estats d'oxidació que presenta dins d'un rang de potencials relativament petit. De fet, el ruteni és l'únic element de la taula periòdica (a banda de l'osmi) que pot presentar valència +8, i el conjunt dels seus complexos cobreix el rang complet d'onze estats d'oxidació teòricament possibles per a un metall de transició,¹ de -2 en $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ fins a +8 en RuO_4 , corresponents a configuracions electròniques des de d^0 dins a d^{10} . L'estabilitat cinètica del ruteni en estats d'oxidació molt diversos, la naturalesa sovint reversible de les seves parelles redox i la relativa simplicitat sintètica per a l'obtenció dels complexos corresponents, converteixen els complexos de ruteni en entitats particularment interessants a estudiar.

L'aplicació dels complexos de ruteni comprèn molts camps diferents de la química. S'ha observat una clara correlació entre les propietats que presenten els complexos i la naturalesa dels lligands coordinats al centre metàl·lic. Així, els compostos organometàl·lics amb lligands de tipus π -conjugat, o altres lligands que permetin la deslocalització electrònica, mostren propietats específiques en els camps de l'òptica no-lineal,² el magnetisme,³ els sensors moleculars⁴ o els cristalls líquids.⁵ Els complexos de ruteni amb lligands de tipus sulfòxid han estat àmpliament estudiats per la naturalesa ambidentada dels sulfòxids i les seves implicacions en processos catalítics.⁶ Com es veurà més endavant, dintre d'aquest mateix grup

¹ W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 179.

² a) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 349. b) Bella, S. D. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 30, 355. c) Powel, C. E.; Cifuentes, M. P.; McDonagh, A. M.; Hurst, S. K.; Lucas, N. T.; Delfs, C. D.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Hockless, C. R. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 352, 9. d) Coe, B. J.; Harris, J. A.; Brunshwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Garin, J.; Orduna, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13399. e) Coe, B. J.; Harries, J. L.; Helliwell, M.; Jones, L. A.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Brunshwig, B. S.; Harris, J. A.; Garin, J.; Orduna, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12192-12204. f) Powell, C. E.; Hurst, S. K.; Morrall, J. P.; Cifuentes, M. P.; Roberts, R. L.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Organometallics*, **2007**, 26, 4456.

³ a) Larionova, J.; Mombelli, B.; Sanchiz, J.; Khan, O. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 679. b) Desplanches, C.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1756. c) Pointillart, F.; Train, C.; Villain, F.; Carter dit Moulin, C.; Gredin, P.; Chamoreau, L.-M.; Gruselle, M.; Aullon, G.; Alvarez, S.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1327.

⁴ a) Perason, A. J.; Hwang, J. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3533. b) Padilla-Tosta, M. E.; Lloris, J. M.; Martínez-Máñez, R.; Pardo, T.; Sancenón, F.; Soto, J.; Marcos, M. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1221. c) Zhao YG, Lin ZH, Ou SJ, Duan CY, Liao HP, Bai ZP. *Inorg. Chem. Commun.* 2006, 9(8), 802. d) Xiang-Hong Li, Zhi-Qiang Liu, Fu-Yu Li, Xin-Fang Duan, Chun-Hui Huang, *Chinese Journal Chem.* **2007**, 25, 186.

⁵ a) Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215. b) Dembexk, A. A.; Burch, R. R.; Feiring, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2087. c) Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861. d) Bruce, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2983. e) Aquino, M. A. S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 141.

⁶ a) Khan, M. M. T.; Mohiuddin, R.; Vancheesan, S.; Swamy, B. *Ind. J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical* **1981**, 20A, 564. b) Gonsalvi, L.; Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A. *Chem. Commun.* **2002**, 3, 202-203. c) Van der Drift, R.C.; Sprengers, J.W.; Bouwman, E.; Mul, W.P.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Drent, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 8, 2147-2155. d) Suresh, I.; Aruna, S. K. *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **2003**, 42B, 2805-2807. e) Khenkin, A.M.; Shimon, L.J.W.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3331-3339. f) Martínez, R.; Brand, G.J.; Ramón, D.J.; Yus, M. *Tet. Lett.* **2005**, 46, 3683-3686. g) Naz, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 759-765.

destaquen els complexos amb lligands dmsó, que han rebut una atenció especial sobretot per les seves propietats terapèutiques.⁷

Per altra banda, els complexos de ruteni amb lligands polipiridílics, els més estudiats fins al dia d'avui (com a conseqüència de les seves propietats espectroscòpiques, fotofísiques, fotoquímiques i electroquímiques), han tingut aplicació en camps científics tan diversos com són la fabricació de dispositius electrònics moleculars,⁸ com a agents de reconeixement i de trencament de l'ADN per a finalitats terapèutiques,⁹ o com a fotosensors per a la conversió de l'energia fotoquímica solar.¹⁰

Tanmateix, la línia d'aplicació en què més s'ha aprofundit és el disseny de complexos de ruteni que participin en transformacions químiques, tant de substrats orgànics com inorgànics.¹¹ L'interès d'aquests complexos en aquesta àrea de la química s'explica de forma general per la poca dificultat sintètica que implica la seva obtenció, per la seva elevada activitat en condicions de reacció relativament suaus, per l'elevada selectivitat que presenten i per la possibilitat que ofereixen de modular de forma simple l'activitat dels sistemes mitjançant la modificació de l'esfera de coordinació del metall. En particular, els complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina s'han aplicat amb èxit com a catalitzadors en reaccions d'hidrogenació¹² i de

⁷ Ma, D. L.; Che, C. M.; Siu, F. M.; Yang, M.; Wong, K. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 740-749.

⁸ a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759. b) DeCola, L.; Belser, P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301. c) Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyeler, A.; DeCola, L.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 155. d) Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1. e) Mishra, L.; Yadav, A. K.; Govil, G. *Indian J. Chem. Sect A* **2003**, *42*, 1797. f) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Mohapatra, P. P.; Godinez, L. A. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1493. g) Belser, P.; DeCola, L.; Hartl, F.; Adamo, V.; Bozic, B.; Chriqui, Y.; Iyer, V. M.; Jukes, R. T. F.; Kühni, J.; Querol, M.; Roma, S.; Salluce, N. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 195.

⁹ a) Liu, J. G.; Ji, L. N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2000**, *16*, 195. b) Delaney, S.; Pascaly, M.; Bhattacharya, P. K.; Han, K.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1966. c) Hotze, A. C. G.; Broekhuisen, M. E. T.; Velders, A. H.; Vanderschilden, K.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 369. d) Ossipov, D.; Gohil, S.; Chattopadhyaya, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13416. e) Jiang, C. W.; Chao, H.; Hong, X. L.; Li, H.; Mei, W. J.; Ji, L. N. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 773.

¹⁰ a) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85. b) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49. c) Trammell, S. A.; Moss, J. A.; Yang, J. C.; Nakhle, B. M.; Slate, C. A.; Odobel, F.; Sykora, M.; Erickson, B. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3665. d) Cecchet, F.; Giocchini, A. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Alebbi, M.; Bignozzi, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3926. e) Islam, A.; Sugihara, H. *J. Photochem. and Photobiol. A-Chemistry* **2003**, *158*, 131. f) Nazeeruddin, Md. K.; Klein, C.; Liska, P.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460. g) Kukrek, A.; Wang, D.; How, Y.; Ruifa, Z.; Thummel, R.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10131. h) Seok, Won K.; Gupta, A. K.; Roh, Seung-Jae; Lee, W.; Han Sung-Hwan. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1311.

¹¹ a) Dengel, A. C.; El-Hemdawy, A. M.; Griffith, W. P.; O'Mahoney, C. A.; Wiliam, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 737. b) Griffith, W. P.; Jolliffe, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3483. c) Cheng, W. C.; Yu, W. Y.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 57. d) Gerli, A.; Reedijk, J. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, *89*, 101. e) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1836. f) Nararra, M.; Galembeak, S. E.; Romero, J. R.; Giovani, W. F. D. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1531. g) Lebeau, E. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2174. h) Catalano, V. J.; Heck, R. A.; Öhman, A.; Hill, M. G. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1049. i) Chatterjee, D.; Mitra, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 640. j) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150. k) Geneste, F.; Moinet, C. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 722.

¹² a) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Yamakawa, M.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4872. b) Noyori, R.; Koizumi, M.; Ishii, D.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227. c) Dahlenburg, L.; Kuhnlein, C. *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 1. d) Clapham, S. E.; Guo, R.; Zimmer-De Iuliis, M.; Rasool, N.; Lough, A.; Morris, R. H. *Organometallics*, **2006**, *25*, 5477. e) Del Zotto, A.; Baratta, W.; Ballico, M.; Herdtweck, E.; Rigo, P.; *Organometallics*. **2007**, *26*, 5636. f) Zhang, L.; Wang, L.; Ma, X-Y.; Li, R-X.; Li, X-J. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2238. g) Salvi, L.; Salvini, A.; Micoli, F.; Bianchini, C.; Oberhauser, W. *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 1442.

transferència d'hidrogen,¹³ dos processos de considerable interès per les seves aplicacions industrials. Per altra banda, els complexos de ruteni amb lligands de tipus nitril s'han aplicat en reaccions d'hidròlisi de nitrils a àcids carboxílics o amides.¹⁴ Com es veurà més endavant, dintre d'aquest tipus de reaccions, la hidròlisi de nitrils coordinats a complexos de Ru(II) és un camp explorat recentment i on s'ha descrit que els co-lligands amb elevades propietats π -acceptores, com les polipiridines, incrementen l'electrofilia de l'àtom de carboni del nitril, promovent així l'addició de diversos nucleòfils.¹⁵ Finalment, destacar també els complexos polipiridílics de ruteni amb lligands aqua, unes espècies que s'han mostrat excel·lents candidats per a la catàlisi de reaccions d'oxidació de substrats orgànics i inorgànics.¹⁶

I.2. Complexos de ruteni amb lligands de tipus sulfòxid

A partir de l'aparició dels primers articles de complexos de metalls de transició amb lligands de tipus sulfòxid a principis dels anys seixanta,¹⁷ la química d'aquests compostos ha augmentat de forma ràpida i extensa. L'interès en aquests compostos rau, d'una banda, en el fet que són reactius de partida útils en la síntesi de nous complexos organometàl·lics i de coordinació i per altra banda, per les seves aplicacions en un gran nombre de processos catalítics.⁶ De totes maneres, una de les aplicacions més remarcables d'aquests complexos és la seva utilització en química mèdica, tant com a agents antitumorals,¹⁸ com a agents antimetastàtics.¹⁹ Per últim, la naturalesa ambidentada del lligand sulfòxid, responsable de la isomerització d'enllaç que sovint

¹³ a) Fuffi, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521. b) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. c) Braunstein, P.; Fryzuk, M. D.; Naud, F.; Rettig, S. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 589. d) Hartmann, R.; Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3581. e) Pastó, M.; Riera, A.; Pericàs, M. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2337. f) de Araujo, M. P.; de Figueiredo, A. T.; Bogado, A. L.; Van Poelhsitz, G.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Donnici, C. L.; Comasseto, J. V.; Batista, A. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 6159. g) Mola, J.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Poater, A.; Duran, M.; Sola, M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10520. e) Mebi, C. A.; Nair, R. P.; Frost, B. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 429.

¹⁴ a) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771. b) Pombeiro, A. J.; Kukushkin, V. Y. *Comprehensive Coordination Chemistry*, J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Eds, 2003, Chapter 1-34, 639. c) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 1.

¹⁵ a) Fagalde, F.; deKatz, N. D. L.; Katz, N. E. *Polyhedron* **1997**, *16*, 1921. b) Fagalde, F.; deKatz, N. D. L.; Katz, N. E. *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 587. c) Katz, N. E.; Fagalde, F.; deKatz, N. D. L.; Mellance, M. G.; Romero, I.; Llobet, A.; Benet-buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3019.

¹⁶ a) Bryant, J. R.; Matsuo, T.; Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1587. b) Sala, X.; Poater, A.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Solans, X.; Parella, T.; Santos, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 612. c) Yip, W. P.; Yu, W. Y.; Zhu, N.; Che, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14239. d) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306.

¹⁷ a) Lindquist, I.; Einarsson, P. *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 420. b) Cotton, F. A., Elder, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2986. c) Meek, D. W.; Straub, D. K.; Drago, R. S. *Bull. Chem. soc. Japan* **1960**, *33*, 861. d) Cotton, F. A.; Francis, R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 62.

¹⁸ a) Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W. M.; Calligaris, G.; Sava, G.; Zorzet, S. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4099. b) Mestroni, G.; Alessio, E.; Sava, G.; Pacor, S.; Coluccia, M. a: B. K. Klepper (ed.), *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**, p. 159. c) Malina, J.; Novakova, O.; Keppler, B. K.; Alessio, E.; Bravec, B. *J. Biolog. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 435-445. d) Bergamo, A.; Stocco, G.; Gava, B.; Cocchietto, M.; Alessio, E.; Serli, B.; Iengo, E.; Sava, G. *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics*, **2003**, *305*, 725. e) Ioannis B.; Serli, B.; Zangrando, E.; Katsaros, N.; Alessio, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 975.

¹⁹ a) Sava, G.; Pacor, S.; Mestroni, G.; Alessio, E. *Clin. Exp. Metastasis* **1992**, *10*, 273. b) Mestroni, G. i col·laboradors, *Metal-Based drugs*, **1994**, *1*, 41. c) Alessio, E.; Iengo, E.; Zorzet, S.; Bergamo, A.; Coluccia, M.; Boccarelli, A.; Sava, G. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 173-177. d) Alessio, E.; Mestroni, G.; Bergamo, A.; Sava, G. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2004, *4*, 1525. e) Bratsos, L.; Jedner, S.; Gianferrara, T.; Alessio, E. *Chimia* **2007**, *61*, 692.

s'observa en aquests compostos, els fa interessants des d'un punt de vista acadèmic, en química bàsica de coordinació,²⁰ i per les seves aplicacions com a memòries moleculars.²¹

Així doncs, les propietats que manifesten els complexos de ruteni estan estretament relacionades amb la naturalesa de l'enllaç metall-sulfòxid. Per aquest motiu, per l'estudi d'aquests compostos és molt important entendre els factors que afecten el mode d'enllaç del lligand *dmsO*, els quals es descriuen tot seguit.

I.2.1. L'enllaç metall-*dmsO*

El lligand *dmsO* generalment es coordina als àtoms metàl·lics a través de l'oxigen. L'enllaç a partir del S tan sols es troba en complexos de metalls del grup VIII, especialment de la segona i de la tercera sèrie de transició, com el Ru(II), o en alguns complexos de metalls dels grups VI i VII. De totes maneres, cal tenir en compte que els complexos Ru-*dmsO* sovint donen lloc a processos d'isomerització d'enllaç. Els factors que poden provocar la isomerització són els següents:

- Un increment de les propietats retiradores de la densitat electrònica de determinats lligands. Ex: $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{dmsO-S})_2$ (*dmsO* coordinat per S) o bé $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{dmsO-O})_2$ (*dmsO* coordinat per O).
- La coordinació d'un lligand molt π -acceptor (CO,NO) en disposició *trans* al lligand *dmsO-S*, que afavoreix l'enllaç *dmsO-O*.
- El canvi de l'estat d'oxidació del centre metàl·lic. Ex: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO-S})]^{2+}$ o bé $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO-O})]^{3+}$.
- Factors tèrmics (en alguns casos espontanis a temperatura ambient) o fotoquímics.
- Factors estèrics, que generalment actuen forçant la isomerització de *dmsO-S* a *dmsO-O*.²²

I.2.1.1. Coordinació del *dmsO* a través del S

D'acord amb la teoria àcid-base de Pearson,²⁰ els orbitals difosos dels ions metàl·lics tous es solapen millor amb els orbitals donors del S, que també són difosos. L'enllaç M-S es veu afavorit si es pot donar una retrodonació- π des dels orbitals del metall als orbitals del *dmsO*, ja

²⁰ a) Alessio, E.; Macchi, M.; Heath, S. L.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5614. b) Heseck, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R. L.; Ishida, H.; Kunieda, M.; Drew, M. G. B. *Chem. Comm.* **1999**, 403. c) Cingi, M. B.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tegoni, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 703. d) Malik, K. Z.; Robinson, S. D.; Steed, J. W. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1589.

²¹ a) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Dress, K. R.; Ishow, E.; K., Cornelis J.; Kocian, O.; Preece, J. A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Wenger, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558. b) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Int. J. Photoenergy* **2001**, *3*, 63. c) Branoff, E.; Collin, J. P.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A. C.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215.

²² Alessio, E.; Bolle, M.; Milani, B.; Mestroni, G.; Faleschini, P.; Geremia, S.; Calligaris, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4716.

que aquest lligand presenta propietats π -acceptores. Aquest és el cas del Ru(II), que estabilitza l'enllaç Ru-S cedint densitat electrònica π als orbitals buits del *dms*o. De fet, aquesta descripció de l'enllaç Ru(II)-*dms*o, amb cert caràcter de doble enllaç per la retrodonació- π , està d'acord amb l'observació de que la distància mitjana Ru-S sigui menor que la suma dels radis covalents. Així, si oxidem el Ru(II) a Ru(III), com que disminuïm la capacitat π -retrodonadora del metall, augmenta la distància Ru-S. Aquesta tendència ha estat àmpliament confirmada en nombrosos complexos Ru-*dms*o.

En complexos amb dos lligands *dms*o coordinats en disposició *trans*, s'observa un marcat augment de la distància Ru(II)-S, fet que suggereix una disminució de l'ordre d'enllaç, provocada per la competició dels dos lligands sulfòxid per la densitat electrònica π del metall. Aquest tipus d'efecte també es posa de manifest en les reaccions dels complexos Ru(II)-*dms*o amb lligands π -acceptors tals com el CO i el NO. Com que CO i NO són més π -acceptors que el *dms*o coordinat pel S, en tots aquests compostos s'observa la isomerització d'enllaç del *dms*o (de coordinació via S- a coordinació via O-) en disposició *trans* al CO o al NO.

I.2.1.2. Coordinació del *dms*o a través de l'oxigen

Quan el lligand *dms*o pateix una isomerització d'enllaç, passant a coordinar-se per l'O, es posa de manifest una disminució de l'ordre d'enllaç S-O, augmentant així aquesta distància d'enllaç (S-O), que passa de 1.47 Å (enllaçat per S) a 1.52 Å (enllaçat per O). L'enllaç a través de l'O és el preferit per ions metàl·lics durs. En el cas dels metalls més tous, aquest mode de coordinació es pot donar per evitar la disposició en *trans* dels sulfòxids enllaçats a través del S o bé, en presència de lligands fortament π -acceptors (CO, NO). Els efectes estèrics també poden induir la formació de l'enllaç a través de l'O.

I.2.2. Aplicacions catalítiques dels complexos amb lligands *dms*o

Els complexos amb lligands *dms*o participen en reaccions tan importants per a la indústria com l'oxidació de substrats orgànics i inorgànics,²³ epoxidació d'olefines,²⁴ polimeritzacions d'olefines i d'olefines cícliques,²⁵ reaccions d'hidrogenació²⁶ i de transferència d'hidrogen²⁷ entre d'altres.

²³ a) d' Alessandro, N.; Liberatore, L.; Tonucci, L.; Morvillo, A.; Bressan, M. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1319. b) Srivastava, R. S. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 769. c) Sheng Lai, Carmela Jackson Lepage, Donald G. Lee, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1954-1957. Gonsalvi, L.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **2002**, 202.

²⁴ Barf, G. A.; van der Hoek, D.; Sheldon, R. A. *Tetrahedron* **1996**, 52, 12971.

²⁵ a) Sass, N. N.; Sen, S. R. *J. Polym. Sci.* **1983**, 21, 3381. b) Castarlenas, R.; Alaoui- Abdallaoui, I.; Sémeri, D.; Mernari, B.; Guesmi S.; Dixneuf, P. H. *New J. Chem.* **2003**, 27, 6.

²⁶ a) Fontal, B.; Anzellotti, A.; Reyes, M.; Bellandi, F. Suarez, T. *Catal. Lett.* **1999**, 59, 187. b) Crochet, P.; Gimeno, J.; García-Granada, S.; Borge, J.; *Organometallics*, **2001**, 20, 4369. b) Suarez, T.; Fontal, B.; Reyes, M.; Bellandi, F.; Contreras, R. R.; Bahsas, A.; Leon, G.; Cancines, P.; Castillo, B.; *Reaction Kinetics and Catal. Lett.* **2004**, 82, 317.

²⁷ a) P. Braunstein, M. D. Fryzuk, F. Navel, S.J. Retting, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 589-594. b) Dai, H.; Hu, X.; Chen, H.; Bai, C.; Zheng, Z. *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, 14, 1467. c) Suresh, I.; Aruna, S. K. *Ind. J. Chem.*

Pel que fa als complexos de Ru(II) del tipus $\text{RuX}_2(\text{dmsO})_4$, on $\text{X} = \text{Cl}$ o Br , poden funcionar com a bons catalitzadors per a l'oxidació selectiva, amb O_2 molecular, de sulfurs d'alquil als corresponents sulfòxids, fent servir un alcohol com a dissolvent.²⁸ Els complexos $[(\text{dmsO})_2\text{H}][\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO})_2]$, $\text{mer-RuCl}_3(\text{dmsO})_3$, $\text{mer-RuCl}_3(\text{dmsO})_2(\text{MePhSMe})$ i $\text{mer-RuCl}_3(\text{dmsO})(\text{MePhSMe})_2$ també presenten propietats catalítiques en aquesta reacció.²⁹

Així mateix, s'ha demostrat l'activitat catalítica dels complexos $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{X})]^+$ (on $\text{X} = \text{dmsO}$ o dmf i $\text{L} = 2$ -fenilpiridina, benzoquinolina, 1-fenilpirazola o azobenzè), en la reducció amb hidrogen molecular de nitrocompostos i nitrils alifàtics i aromàtics, cetones alifàtiques i bases de Schiff, als seus corresponents productes saturats.³⁰

Per últim, destacar que també s'ha demostrat l'activitat catalítica de complexos del tipus $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{babp})(\text{dmsO})(\text{L})]$, (essent $\text{H}_2\text{babp} = 6,6'$ -bis(benzoilamino)-2,2'-bipiridina i $\text{L} = \text{dmsO}$, imidazola o derivats de la piridina), en reaccions de transferència d'oxigen.³¹

I.2.3. Activitat anticancerígena dels complexos Ru-dmsO

El càncer és una de les majors causes de mort en el món occidental. Els tractaments més utilitzats per combatre aquesta malaltia són la cirurgia, la radioteràpia o bé la utilització d'agents citotòxics, malgrat els seus efectes secundaris i els problemes associats amb el desenvolupament de resistència a aquests tractaments. Tot i els avenços que s'han realitzat en aquest camp, encara no existeix un tractament terapèutic per a la majoria de càncers, amb el que resulta molt important el descobriment de nous agents quimioterapèutics.

El cis-platí o cis-diamminadiclorplatí (II) (Figura I-1) és un dels agents quimioterapèutics més utilitzats. De fet, fins avui s'han trobat molt pocs agents quimioterapèutics que presentin una activitat anticancerígena comparable a la del cis-platí. No obstant, aquest agent presenta molts efectes secundaris i a més, molts tumors presenten resistència a aquest tractament. Aquestes limitacions han estimulat de forma considerable el disseny de compostos d'altres metalls de transició com a agents anticancerígens potencials.

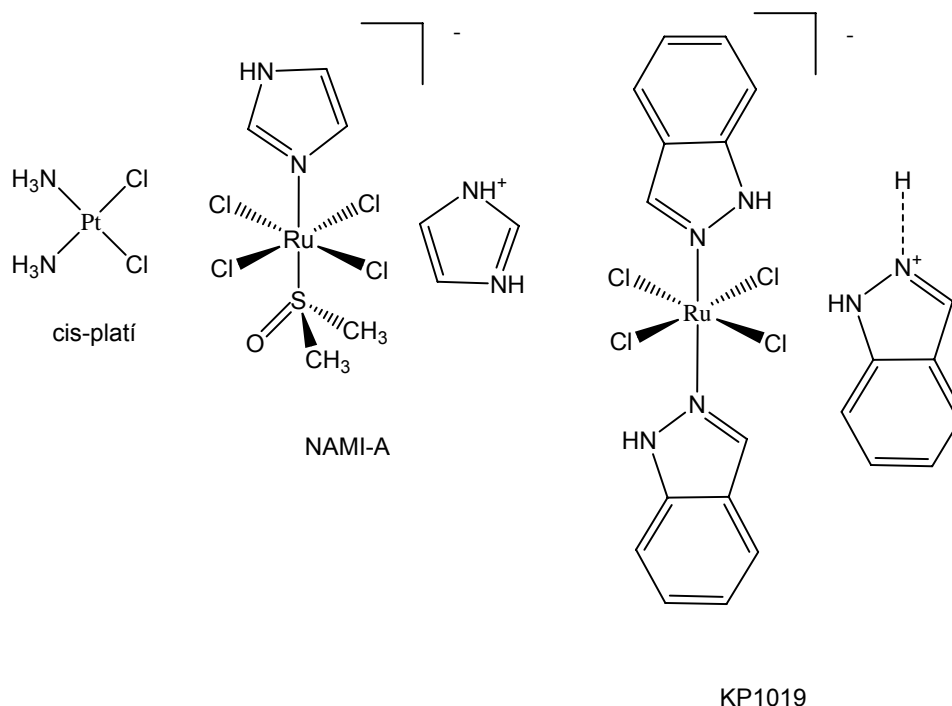
Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry. 2003, 42B, 2805-2807. d) Naz, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 759-765.

²⁸ Riley, D. P.; Oliver, J. D. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1814-1821.

²⁹ Srivastava, R. S.; Milani, B.; Alessio, E.; Mestroni, G. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 191, 15-17.

³⁰ Muhherjee, D. K.; Palit, B. K.; Saha, C. R. *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 57-70.

³¹ Jitsuka, K.; Shiozaki, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1491-1494.

Figura I-1 Estructura dels complexos amb activitat anticancerígena.

En aquest sentit convé destacar els complexos de tipus Ru-*dms*o els quals han generat un gran interès per la seva capacitat antineoplàstica, comparable a la del cis-platí en alguns models animals de tumors malignes, i associada a efectes secundaris molt menys tòxics.

Així, la presència de *dms*o coordinat és un punt clau en la síntesi d'aquests compostos. La tria del *dms*o com a lligand té a veure amb les següents consideracions:

- El *dms*o és una molècula polar que pot travessar fàcilment les membranes cel·lulars. Així doncs, coordinat a un centre metàl·lic, s'espera que millori la solubilitat del complex en aigua i incrementi la seva capacitat per travessar les membranes biològiques.
- Quan es troba enllaçat a través del S, el *dms*o té un efecte *trans* bastant fort, el qual promou la generació de posicions de coordinació lliures en el centre metàl·lic.

A més, els complexos de Ru(III) amb lligands *dms*o-S en la seva esfera de coordinació presenten una característica addicional: degut a les propietats π -acceptores del *dms*o-S, el potencial de reducció d'aquestes espècies és remarcablement alt, de manera que s'afavoreix la seva reducció *in vivo* a les espècies de Ru(II), més làbils i per tant, més actives.

Més concretament, el complex de Ru(III) anomenat NAMI-A, [*trans*-RuCl₄(S-*dms*o)(Im)] [ImH] (Im=imidazole) (Figura I-1), presenta una activitat antimetastàtica considerable. Això ha fet que aquest agent es trobi a la fase I d'investigació clínica a l'Institut de recerca contra el Càncer

d'Amsterdam.³² Donada la importància d'aquest agent, s'han sintetitzat diversos compostos monomèrics i dimèrics de Ru(III) del tipus NAMI-A.³³ En aquests compostos, l'entorn de coordinació de cada nucli de Ru(III) és molt semblant al del compost NAMI-A. Estudis preliminars han demostrat que alguns d'aquests agents presenten activitats antimetastàtiques comparables a les del NAMI-A. D'altres complexos de ruteni, [indH] [*trans*-RuCl₄(ind)₂] (ind=indazola), també es troben a la fase I d'investigació clínica. Aquest compost desenvolupat per Bernhard Keppler i anomenat KP1019 (Figura I-1), és molt important ja que presenta activitat anticancerígena contra els tumors que ofereixen resistència al tractament amb el cisplatí.³⁴

I.3. Complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina

A partir de l'aparició dels primers articles de complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina a mitjans dels anys setanta,³⁵ la química d'aquests compostos ha augmentat de forma ràpida i extensa, sobretot com a conseqüència de les aplicacions que mostren aquests complexos en un gran nombre de processos catalítics tals com les reaccions d'hidrosililació,³⁶ d'hidrogenació¹² o de deshidrogenació,³⁷ reaccions d'oxidació de substrats orgànics,³⁸ de transferència d'hidrogen,¹³ de metàtesis d'olefines,³⁹ entre d'altres. De totes maneres, és important recordar que des de l'aparició dels primers articles de complexos amb lligands fosfina, es va veure que l'activitat catalítica d'aquests complexos era molt sensible a les propietats electròniques i estèriques d'aquests lligands, unes propietats que es descriuen tot seguit.

³² a) Sava, G.; Pacor, S.; Mestroni, G.; Alessio, E. *Anticanc. Drugs* **1992**, 3, 25. b) Mestroni, G.; Alessio, E.; Sava, G.; Pacor, S.; Coluccia, M.; Boccarelli, A. *Metal-based Drugs*. **1994**, 1, 41. b) Ravera, M.; Baracco, S.; Cassino, C.; Colangelo, D.; Bagni, G.; Sava, G.; Sava, G.; Osella, D. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 984-990. c) Bacac, M.; Hotze, A. C. G.; Van der Schilden, K.; Haasnoot, J. G.; Pacor, S.; Alessio, E.; Sava, G.; Reedijk, J. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 402-412. d) Alessio, E.; Mestroni, G.; Bergamo, A.; Sava, G. *Curr. Topics Med. Chem.* **2004**, 4, 1525-1535.

³³ a) Iengo, E.; Mestroni, G.; Geremia, S.; Calligaris, M.; Alessio, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3361-3371; b) Alessio, E.; Iengo, E.; Zorzet, S.; Bergamo, A.; Coluccia, M.; Boccarelli, A.; Sava, G. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 173-177. c) Serli, B.; Iengo, E.; Gianferrara, T.; Zangrando, E.; Alessio, E., *Metal-Based Drugs* **2001**, 8, 9-18. d) Velders, A. H.; Bergamo, A.; Alessio, E.; Zangrando, E.; Haasnoot, J. G.; Casarsa, C.; Cocchietto, M.; Zozet, S.; Sava, G.; *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 1110-1121. e) Ioannis B.; Serli, B.; Zangrando, E.; Katsaros, N.; Alessio, E. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 975.

³⁴ a) Keppler, B. K.; Henn, M.; Juhl, U.M.; Berger, M. R.; Nielb, R.; Wagner, F. E. *Prog. Clin. Biochem. Med.* **1989**, 10, 41-69. b) Galanski, M.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K. *Curr. Pharm. Des.* **2003**, 9, 2078-2089. c) Piccioli, F.; Sabatini, S.; Messori, L.; Orioli, P.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1135-1142. d) Pongratz, M.; Schluga, P.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Hartinger, C. G.; Allmaier, G.; Keppler, B. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 46-51. e) Kapitzka, S.; Jakupec, M. A.; Uhal, M.; Keppler, B. K.; Marian, B. *Cancer Letters*, **2005**, 226, 115. f) Egger, A.; Arion, V. B.; Reisner, E.; Cebrian-Losantos, B.; Shova, S.; Trettenhan, G.; Keppler, B. K.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 122.

³⁵ James, B. R.; Wang, D. K. W.; Voigt, R. F.; *Chem. Commun.* **1975**, 574.

³⁶ He L-N.; Choi, J-C.; Sakakura, T.; *Tet. Lett.* **2001**, 42, 2169.

³⁷ Junge, H.; Beller, M. *Tet. Lett.* **2005**, 46, 1031.

³⁸ a) Mary E. Marmion, Kenneth J. Takeuchi. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 510. b) Marmion, M.E.; Lesing, R.A.; Takeuchi, K. *J. Journal Coord. Chem.* **1988**, 19, 1. c) Muller, J. G.; Takeuchi, K. *J. Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.* **1990**, 200, 273. d) Sussuchi, E. M.; Lima, A. A.; De Giovani, W. F. *Polyhedron.* **2006**, 25, 1457.

³⁹ a) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543. b) Getty, K.; Delgado-Jaime, M. U.; Kennepohl, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15774. c) Occhipinti, G.; Bjorsvik, H.-R.; Tornroos, K. W.; Jensen, V. R. *Organometallics.* **2007**, 26, 5803.

I.3.1. Propietats electròniques i estèriques dels lligands fosfina.

L'estudi de les propietats electròniques i estèriques dels lligands fosfina va començar els anys setanta. Inicialment, l'únic factor que es tenia en compte era l'electrònic. Per tal d'estudiar els efectes electrònics provocats per diferents tipus de fosfines, el grup del professor Tolman va definir el paràmetre electrònic ν ,⁴⁰ que representa la freqüència de vibració del lligand monodentat CO coordinat en el complex $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, d'on L és el lligand fosfina. Així, les fosfines amb molta capacitat σ -donora cedeixen molta densitat electrònica al centre metàl·lic, fet que provoca una major retrodonació del metall a l'orbital antienllaçant del CO, disminuint així l'energia de la banda de vibració de l'enllaç C-O que apareix a l'IR. Les fosfines que presenten un marcat caràcter π -acceptor, en canvi, competeixen amb el CO per la densitat electrònica del metall. Això fa que les bandes de vibració de l'enllaç C-O a l'IR augmentin el seu valor de número d'ona. A la Taula I-1 es mostren els valors obtinguts en aquests estudis per les bandes que apareixen a l'IR (cm^{-1}), depenent del substituent R, i a on es pot observar que, com més electronegatiu és el grup R, major energia presenta la vibració C-O.

Taula I-1 Bandes de vibració de l'enllaç C-O en complexos $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, per diferents fosfines (cm^{-1}).

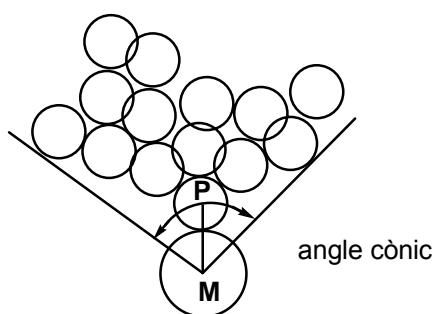
Lligand PR_3 , R=	IR (cm^{-1})
t-Bu	2056
n-Bu	2060
Ph	2069
CH_3O	2076
PhO	2085
Cl	2097
F	2111
CF_3	2215

Ben aviat, però, es va veure que les propietats electròniques dels lligands fosfina no eren suficients per explicar el comportament dels diferents complexos que contenien aquests lligands, havent de recórrer als factors estèrics. Així, es va definir l'angle cònic (θ). La mesura d'aquest angle θ es realitza construint un con des del centre metàl·lic, que conté tots i cadascun dels àtoms dels substituents en el seu interior (veure Figura I-2).

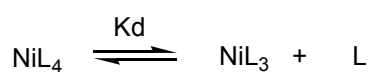
Tal i com es mostra a la Taula I-2, l'increment de la congestió al voltant de l'àtom de P (grups R més voluminosos) implica un impediment estèric més gran i, per tant, la formació de complexos cada vegada més inestables.

⁴⁰ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

Figura I-2 Representació de l'angle cònic.



Taula I-2 Constants d'equilibri pel complex NiL_4 en benzè a 25°C.



L	K_d , M	θ , deg
P(OEt) ₃	10^{-10}	109
PMe ₃	10^{-9}	118
PEt ₃	$1.2 \cdot 10^{-2}$	132
PMePh ₂	$5 \cdot 10^{-2}$	136

De totes maneres, no existeix una separació ideal entre els paràmetres electrònics (ν) i estèrics (θ) ja que quan es produeixen canvis en l'angle cònic (θ), també es produeixen canvis en les propietats electròniques dels lligands fosfina. Per aquest motiu, el professor Tolman va definir als anys setanta l'equació que es mostra tot seguit i que relaciona les propietats electròniques i estèriques dels lligands fosfina amb una propietat determinada,

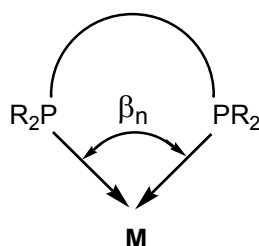
$$\text{"propietat"} = a + b(\nu) + c(\theta)$$

a on "propietat" correspon al logaritme d'un valor numèric relacionat amb el paràmetre investigat (per exemple, la velocitat inicial, la constant d'equilibri o fins hi tot la relació molar entre enantiòmers en una determinada reacció catalítica), mentre que $b(\nu)$ i $c(\theta)$ engloben l'efecte dels factors electrònics i estèrics respectivament. Posteriorment, el desenvolupament de noves metodologies de càlcul ha permès fer una anàlisi més acurada dels diferents efectes associats a lligands de tipus fosfina en diverses reaccions catalítiques, obtenint-se una correlació relativament bona amb els resultats experimentals i permetent fer prediccions respecte el comportament catalític de complexos contenint lligands d'aquest tipus.⁴¹

⁴¹ a) Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10103. b) Reyes, C.; Prock, A.; Giering, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 671, 13. c) Burello, E.; Marion, P.; Galland, J-C.; Chamard, A.; Rottemberg, G. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 803.

Tot i que aquestes metodologies també es poden aplicar a fosfines bidentades, per aquests lligands també es defineix un altre paràmetre anomenat “bite angle”. El “bite angle” (angle quelat β_n) introduït per Casey i Whiteker, és l'angle de coordinació preferit per un lligand bidentat del tipus fosfina al enllaçar-se al metall (Figura I-3).

Figura I-3 Representació del “bite angle”.



El valor del “bite angle” depèn bàsicament de la flexibilitat de l'esquelet que uneix els dos àtoms de fòsfor del lligand bidentat, dels impediments estèrics provocats pels substituents que estan enllaçats als àtoms de P i també pels requeriments electrònics del centre metàl·lic. De la mateixa manera que els paràmetres electrònics (ν) i estèrics (θ), el “bite angle” també és molt important des d'un punt de vista catalític ja que existeix una estreta relació entre aquest paràmetre i la selectivitat dels propis catalitzadors.⁴²

I.3.2. Tendències actuals en catàlisi

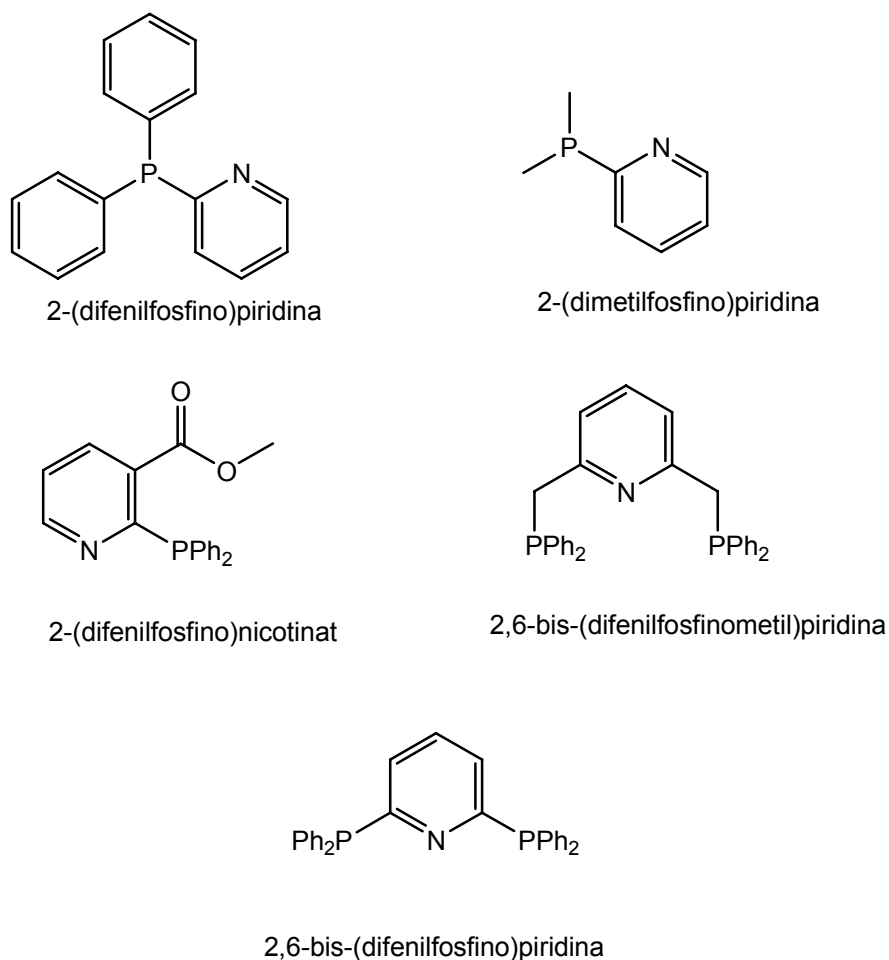
Així doncs, donada la importància dels paràmetres electrònics i estructurals associats a aquests lligands, actualment s'estan sintetitzant noves fosfines per a la seva posterior aplicació en la preparació de nous complexos aplicats en catàlisi.⁴³ Des d'un punt de vista catalític, però, el que resulta més interessant és la combinació de lligands N i P-donors en un mateix complex, ja que el caràcter π -acceptor del lligand fosfina permet estabilitzar el centre metàl·lic en un estat d'oxidació baix, mentre que el caràcter més σ -donor dels lligands N-donors, fan el metall més susceptible a les reaccions d'addició oxidativa. A més, els lligands polipiridílics aporten una notable estabilitat als complexos formats, gràcies a la seva resistència a l'oxidació i a la seva

⁴² a) Casey, C. P.; Whitker, G. T.; Melville, M.G.; Petrovich, L.M., Gavney, J. A.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535. b) Yamamoto, K.; Monnose, S.; Funahashi, M.; Ebata, S.; Ohmura, H.; Komatsu, H.; Miyazawa, M. *Chem. Lett.* **1994**, 189; c) Kranenburg, M. Van der Burgt, Y.E.M.; Kaner, P.C.J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics*, **1995**, 14, 3081; d) Paul C. J. Kamer, Piet W.N.M.Van Leeuwen, Joost N.H.Peeck, *Acc.Chem.Res.*, **2001**,34, 895-904 e) Karina Almeida Leñero, Mirko Kranenburg, Yannick Gvori, Paul C. J. Kamer, Piet W.N.M.Van Leeuwen, Sylviane Sabo Erienne, Bruno Chaudet. *Inorg.Chem.*, **2003**, 42, 2859-2866. f) Hairong Guan, Masanori Limura, Matthew P.Magee, Jack R.Norton, Kevin F.Janak, *Organometallics* **2003**, 22, 4084-4089. g) Subongkoj, S.; Lange, S.; Chen, W. P.; Xiao, J. L. *J. Mol. Cat. A-Chem.* **2003**, 196, 125. h) McNeill, J. B.; Hoffman, N. W.; Khitrov, G. A.; Marshall, A. G. *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.* **2005**, 229, U515.

⁴³ a) Ingo Schranz, Graham.R.Lief, Steven J. Midstokke, Lothar Stahl. *Inorg Chem.* **2002**, 41, 6919-6927; b) Christine M, Thomas, Jonas C. Peters. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8-10; c) Haim Weissman, Linda J. W. Shimon, Davis Milstein. *Organometallics* **2004**, 23, 3931-3940. d) Wang, Y. P.; Weissensteiner, W.; Mereiter, K.; Spindler, F. *Helvetica Chimica Acta.* **2006**, 89, 1772. e) Krogstad, D. A.; Ellis, G. S.; Gunderson, A. K.; Hammrich, A. J.; Rudolf, J. W.; Halfen, J. A. *Polyhedron*, **2007**, 26, 4093.

capacitat de coordinació, afavorida per l'efecte quelat. Actualment també està augmentant l'ús de lligands quelats "hemilàbils", uns lligands que permeten sintetitzar complexos suficientment estables, però que en dissolució pateixen la dissociació d'una de les posicions de coordinació, generant així un precursor catalític molt actiu. Concretament, dins d'aquesta família de lligands convé destacar l'ús de les piridilfosfines, que combinen àtoms de N i P dins del mateix esquelet.⁴⁴ A la Figura I-4 apareixen alguns exemples de piridilfosfines utilitzades per la síntesi de complexos mononuclears i polinuclears de ruteni.

Figura I-4 Piridilfosfines per a la síntesi de complexos mononuclears i polinuclears de ruteni.



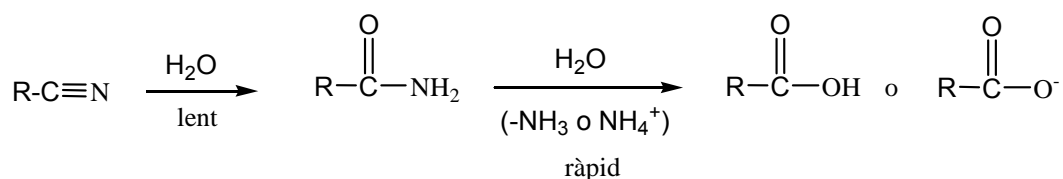
⁴⁴ a) George R.; NewKome. *Chem Rev.* **1993**, 93(6), 2067-2089. b) Shan-Ming Kuang, Feng Xue, Ze-Ving Zhang, Thomas C. W. Mak, Zheng-Zhi Zhang. *Organometallics Chem.* **1997**, 31, 559. c) Pablo Espinet, Katerina Soulantica, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 193-195, 499-556. d) Cheng-Chao Pai, Ching-Wen Lin, Chi-Ching Lin, Chih-Chiang Chen, Albert S. C. Chan. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11513-11514. e) Joel T. Mague, Jamin L. Krinsky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1962-1971. f) Masato Ito, Sachiko Kitahara, Takao Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6172- 6173. g) Beach, N. J.; Walker, J. M.; Jenkins, H. A.; Spivak, G. J. *J. Organometal. Chem.* **2006**, 691, 4147. e) Sánchez, G.; García, J.; Ayllón, J. J.; Serrano, J. L.; García, L.; Pérez, J.; López, G. *Polyhedron.* **2007**, 26, 2911.

I.4. Complexos de ruteni amb lligands de tipus nitril

Els complexos de ruteni amb lligands de tipus nitril són molt interessants ja que són reactius de partida útils en la síntesi de nous complexos organometàl·lics i de coordinació⁴⁵ i també pel seu paper com a possibles intermedis en processos de catàlisi.⁴⁶ Aquests complexos també presenten aplicacions en camps científics tan diversos com són la desprotecció de grups funcionals⁴⁷ o com a agents de reconeixement de l'ADN.⁴⁸ De totes maneres, com es veurà tot seguit, una de les aplicacions més remarcables d'aquests complexos és la seva participació en la reacció d'hidròlisi de nitrils.

I.4.1. Reacció d'hidròlisi de nitrils

La reacció d'hidròlisi de nitrils (Equació-1) és una reacció molt important des d'un punt de vista sintètic ja que permet sintetitzar productes de gran interès industrial i farmacològic com són les amides (e.g., acrilamida o nicotinamida) i els àcids carboxílics (e.g. àcid R(-)-mandèlic o S-(+)-ibuprofè). La gran quantitat de treballs que es troben en la literatura en aquest sentit, la majoria d'ells posteriors al 1990, reflecteixen l'interès que ha dipositat la comunitat científica en aquest camp.¹⁴



Equació-1

En els seus inicis, aquesta reacció es duia a terme sense la participació d'ions metàl·lics, tant en condicions àcides (96% H₂SO₄)⁴⁹ com en condicions bàsiques (50% KOH/t-BuOH).⁵⁰ No obstant, el seguiment d'aquestes metodologies sintètiques presenta certs inconvenients com són la contaminació dels productes per la formació de sals en el procés de neutralització del medi àcid o bàsic, la necessitat de controlar la temperatura i la proporció dels reactius per evitar la formació de polímers, entre d'altres. A més, per a la preparació de derivats de tipus amida aquestes metodologies no són prou eficients ja que gran de l'amida que es forma evoluciona ràpidament cap al producte hidratat (derivat àcid) (veure equació-1). Com es veurà tot seguit,

⁴⁵ Freedman, D. A.; Kruger, S.; Roosa, C.; Wymer, C. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9558.

⁴⁶ a) Vasquez, L. D.; Noll, B. C.; Rakowski DuBois, M. *Organometallics*, **1998**, 17, 976. b) Naskar, S.; Bhattacharjee, M. *J. Organometallic Chem.* **2005**, 690, 5006. c) Deglmann, P.; Ember, E.; Hofman, P.; Pitter, S.; Walter, O. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2864.

⁴⁷ Ma S. M.; Venazi L. M.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8071.

⁴⁸ Ossipor, D.; Gohil, S.; Chattopadhyaya, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13416.

⁴⁹ a) Westfahl, J. C.; Gresham, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 936. b) Testa, E.; Fontanella, L.; Cristiani, G. F.; Mariani, L. *Helv. Chim. Acta.* **1959**, 42, 2370.

⁵⁰ Hall, J.; Gisler, M. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3769. b) Linke, S. *Synthesis.* **1978**, 303.

tots aquests inconvenients s'han pogut solucionar amb la participació d'ions metàl·lics com potencials activadors de nitrils (RCN).

I.4.1.1. Reaccions d'hidròlisi de nitrils mediades o catalitzades per ions metàl·lics

La participació d'ions metàl·lics en la reacció d'hidròlisi de nitrils evita la formació de sals que contaminen els productes i també la formació de polímers. A més, la presència d'ions metàl·lics en aquestes reaccions augmenta de forma considerable la velocitat d'hidròlisi dels nitrils i permet obtenir els derivats de tipus amida. Els treballs presents a la bibliografia es divideixen en dos grups clarament diferenciats en funció de si tenen o no activitat catalítica.

De manera general, la hidròlisi del grup nitril té lloc a partir de l'atac nucleofílic d'un grup OH^- tal i com es descriu a l'Esquema I-1a, formant la corresponent amida coordinada al centre metàl·lic. En els complexos catalítics es produeix una ràpida substitució del lligand amida per acetonitril, tornant a començar el cicle catalític (veure Esquema I-1b).⁵¹ En d'altres casos descrits a la literatura, l'etapa de descoordinació d'aquesta amida presenta una baixa velocitat, amb la qual cosa els complexos que es comporten d'aquesta manera no es poden considerar catalitzadors en aquest procés. Dintre d'aquests complexos "no catalítics" s'engloben també aquells exemples en què l'amida coordinada és substituïda per un anió hidroxil del medi bàsic aquós, formant-se un hidroxocomplex de baixa labilitat.¹⁵

Els complexos que són capaços de catalitzar la reacció d'hidròlisi són molt importants des d'un punt de vista industrial i farmacològic ja que permeten la síntesi de diferents derivats de tipus amida en condicions suaus i amb rendiments de moderats a bons. De totes maneres, a la bibliografia existeixen pocs complexos capaços de catalitzar aquesta reacció. Els sistemes que s'han mostrat més actius són els complexos de Pt(II) amb lligands de tipus fosfina i òxids de fosfina.⁵² A la literatura també es descriuen altres complexos molt menys actius de Ni(II),⁵³ Cu(II),⁵⁴ Co(III),⁵⁵ Ir(I),⁵⁶ Pd(II),⁵⁷ i de Ru(II).⁵⁸ Així, com a conseqüència del baix nombre de complexos descrits a la literatura capaços de catalitzar aquesta reacció, actualment els

⁵¹ Fung, W. K.; Huang, X.; Man, M. L.; Ng, S. M.; Hung, M. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11539.

⁵² a) Arnold, D. P.; Bennett, M. A.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 119. b) Ghaffar, T.; Parkins, A. W.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8657. c) Parkins, A. W.; Ghaffar, T. US Patent 6, 133, 478, **2000**.

⁵³ Komiya, S.; Susuki, S.; Watanabe, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1440.

⁵⁴ Watanabe, K.; Murayama, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1948.

⁵⁵ a) Heinrich, L.; Li, Y.; Vaissermann, J.; Chottard, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1407. b) Heinrich, L.; Mary-Verla, A.; Li, Y.; Vaissermann, J.; Chottard, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2203.

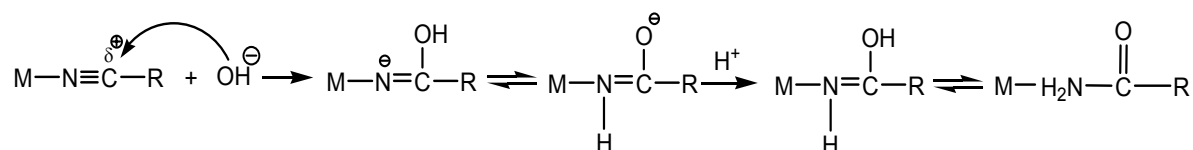
⁵⁶ Chin, C. S.; Kim, S. Y.; Joo, K. -S.; Won, G.; Chong, D.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, 20, 535.

⁵⁷ a) Villain, G.; Kalck, P.; Gaset, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2901. b) Villain, G.; Gaset, A.; Kalck, P. *J. Mol. Catal.* **1981**, 12, 103. c) Kaminskaia, N. V.; Kostic, N. M.; *Dalton Trans.* **1996**, 3677. d) Kaminskaia, N. V.; Guzei, I. A.; Kostic, N. M.; *Dalton Trans.* **1998**, 3879

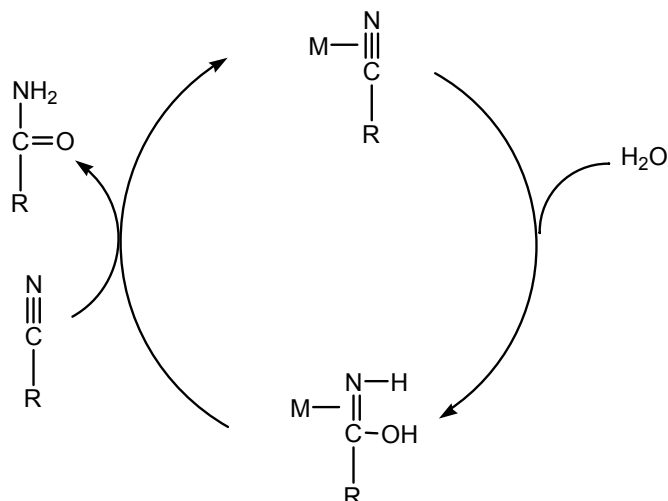
⁵⁸ a) Murahashi, S. I.; Naota, T.; Saito, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7846. b) Murahashi, S. I.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 225.

esforços en aquest àmbit estan enfocats en el disseny de nous catalitzadors més efectius que els esmentats anteriorment.⁵⁹

a)



b)



Esquema I-1 a) hidròlisi del grup nitril coordinat al centre metàl·lic. b) cicle catalític.

Els complexos que no mostren activitat catalítica en la reacció d'hidròlisi de nitrils, en canvi, han proporcionat informació estructural sobre els possibles intermedis que participen en aquesta reacció i sobretot, han permès determinar quins són els factors que afecten la velocitat d'hidròlisi. En aquest sentit, recentment han aparegut moltes publicacions en les quals es posa de manifest que tant l'estat d'oxidació del centre metàl·lic, com les propietats electròniques dels lligands coordinats entorn del centre metàl·lic o dels substituents R del grup RCN, poden afectar la velocitat d'hidròlisi. Així, els complexos amb estats d'oxidació elevats, són els que presenten majors velocitats d'hidròlisi ja que com més alt és l'estat d'oxidació, més electropositiu és l'àtom de C del grup RCN i per tant, és més susceptible a rebre l'atac nucleofílic.⁶⁰ La presència de lligands amb elevades propietats π -acceptores i de substituents electroattractants en el grup RCN també incrementa l'electrofilia de l'àtom de carboni insaturat del nitril, promovent així l'addició de nucleòfils.¹⁵

⁵⁹ a) Kopylovich, M. N.; Kukushkin, V. Y.; Haukka, M.; daSilva, J. J. R.; Pombiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4798. b) Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. *Organometal.* **2003**, 22, 1203. c) Fung, W. K.; Huang, X.; Man, M. L.; Ng, S. M.; Hung, M. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11539. d) Jiang, X.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; deVries, J. G. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2327. e) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J.; *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2007**, 266, 139.

⁶⁰ a) Zanella, A. W.; Ford, P. C. *Chem. Commun.* **1974**, 795. b) Zanella, A. W.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 42. c) Lis de Katz, N. D.; Fagalde, F.; Katz, N. E. *Polyhedron*, **1995**, 14, 3111. d) Nagao, H.; Hirano, N.; Tsuboya, S.; Shiota, M.; Nukaida, T.; Oi, M.; Yamasaki. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6267.

I.5. Complexos polipiridílics de ruteni amb lligands aqua

Durant els anys cinquanta van aparèixer un seguit de contribucions científiques que van representar l'inici de la química sintètica dels complexos polipiridílics de ruteni i osmi.⁶¹ Des de llavors fins a l'actualitat, els procediments sintètics descrits en aquests primers treballs s'han ampliat i millorat considerablement. En aquest sentit, destaca l'aportació del grup del professor Meyer, que ha realitzat un estudi sistemàtic d'aquests complexos al llarg dels últims trenta anys, posant de manifest la rellevància de les seves propietats reactives en base a l'accessibilitat d'estats excitats de llarga vida i d'estats d'oxidació compresos entre M(II) i M(VI).⁶²

Existeix una extensa química de coordinació relacionada amb complexos hexacoordinats de ruteni i lligands de tipus polipiridílic (Figura I-5).

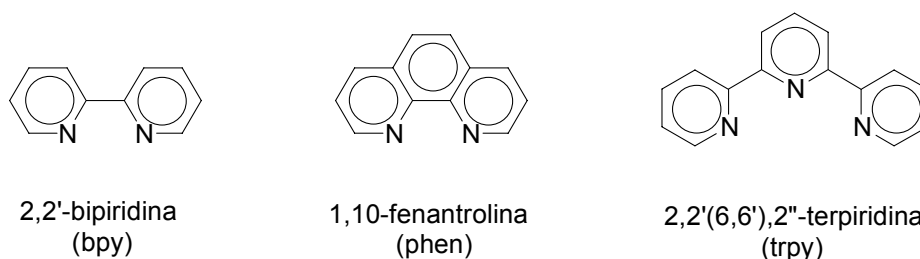
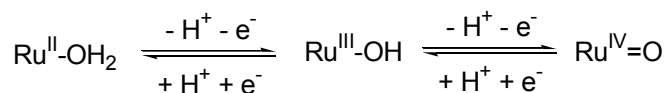


Figura I-5 Lligands polipiridílics comuns en complexos de ruteni.

Aquest tipus de lligands es caracteritzen pel fet d'aportar una notable estabilitat als complexos dels quals formen part, gràcies a la seva resistència a l'oxidació i a la seva capacitat de coordinació, afavorida per l'efecte quelat, que els converteix en lligands poc làbils. De totes maneres, la característica fonamental que fa realment interessant la química redox d'aquests complexos és la presència addicional de lligands aqua coordinats al centre metàl·lic, ja que en aquests casos els estats d'oxidació elevats es fan accessibles a través de la pèrdua de protons que es produeix paral·lelament a l'oxidació del centre metàl·lic. D'aquesta manera s'obté la formació de complexos metall-oxo. Per exemple, pel cas de tenir una sola molècula d'aigua coordinada, tal com es resumeix a l'Esquema I-2, l'oxidació de l'aquocomplex provoca la pèrdua seqüencial de protons, a causa de l'augment de l'acidesa dels protons del lligand aqua.

⁶¹ Brandt, W. W.; Dwyer, F. P.; Gyarfas, E. C.; *Chem. Rev.* **1954**, 54, 959.

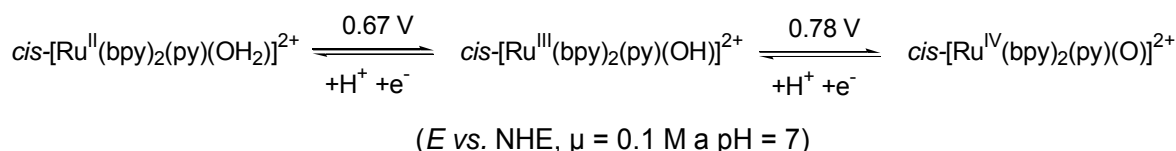
⁶² (a) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4803. (b) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163. (c) Prugh, J. R.; Bruce, M. R. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 86. (d) Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029. (e) Murphy, W. R.; Takeuchi, K. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5817.


Esquema I-2

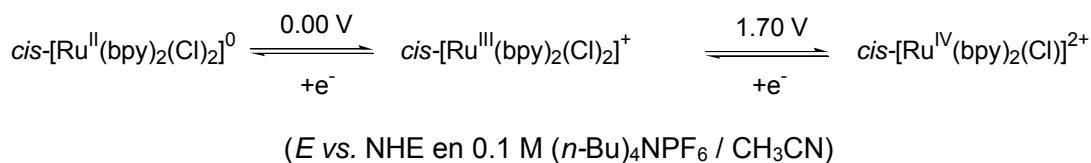
Aquesta capacitat de perdre i guanyar protons durant els processos redox explica el comportament redox dependent del pH dels aquocomplexos. A mesura que el pH augmenta, el potencial redox de les transicions Ru(III/II) i Ru(IV/III) disminueix com a conseqüència directa del fet que els estats d'oxidació elevats tendeixen a ser més àcids.

A l'Esquema I-3a es pot observar l'efecte que provoca la presència d'una molècula d'aigua coordinada al centre metàl·lic en els valors de potencial redox del complex *cis*-[Ru(bpy)₂(py)(OH₂)]²⁺.

a)



b)


Esquema I-3

Com se suggereix en aquest esquema, els potencials de les parelles redox Ru(III/II) i Ru(IV/III) de l'aquocomplex presenten una dependència complexa amb el pH. Si es comparen els valors de potencial redox de l'aquocomplex (Esquema I-3a) amb els valors del clorocomplex (Esquema I-3b), s'observa una diferència remarcable pel que fa a la separació entre les parelles Ru(III/II) i Ru(IV/III). Així, pel clorocomplex aquesta diferència és de 1.70 V, mentre que per l'aquocomplex és de només 0.11 V, la qual cosa indica una clara estabilització del Ru(IV). La clau per l'estabilitat dels estats d'oxidació elevats (i per la seva accessibilitat a potencials baixos) es troba en el solapament, de tipus π, que té lloc entre els orbitals p del lligand i els orbitals d del centre metàl·lic en la formació de l'enllaç múltiple metall-oxo.⁶³

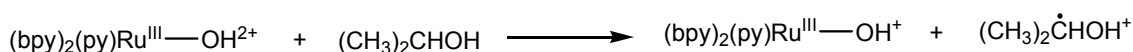
⁶³ Che, C. M.; Yam, V. W. W. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 39, 233.

I.5.1. Capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni

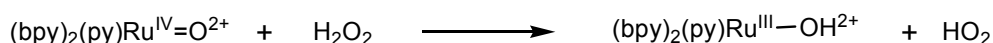
Els oxocomplexos de ruteni presenten unes característiques molt favorables de cara a l'oxidació de diversos substrats. En primer lloc, tal com s'ha esmentat a l'apartat anterior, la presència del grup oxo estabilitza els estats d'oxidació elevats i els fa accessibles a potencials relativament baixos. Per altra banda, des d'un punt de vista mecanístic, la seva capacitat per acceptar dos electrons pot evitar l'evolució de les reaccions a través d'intermedis radicalaris d'elevada energia i reactivitat, generats en transferències monoelectròniques, afavorint així la selectivitat en els productes.⁶⁴ A més, el grup oxo és útil com a punt d'atac sobre un substrat i es pot utilitzar en reaccions de transferència d'oxigen, transferència d'hidrur i d'àtom d'hidrogen.

La versatilitat química dels oxocomplexos els permet així mateix seguir rutes mecanístiques variades. A continuació es presenta un resum dels diferents mecanismes que involucren oxocomplexos de ruteni. Cal destacar que la majoria d'exemples es basen en l'oxocomplex polipiridílic de ruteni *cis*-[Ru^{IV}(bpy)₂(py)(O)]²⁺, probablement el complex més extensament estudiat d'aquesta família.⁶⁵

❖ *Transferència electrònica d'esfera externa*



❖ *Transferència d'àtom d'hidrogen*



❖ *Transferència d'hidrur*

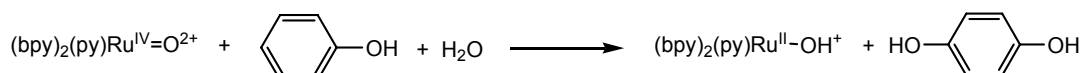
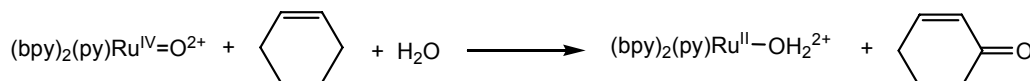
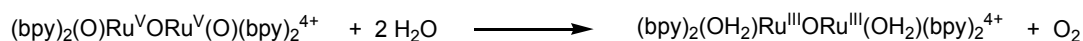


⁶⁴ a) Keene, F. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 121. b) Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 221C.

⁶⁵ a) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3601. b) Gilbert, J.; Roecker, L.; Meyer, J. T. *Inorg. Chem.* **1978**, 26, 1126. c) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 436. d) Moyer, B. A.; Sipe, B. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1475. e) Binstead, R. A.; Moyer, B. A.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2897. f) Gilbert, J. A.; Gersten, S. W.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6872. g) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4066. h) Roecker, L.; Dobson, J. C.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 779. i) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 746. j) Roecker, L.; Dobson, J. C.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 779. k) Seok, W. K.; Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3. l) Binstead, R. A.; McGuire, M. E.; Doveloglou, A.; Seok, W. K.; Roecker, L. E.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 173. m) Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Reynolds, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2520. n) Curry, M.; Huynh, M. H. V.; Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5984. o) Lebeau, E. L.; Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10535.

❖ *Transferència d'hidrur i addició nucleofílica*

 ❖ *Transferència d'àtom d'oxigen*

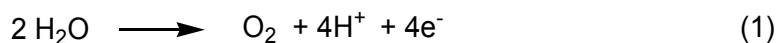
 ❖ *Atac electrofílic sobre l'anell*

 ❖ *Inserció en l'enllaç C-H*

 ❖ *Acoblament oxidatiu*


Els oxocomplexos de ruteni es poden utilitzar com a agents oxidants estequiomètrics o bé com a catalitzadors, tant en reaccions de catàlisi química com electroquímica. Des d'un punt de vista econòmic, i a causa de l'elevat cost dels compostos basats en metalls de transició, els processos en què el complex metàl·lic actua de forma catalítica són els més interessants. Existeixen una immensa varietat de reaccions d'oxidació en què els oxocomplexos poden desenvolupar el paper de catalitzadors.⁶⁶ D'entre totes aquestes reaccions destaca l'oxidació de l'aigua a oxigen molecular, que ha estat un objectiu de gran importància en els últims anys,⁶⁷ no només per la seva rellevància biològica (per elucidar el mecanisme d'oxidació que té lloc en la fotosíntesi), sinó també pel desenvolupament de sistemes sintètics artificials que poden ser utilitzats com a generadors d'energia.

⁶⁶ a) Pagliaro, M.; Camprestini, S.; Ciriminna, R. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 837. b) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2006**, 251, 215.

⁶⁷ a) Rüttinger, W.; Dismukes, G. C.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1. b) Yagi, M.; Kaneko, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 21. b) Romero, I.; Rodríguez, M.; Sens, C.; Mola, J.; Kollipara, M. R.; Francàs, L.; Mas-Marza, E.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1824.

L'oxidació de l'aigua a través del mecanisme concertat a 4 electrons que es mostra a l'equació (1), és termodinàmicament més favorable que a través de diversos passos seqüencials mono i bieletrònics.



Tot i que existeixen diversos oxidants potencialment capaços de transformar l'aigua en dioxigen, com per exemple Ce(IV) o MnO_4^- , les elevades barreres d'activació que deriven dels requeriments mecànics del procés, fan que resultin pràcticament inerts.^{67a}

Alguns complexos mononuclears de ruteni(II) han estat utilitzats en l'oxidació de l'aigua,⁶⁸ però el nombre de cicles catalítics és molt baix. Molt més interessant resulta l'estudi dels complexos dinuclears com a oxidants catalítics de l'aigua. La presència de dos àtoms de ruteni amb lligands aquo i múltiples estats redox, converteix aquests complexos en candidats aptes per a l'oxidació de l'aigua i de substrats orgànics en general.

Tot seguit es presenta un resum del sistema fotosintètic natural, fent especial èmfasi en el centre generador d'oxigen (CGO) i en els complexos de manganès i de ruteni capaços de catalitzar aquesta reacció d'oxidació.

I.6. Introducció a la fotosíntesi i a la catàlisi d'oxidació d'aigua

Les necessitats energètiques de la societat actual han incrementat de forma considerable en els darrers anys. Gran part de l'energia que es consumeix prové dels combustibles fòssils, una font d'energia no renovable, i que a més, provoca greus problemes ambientals. Per tant, la necessitat de trobar una energia renovable i sostenible ha esdevingut un dels reptes més importants en la societat actual. D'entre totes les energies renovables, en destaca la solar, una font d'energia, que des de fa milions d'anys, les plantes verdes transformen amb energia química útil per a la seva supervivència. El procés bioquímic a partir del qual les plantes transformen l'energia solar amb energia química es coneix amb el nom de fotosíntesi. Així doncs, si es tenen en compte les necessitats energètiques actuals, és lògic que en els últims anys hagi augmentat l'interès en desenvolupar sistemes artificials capaços de mimetitzar els sistemes naturals, podent així convertir l'energia solar amb energia química. D'entre tots aquests sistemes artificials, destaquen aquells models que mimetitzen el complex de manganès que participa en la fotosíntesi i que es troba en el fotosistema II (PSII).

⁶⁸ a) Taqui-Khan, M. M.; Ramachandraiah, G.; Mehta, S. H.; Abdi, S. H. R.; Kumar, S. *J. Mol. Cat.* **1990**, 58, 199. b) Pramanik, N. C.; Bhattacharya, S. *Transition Met. Chem.* **1997**, 22, 524. c) Zong, R.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12802.

Tot seguit es farà un breu repàs de la fotosíntesi i dels models artificials capaços de mimetitzar aquest procés bioquímic.

I.6.1. Fotosíntesi

La fotosíntesi és un procés bioquímic que permet transformar l'energia solar en energia química. En aquest procés que es dona en les plantes, algues i cianobactèries hi participen dos fotosistemes, el fotosistema I (PSI) i el fotosistema II (PSII), que treballen en sèrie d'acord amb el diagrama en Z que es mostra a la Figura I-7.

Aquests fotosistemes estan integrats a la membrana tilacoidal i contenen carotens, proteïnes i clorofil·les que capten l'energia lluminosa. A la Figura I-6 es mostra un esquema del PSII. En concret, en el PSII, la clorofil·la que capta l'energia lluminosa és l'anomenada **clorofil·la all** que té el seu màxim d'absorció a 680 nm (P_{680}). Quan aquesta clorofil·la capta un fotó passa a un estat excitat i el seu potencial redox es fa més negatiu. La disminució del potencial redox permet la seva oxidació i l'electró que s'allibera es transfereix a les plastoquinones (Q_A i Q_B), que es troben a la part acceptora del PSII (part superior Figura I-6). Posteriorment la clorofil·la es regenera gràcies a la transferència electrònica que es produeix des del complex tetranuclear de Mn que es troba a la part donora del PSII (part inferior Figura I-6). Quan s'absorbeix un segon fotó, la plastoquinona (Q_B) esdevé doblement reduïda i agafa dos protons, formant-se així l'hidroquinona (QH_2). Aquesta hidroquinona és mòbil i s'intercanvia per una nova plastoquinona (Q_B). En reaccions posteriors, l'hidroquinona (QH_2) cedeix dos electrons al PSI a través de diversos transportadors d'electrons. Aquests electrons entren en una altre cadena de transport d'electrons que desemboca amb la reducció del $NADP^+$ (Figura I-7, dreta).

En el PSII (Figura I-7, esquerra) els electrons provenen de l'oxidació de l'aigua que és oxidada a oxigen molecular. Aquesta reacció està catalitzada per un complex tetranuclear de manganès que rep el nom de centre generador d'oxigen (CGO) i que es descriu tot seguit.

Figura I-6 Esquema del PSII. Abreviatures: Mn_4 , tetràmer de manganès; Yz, tirosina redox-activa de la subunitat D1; P_{680} , donador d'electrons primari del PSII; Q_A , plastoquinona; Q_B , plastoquinona intercanviable.

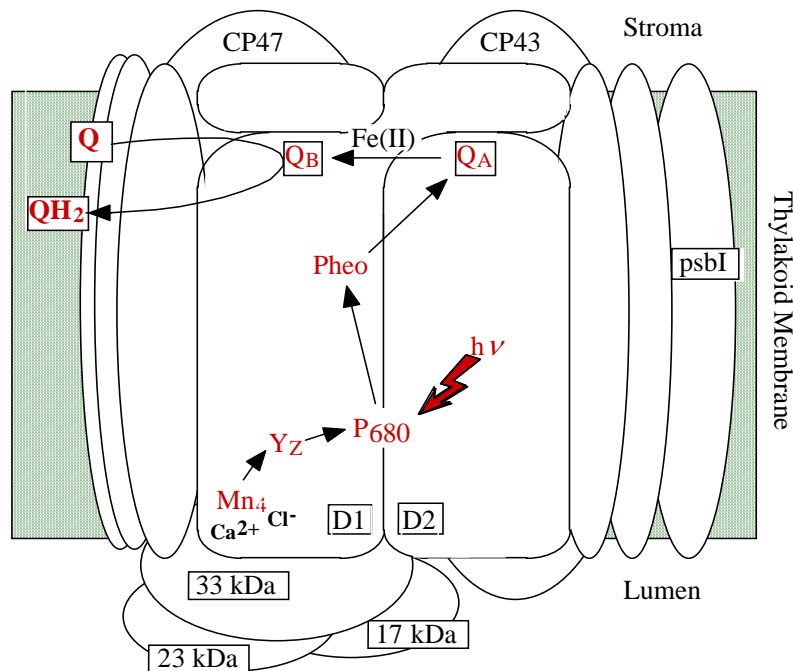
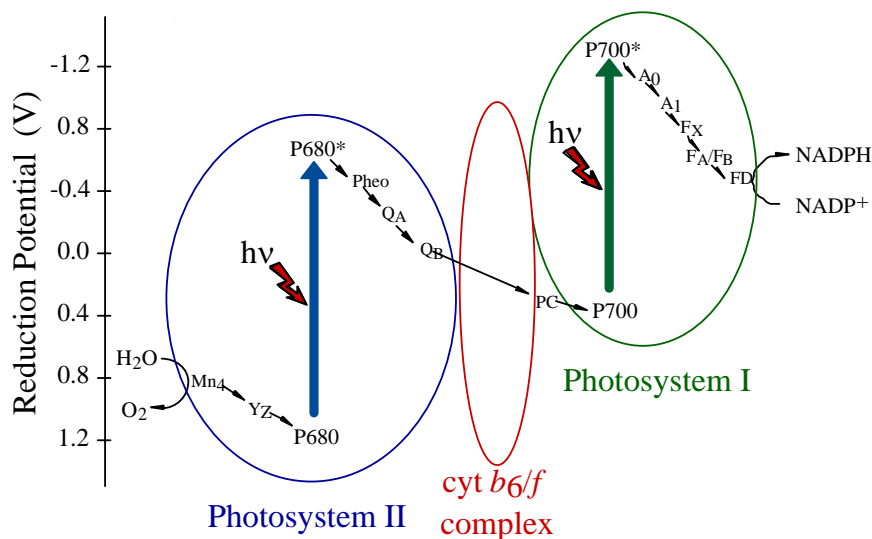


Figura I-7 Diagrama en Z de la fotosíntesi. Les fletxes negres representen la direcció de la cadena de transport d'electrons; les fletxes blaves i verdes representen les dues fotoexcitacions que tenen lloc al PSII i al PSI, respectivament. Abreviatures: Mn_4 , tetràmer de manganès; Yz, tirosina redox-activa de la subunitat D1; P_{680} , donador d'electrons primari del PSII; P_{680}^* , estat excitat; Q_A , plastoquinona; Q_B , plastoquinona intercanviable; PC, plastocianina; P_{700} , donador d'electrons del PSI; P_{700}^* , estat excitat; A_0 , clorofil·la, A_1 , quinona (vitamina K); $F_X/F_A/F_B$, centres proteics ferro-sulfur; FD, ferredoxina; NADPH, forma reduïda de del $NADP^+$.



I.6.2. Centre generador d'oxigen (CGO)

El clúster de manganès és el centre catalític de l'enzim que catalitza l'oxidació de l'aigua. Aquest enzim conjuntament amb la part del PSII directament relacionada amb l'oxidació de l'aigua rep el nom de centre generador d'oxigen (CGO). El clúster està format per 4 àtoms de Mn i d'oxigen, i un àtom de Ca. Cada vegada que es produeix l'absorció d'un fotó, el CGO augmenta en una unitat el seu estat d'oxidació. Així, tal i com es mostra a la Figura I-8 el sistema passa de forma successiva de S_0 a S_4 , seguint l'anomenat cicle de Kok.⁶⁹ L'oxigen es desprèn a l'etapa $S_4 \rightarrow S_0$, amb la recuperació simultània de l'estat d'oxidació inicial.⁷⁰

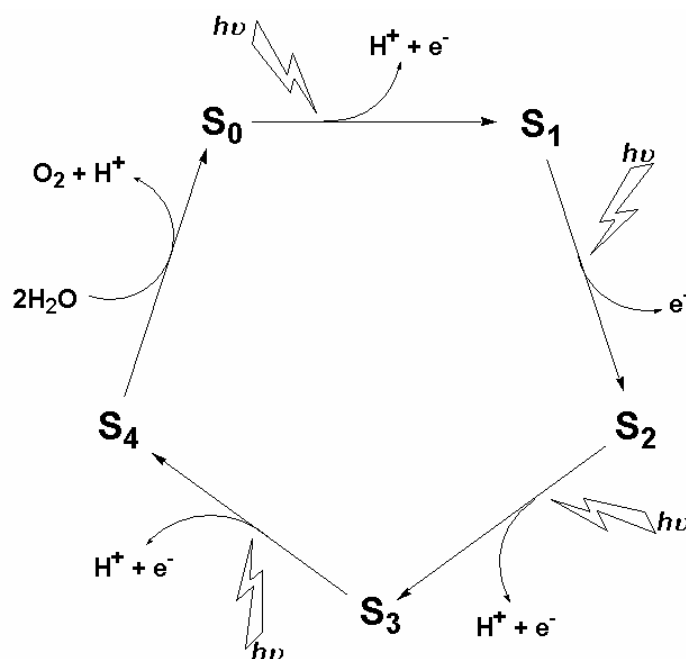


Figura I-8 Cicle de Kok.

Actualment estan apareixent nombrosos estudis relacionats amb el CGO,⁷¹ d'entre els quals destaca el treball publicat per Ferreira i col·laboradors.^{71b} En aquest treball es confirma que el CGO està format per un clúster de Mn_3CaO_4 , unit a un quart ió de Mn a través d'un enllaç μ -oxo (veure Figura I-9). En base a aquesta estructura els autors també proposen un possible mecanisme per a l'oxidació de l'aigua.

De totes maneres, com es comentarà tot seguit, la major part dels esforços actuals se centren en el disseny de nous sistemes catalítics que mimetitzen el CGO i que al mateix temps

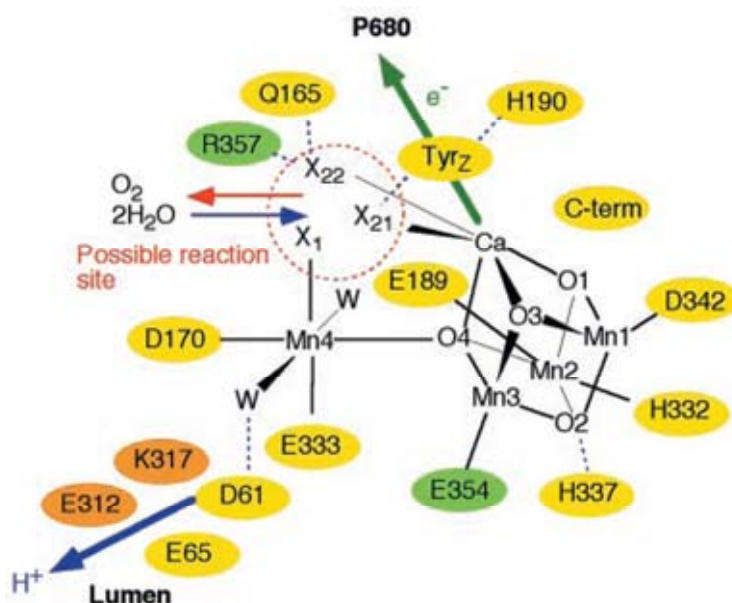
⁶⁹ Kok, B.; Forbush, B.; McGloin, M. *Photochem. Photobiol.* **1970**, 11, 457.

⁷⁰ Iuzzolino, L.; Dittmer, J.; Dörner, W.; Meyer-Klauche, W.; Dau, H. *Biochemistry.* **1998**, 37, 17112.

⁷¹ a) Rutherford, A. W.; Boussac, A. *Science.* **2004**, 303, 1782. b) Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S. *Science.* **2004**, 303, 1831. c) Haumann, M.; Liebisch, P.; Müller, C.; Barra, M.; Grabolle, M.; Dau, H.; *Science.* **2005**, 310, 1019. d) McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4455. e) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K. *Science.* **2006**, 314, 821.

permeten obtenir informació de les propietats estructurals i químiques dels intermedis involucrats en l'oxidació de l'aigua.

Figura I-9 Visió esquemàtica del CGO. Els residus de les subunitats D1, D2 i CP43 es marquen amb groc, taronja i verd, respectivament. X_1 , X_2 i X_{22} són possibles llocs d'unió de l' H_2O al $Mn4$ (X_1) i al Ca^{2+} (X_{21} i X_{22}). W→posicions de coordinació que possiblement es troben ocupades per H_2O . Els enllaços per pont d'hidrogen es simbolitzen amb línies blaves discontinües.



I.6.3. Sistemes artificials del CGO

El disseny de nous sistemes catalítics que mimetitzen el CGO s'ha incrementat notablement en els darrers anys. Tot i aquest increment, a la literatura existeixen pocs catalitzadors homogenis i heterogenis capaços de catalitzar aquesta reacció d'oxidació. A més, tot i que el CGO està constituït per 4 àtoms de Mn, la major part de catalitzadors actius en aquest procés corresponen a complexos de Ru en comptes de complexos de Mn. A continuació es farà una breu descripció dels complexos homogenis i heterogenis de Mn que s'han descrit a la literatura i que són capaços de catalitzar aquesta reacció. Pel que fa als catalitzadors homogenis i heterogenis de Ru presents a la literatura i que s'apliquen en aquest procés, aquests es descriuen a l'apartat VI.1.1 del capítol VI i a l'apartat VII.1.3 del capítol VII, respectivament.

I.6.3.1. Complexos homogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular

Un dels primers complexos de manganès que es descriu a la literatura i que mostra activitat catalítica en la reacció d'oxidació d'aigua correspon al dímer de manganès que es mostra a la

Figura I-10.⁷² Aquest complex dimèric contenint dues porfirines unides covalentment és capaç de catalitzar l'oxidació electroquímica d'aigua a potencials superiors a 1.2V vs Ag/Ag⁺, realitzant fins a un total de 9.2 cicles catalítics. En estudis posteriors, els mateixos autors han confirmat mitjançant tècniques d'espectroscòpia UV-vis i Raman,⁷³ que l'espècie catalíticament activa correspon al dímer de Mn que es mostra a la Figura I-10, on els dos centres metàl·lics presenten l'estat d'oxidació V. Els estudis de marcatge isotòpic realitzats amb aquestes espècies també han permès determinar que la formació d'oxigen per part d'aquests complexos pot involucrar un acoblament intramolecular entre els dos grups Mn^V=O, o bé un atac directa d'una molècula d'aigua sobre un d'aquests grups (Mn^V=O).

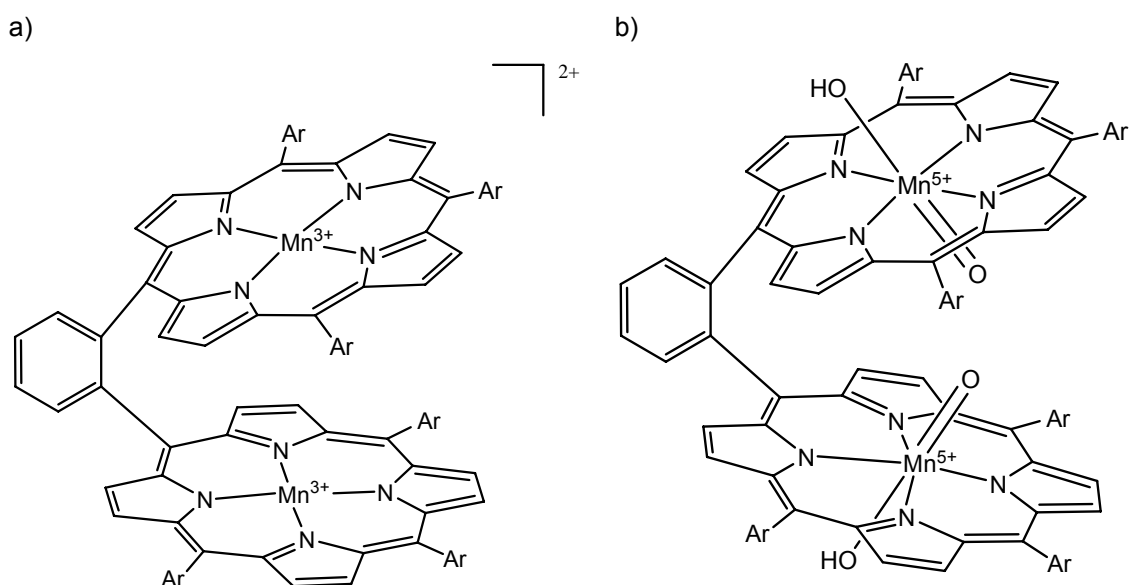


Figura I-10 a) Estructura del dímer de Mn de fórmula general $[\text{Mn}_2\text{DTMP}]^{2+}$. b) espècie catalíticament activa involucrada a la reacció d'oxidació d'aigua.

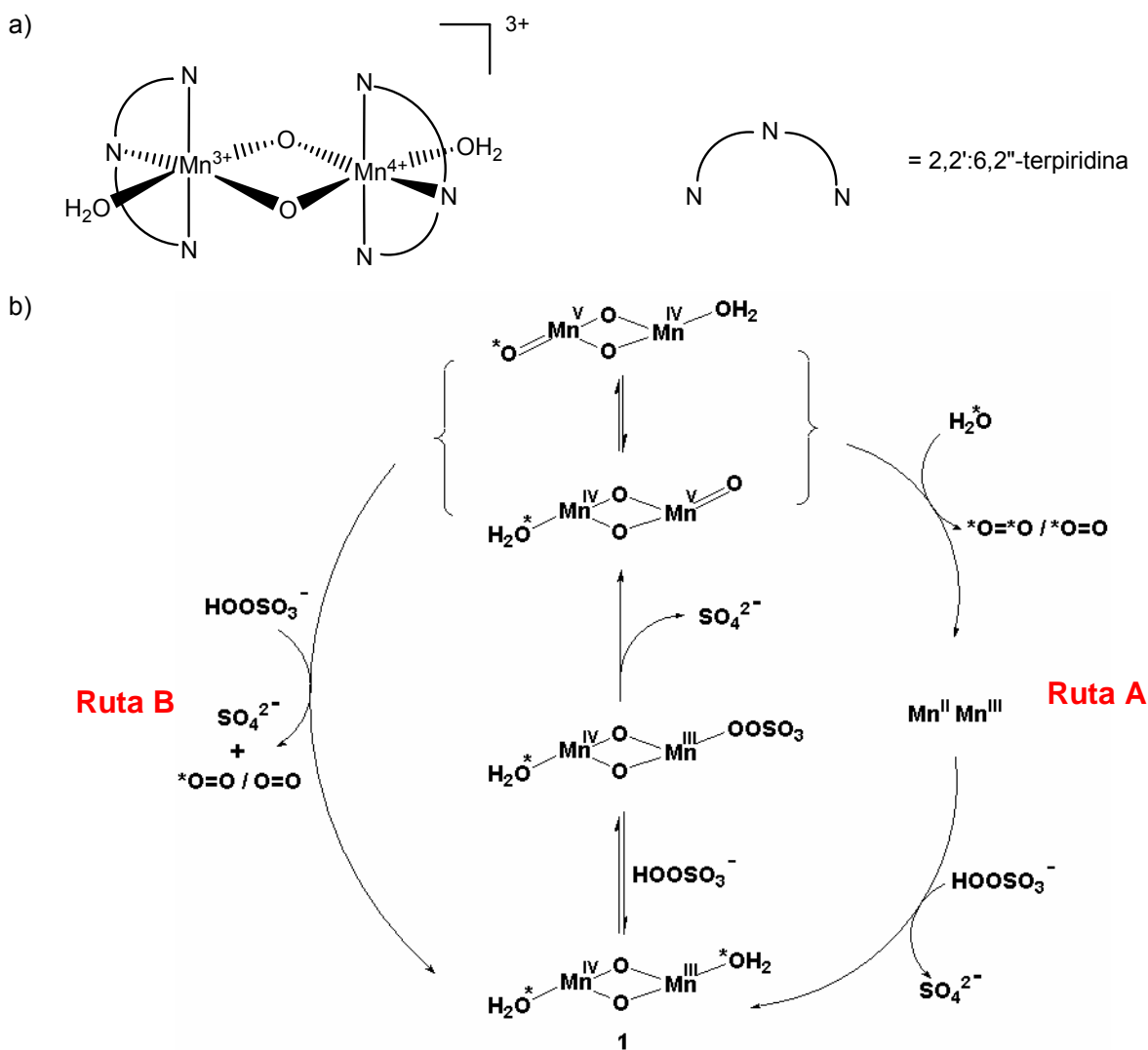
Un altre complex de manganès que també mostra activitat catalítica en aquest procés correspon al dímer de manganès de fórmula general $[(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (veure Figura I-11a). Aquest complex en presència d'un agent oxidant capaç de transferir àtoms d'oxigen com per exemple KHSO_5 (oxone), és capaç de realitzar fins a un total de 50 cicles catalítics. De totes maneres, els estudis de marcatge isotòpic realitzats amb aquest complex, demostren que a diferència del que succeeix en les espècies descrites anteriorment, l'oxigen que es forma prové tant de l'atac de l'espècie catalíticament activa sobre l'agent oxidant (oxone) (veure ruta B, Figura I-11b), com de l'atac d'aquesta espècie sobre l'aigua (veure ruta A, Figura I-11b).

⁷² Naruta, Y.; Sasayama, M.; Sasaki, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1839.

⁷³ Shimazaki, Y.; Nagano, T.; Takesue, H.; Ye, B. H.; Tani, F.; Naruta, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 98-100.

Finalment, comentar que com a conseqüència del baix nombre de complexos de manganès homogenis capaços de catalitzar aquesta reacció, actualment els esforços en aquest àmbit estan enfocats en el disseny de nous catalitzadors que mostrin activitat en aquest procés.⁷⁴

Figura I-11 a) Estructura del dímer de manganès de fórmula general $[(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. b) Mecanisme proposat per la generació catalítica d' O_2 amb el mateix complex. El símbol " * " indica ^{18}O .



⁷⁴ a) Poulsen, A. K.; Rompel, A.; McKenzie, C. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6916. b) Gao, Y.; Liu, Jianhui.; Wang, M.; Na, Y.; Åkermark, B.; Sun, L. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1987.

I.6.3.2 Complexos heterogenis de manganès aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular

Dins d'aquest grup, uns dels primers exemples que es descriuen a la literatura corresponen als complexos dimèrics de fórmula general $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}(\mu\text{-O})_2\text{L}_4](\text{ClO}_4)_3$ (d'on L= bpy, **1a** o bé L= phen, **1b**). Així, la suspensió d'aquests complexos en medi aquós i en presència d'un oxidant químic com per exemple el Ce(IV), produeix oxigen molecular.⁷⁵ Cal destacar que el complex **1a** mostra una major activitat que el complex **1b**, la qual cosa s'atribueix al menor potencial de reducció que presenta el complex **1a**.^{75b}

En publicacions posteriors s'ha descrit un altre dímer de manganès de fórmula general $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]^+$, que també és capaç de catalitzar aquest procés sota les mateixes condicions catalítiques. A més, l'adsorció d'aquest complex en materials ceràmics ("clay suports") també mostra activitat catalítica, assolint-se fins un total de 10 cicles catalítics, uns resultats que són comparables als obtinguts per a la suspensió aquosa d'aquest complex en presència de Ce(IV).⁷⁶

Recentment, el grup del professor Narita i col·laboradors ha publicat un estudi en què s'ha dut a terme l'heterogeneïtzació del complex descrit anteriorment, i de fórmula general $[(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, sobre suports ceràmics ("clay suports").⁷⁷ L'heterogeneïtzació d'aquest complex sobre aquests suports millora l'activitat catalítica respecte condicions homogènies, en què aquest complex no és capaç de generar oxigen utilitzant nitrat de Ce(IV) com a agent oxidant. El catalitzador suportat, en canvi, sota les mateixes condicions catalítiques assoleix un total de 13.5 cicles catalítics, la qual cosa indica que l'heterogeneïtzació d'aquest compost sobre suports ceràmics estabilitza el dímer de manganès. Finalment, només afegir que en aquest mateix treball també s'ha analitzat l'activitat catalítica del complex de fórmula general $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$, que assoleix un total de 0.63 cicles catalítics. La menor activitat catalítica d'aquest complex respecte a la del dímer de manganès contenint dos lligands H_2O de fórmula general $[(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, suggereix que aquests dos lligands H_2O terminals estan involucrats en la catàlisi.

⁷⁵ Ramaraj, R.; Kira, A.; Kaneko, M. *Chem. Lett.* **1987**, 261. b) Ramaraj, R.; Kira, A.; Kaneko, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 825.

⁷⁶ Gobi, K. V.; Ramaraj, R.; Kaneko, M. *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, L7-L11.

⁷⁷ a) Yagi, M.; Narita, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8084. b) Narita, K.; Kuwabara, T.; Sone, K.; Shimizu, K. I.; Yagi, M. *Journal of Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 23107.

Capítol II

Objectius generals i organització de la memòria

II.1. Objectius generals

A l'inici d'aquesta tesi doctoral, les principals línies de recerca del grup d'investigació, del qual formo part, se centren en la síntesi de complexos mono i dinuclears de ruteni aplicats en diferents processos de tipus catalític com hidrogenacions, transferències d'hidrogen, epoxidacions, oxidació d'aigua a oxigen molecular, entre d'altres. Tenint en compte que el treball desenvolupat en aquesta Tesi segueix aquestes línies de recerca generals, la descripció dels objectius generals plantejats en aquest treball es realitza en funció de la nuclearitat que presenten aquests complexos.

- **Complexos mononuclears de ruteni**

En aquest apartat es presenten principalment els resultats de les investigacions sobre la capacitat coordinant del lligand N-tridentat bpea i les propietats que aquest lligand confereix a diferents complexos mononuclears de ruteni. Aquest lligand va ser escollit per diverses raons:

- La flexibilitat del lligand, que permet tant la coordinació facial com la meridional entorn del centre metàl·lic.
- La no equivalència dels tres àtoms de nitrogen, que en un entorn octaèdric genera diferents tipus d'isòmers geomètrics.
- La diferent naturalesa dels àtoms de nitrogen (aromàtic vs alifàtic), que provoca diferents efectes/influències trans.
- La facilitat de preparació, que permet obtenir quantitats relativament importants de lligand seguint rutes sintètiques molt simples.

Aquest conjunt de propietats han fet que el lligand N-tridentat bpea hagi estat àmpliament estudiat en la síntesi de complexos de Mn i de Ru. En els complexos de Mn s'ha observat que aquest lligand pot adoptar tant la coordinació facial com meridional entorn del centre metàl·lic, mentre que en els complexos de Ru, el mode de coordinació meridional encara no ha estat observat. És per aquest motiu, doncs, que un dels objectius principals d'aquest apartat és la síntesi de nous complexos mononuclears de Ru que continguin el lligand N-tridentat bpea coordinat tant en disposició facial com meridional, així com també l'estudi de l'efecte que provoquen els dos modes de coordinació en les propietats d'aquests complexos. A continuació es comenten amb més detall els objectius específics que es volen assolir en aquest apartat i que són:

- La síntesi i la posterior caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica de nous complexos mononuclears de ruteni contenint el lligand N-tridentat bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) i diferents lligands auxiliars com el dmsó, lligands de tipus fosfina o el lligand CH₃CN.

- L'estudi de les reaccions de substitució i isomerització que tenen lloc en els complexos contenint el lligand N-tridentat bpea i lligands dmsó.
- L'estudi de l'efecte que provoca la coordinació (meridional o facial) del lligand bpea amb combinació amb diferents lligands de tipus fosfina (PPh₃, dppe), sobre l'activitat catalítica d'aquests complexos en reaccions de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics.
- L'estudi, en complexos contenint el lligand acetonitril, del procés d'hidròlisi d'aquest lligand, establint una relació de la velocitat d'hidròlisi amb les propietats electròniques i estèriques dels lligands auxiliars de cada compost.

- **Complexos dinuclears de ruteni**

Tal com s'ha descrit a la introducció general, la conversió fotoquímica d'aigua a oxigen per part de les plantes verdes, és un procés molt important per l'ecosistema del nostre planeta, ja que aquesta reacció contribueix de manera important en la producció d'oxigen que respirem i a la vegada, és una reacció prometedora de cara a obtenir noves fonts d'energia renovables i ambientalment sostenibles. La importància d'aquesta reacció ha fet incrementar el nombre de sistemes que són capaços de catalitzar aquesta reacció. Malgrat tot, a la literatura se'n descriuen molt pocs exemples, d'entre els quals destaca el complex dimèric de fórmula general *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺, sintetitzat pel nostre grup de recerca. Tenint en compte el baix nombre de catalitzadors que s'han descrit en aquest àmbit, un dels objectius principals d'aquest apartat és, doncs, la síntesi de nous catalitzadors homogenis i heterogenis que siguin capaços de catalitzar aquest procés. A continuació es comenten amb més detall els objectius específics que es volen assolir en aquest apartat i que són:

- La síntesi i la posterior caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'una nova família d'aquocomplexos dinuclears de ruteni amb el lligand dinucleant Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazola) i els lligands N-tridentats, trpy (2,2':6',2''-terpiridina) i bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina).
- L'estudi de les propietats catalítiques d'aquests nous complexos i la posterior comparació d'aquests resultats catalítics amb els obtinguts pel complex *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺.
- El disseny d'una estratègia sintètica que permeti l'heterogeneïtzació dels corresponents aquocomplexos dinuclears de ruteni sobre diferents suports conductors.
- L'estudi i la posterior comparació de les propietats espectroscòpiques i electroquímiques d'aquests sistemes heterogenis amb les propietats dels seus anàlegs estructurals en fase

homogènia, per tal de comprovar si el procés d'heterogeneïtzació altera de manera significativa les característiques d'aquestes espècies.

- L'estudi de les propietats catalítiques d'aquests sistemes heterogenis enfront la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular i la posterior comparació d'aquests resultats catalítics amb els obtinguts pels seus anàlegs estructurals en fase homogènia.

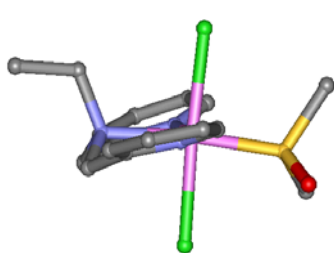
II.2. Organització de la memòria

Amb la finalitat de donar un discurs lògic al treball realitzat en aquesta tesi doctoral, la memòria també s'ha organitzat en funció de la nuclearitat que presenten els complexos.

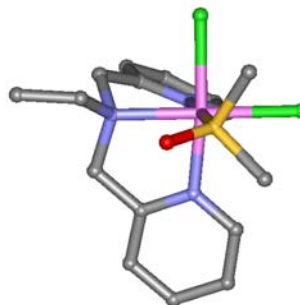
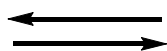
Així, en els capítols III, IV i V es descriuen els complexos mononuclears de ruteni contenint el lligand N-tridentat bpea i els lligands auxiliars dmso, lligands de tipus fosfina (PPh_3 i dppe) i CH_3CN , respectivament. En els capítols VI i VII, en canvi, es descriuen els complexos dinuclears de ruteni que mostren activitat catalítica en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. Finalment, en el darrer capítol d'aquesta memòria (capítol VIII) es detallen les conclusions generals d'aquest treball.

Capítol III

Estudis mecanístics d'una nova família de complexos de Ru(II) contenint lligands Cl i dmsó



trans,mer-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsó)], **2a**



cis, fac-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsó)], **2b**

En aquest capítol s'han sintetitzat i caracteritzat completament dos isòmers geomètrics del complex [Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsó)], **2**, així com també el complex [Ru^{II}Cl(bpea)(dmsó)₂]Cl, **3**. Els estudis cinètics que s'han realitzat amb aquests complexos han proporcionat informació sobre el procés de conversió del complex **2a** al complex **3** i també sobre el mecanisme d'isomerització de **2a** a **2b**, que té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu. Els càlculs DFT també estan d'acord amb aquests resultats experimentals, confirmant que el procés d'isomerització entre aquests dos complexos té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu.

TAULA DE CONTINGUTS

III.1. Introducció.....	43
III.2. Objectius.....	45
III.3. Resultats i discussió.....	46
III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	46
III.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	50
III.3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig.....	50
III.3.2.2. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	50
III.3.2.3. Espectroscòpia UV-vis.....	53
III.3.3. Estudis Cinètics.....	54
III.3.4. Estudis Computacionals.....	59
III.3.5. Química redox.....	62
III.4. Conclusions.....	63
III.5. Secció experimental.....	64
III.5.1. Instrumentació i mesures.....	64
III.5.2. Materials.....	64
III.5.3. Preparacions.....	65
III.5.3.1. <i>trans,mer</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsu)], 2a	65
III.5.3.2. <i>cis, fac</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(dmsu)], 2b	65
III.5.3.3. <i>trans, fac</i> -[Ru ^{II} Cl(bpea)(dmsu) ₂]Cl, 3	66
III.5.4. Estudis Cinètics.....	66
III.5.5. Cristal·lització dels complexos.....	67
III.5.6. Detalls Computacionals.....	67
III.6. Material suplementari.....	69

CAPÍTOL III. Estudis mecanístics d'una nova família de complexos de Ru(II) contenint lligands Cl i dmsO.

III.1. Introducció

Durant les últimes tres dècades els complexos de ruteni han experimentat un avenç molt important donades les seves múltiples aplicacions en catàlisi,¹ fotoquímica i fotofísica² i més recentment en química supramolecular³ i bio-inorgànica.⁴

També resulta interessant la utilització d'aquestes espècies com a agents terapèutics.⁵ Tal com s'ha comentat en el capítol I (*apartat 1.2.3*), la majoria d'agents terapèutics corresponen a complexos de ruteni amb lligands Cl, dmsO així com també amb lligands polipiridílics.⁶ Un exemple és el complex de Ru(III) anomenat NAMI-A,⁷ que presenta una activitat antimetastàtica considerable. Aquest fet ha provocat que aquest complex es trobi a la fase I d'investigació clínica a més d'esdevenir un referent estructural de nous agents terapèutics. Un repte encara més important en aquest camp és la comprensió del mecanisme d'acció a partir del qual aquests complexos interaccionen amb el DNA de les cèl·lules tumorals. Es coneix que aquest

¹ a) Murahashi, S. I.; Takaya, H.; Naota, T. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 19-24; b) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599-2660; c) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A. *J. Mol. Cat.: A Chem.* **2006**, *251*, 215-220; d) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150-4156; e) Jáuregui-Haza, U. J.; Dessoudeix, M.; Kalck, Ph.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Catal. Today.* **2001**, *66*, 297-302.

² a) Organic and Inorganic Photochemistry; Ramamurthy, V.; Schanze, K. S. Eds. M. Dekker: New York, 1998; b) Thompson, D. W.; Schoonover, J. R.; Graff, D. K.; Fleming, C. N.; Meyer, T. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **2000**, *137*, 131-134; c) Toma, H. E.; Serrasqueiro, R. M.; Rocha, R. C.; Demets, G. J. F.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Ribeiro, P. E. A.; Donnici, C. L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **2000**, *135*, 185-191; d) Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201-228; e) Romero, M. I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Collomb-Dunand-Sauthier, M. N.; Deronzier, A.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1689-1694; f) Balzani, V.; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97-115; g) Dattelbaum, D. M.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4938-4939; h) Nikolau, S.; Toma, H. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 352-359; i) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; González, G.; Martínez, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5403-5409.

³ a) Belser, P.; von Zelewsky, A.; Frank, M.; Seel, C.; Vogtle, F.; De Cola, L.; Barigelletti, F.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076-4086; b) Faiz, J.; Philippopoulos, A. I.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; Pikramenou, Z. *Adv. Func. Mat.* **2007**, *17*, 54-58; c) Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254-1266.

⁴ a) Kelly, S. O.; Barton, J. K. *Science* **1999**, *238*, 375-381; b) Hall, D. B.; Holmlin, R. E.; Barton, J. K. *Nature* **1996**, *384*, 731-735; c) Burrows, C. J.; Muller, J. G. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1109-1151; d) Schuster, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253-260; e) Weatherly, S. C.; Yang, I. V.; Thorp, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1236-1237; f) Clarke, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 209-233; g) Schmid, W. F.; Zorbas-Seifried, S.; John, R. O.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Roller, A.; Galanski, M.; Chiorescu, I.; Zorbas, H.; Keppler, B. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3645-3656.

⁵ Ma, D. L.; Che, C. M.; Siu, F. M.; Yang, M.; Wong, K. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 740-749.

⁶ a) Velders, A. H.; Bergamo, A.; Alessio, E.; Zangrando, E.; Haasnoot, J. G.; Casarsa, C.; Cocchietto, M.; Zorzet, S.; Sava, G. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1110-1121; b) Bratsos, I.; Serli, B.; Zangrando, E.; Katsaros, N.; Alessio, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 975-992.

⁷ a) Sava, G.; Alessio, E.; Bergamo, A.; Mestroni, G. Sulfoxide ruthenium complexes: non-toxic tools for the selective treatment of solid tumour metastases. *Topics in Biological Inorganic Chemistry*; Springer-Verlag GmbH & Co.: Berlin, **1999**; pp 143-169; b) Sava, G.; Clerici, K.; Capozzi, I.; Cocchietto, M.; Gagliardi, R.; Alessio, E.; Mestroni, G.; Perbellini, A. *Anti-Cancer Drugs* **1999**, *10*, 129-138; c) Sava, G.; Gagliardi, R.; Bergamo, A.; Alessio, E.; Mestroni, G. *Anticancer Res.* **1999**, *19*, 969-972.

mecanisme d'acció involucra interaccions de tipus π -stacking i/o la substitució dels lligands Cl i/o dmsó. Per aquest motiu, doncs, la comprensió dels mecanismes de substitució que tenen lloc en aquests complexos és de gran importància. Aquests processos de substitució també són importants en àrees de recerca tals com la química supramolecular donat que els complexos Ru-Cl-dmsó s'utilitzen com a elements fonamentals per a la construcció d'arquitectures complexes en 3D.⁸

A més, el complex [RuCl₂(dmsó)₄], així com d'altres complexos Ru-Cl-dmsó contenint d'altres lligands coordinats, són molt interessants com a precursors catalítics^{9, 10} i també com a catalitzadors en reaccions de transferència d'hidrogen,¹¹ hidrogenacions,¹² α -alquilacions de cetones,¹³ oxidacions aeròbiques d'alcohols,¹⁴ oxidacions d'èters alifàtics a èsters,¹⁵ isomeritzacions d'alcohols,¹⁶ oxidacions selectives de sulfurs d'aril amb oxigen molecular,¹⁷ etc.

⁸ a) Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroh, C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4262-4271; b) Iengo, E.; Zangrando, E.; Minatel, R.; Alessio, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1003-1013; c) Roche, S.; Haslam, C.; Heath, S. L.; Thomas, J. A. *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1681-1682.

⁹ a) Tony, K. J. *Reac. Kin. Catal. Lett.* **1997**, *60*, 145-155; b) Kohichi, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 2233-2336; c) Morvillo, A.; Forti, L.; Bressan, M. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 951-957.

¹⁰ Okumura, T.; Morishima, Y.; Shiozaki, H.; Yagyu, T.; Funahashi, Y.; Ozawa, T.; Jitsukawa, K.; Masuda, H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2007**, *80*, 507-517.

¹¹ a) Naz, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 759-765; b) Suresh, I.; Aruna, S. K. *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **2003**, *42B*, 2805-2807; c) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Sullivan, B. P.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2040-2048; d) Kwong, H. L.; Lee, W. S.; Lai, T. S.; Wong, W. T. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 66-69.

¹² Khan, M. M. T.; Mohiuddin, R.; Vancheesan, S.; Swamy, B. *Ind. J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical* **1981**, *20A*, 564.

¹³ Martínez, R.; Brand, G.J.; Ramón, D.J.; Yus, M. *Tet. Lett.* **2005**, *46*, 3683-3686.

¹⁴ Khenkin, A.M.; Shimon, L.J.W.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3331-3339.

¹⁵ Gonsalvi, L.; Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A. *Chem. Commun.* **2002**, *3*, 202-203.

¹⁶ van der Drift, R.C.; Sprengers, J.W.; Bouwman, E.; Mul, W.P.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Drent, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *8*, 2147-2155.

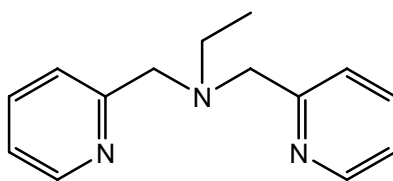
¹⁷ a) Srivastava, R. S.; Milani, B.; Alessio, E.; Mestroni, G. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 15-17; b) Huynh, M. H. V.; Witham, L. M.; Lasker, J. M.; Wetzler, M.; Mort, B.; Jameson, D. L.; White, P. S.; Takeuchi, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 308-309; c) Riley, D. P.; Shumate, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3179-3184.

III.2. Objectius.

La comprensió dels mecanismes de substitució que tenen lloc en els complexos Ru-Cl-dmso és un repte important en química mèdica, sobretot de cara a comprendre els mecanismes d'acció a partir dels quals aquests complexos interaccionen amb el DNA de les cèl·lules tumorals, i també en àrees de recerca tals com la química supramolecular.

Tenint en compte aquests precedents, doncs, al llarg d'aquest capítol ens hem plantejat la síntesi d'una nova família de complexos amb lligands Cl, dmso i el lligand N-tridentat bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) (veure Gràfic III-1).

Paral·lelament també ens hem plantejat estudiar, mitjançant estudis cinètics i càlculs DFT, les reaccions de substitució i isomerització que pateix el complex *trans,mer*-[Ru^{II}(Cl)₂(bpea)(dmso)], **2a**, uns estudis que poden proporcionar informació sobre els possibles mecanismes d'interacció d'aquests complexos amb el material genètic dels organismes vius.



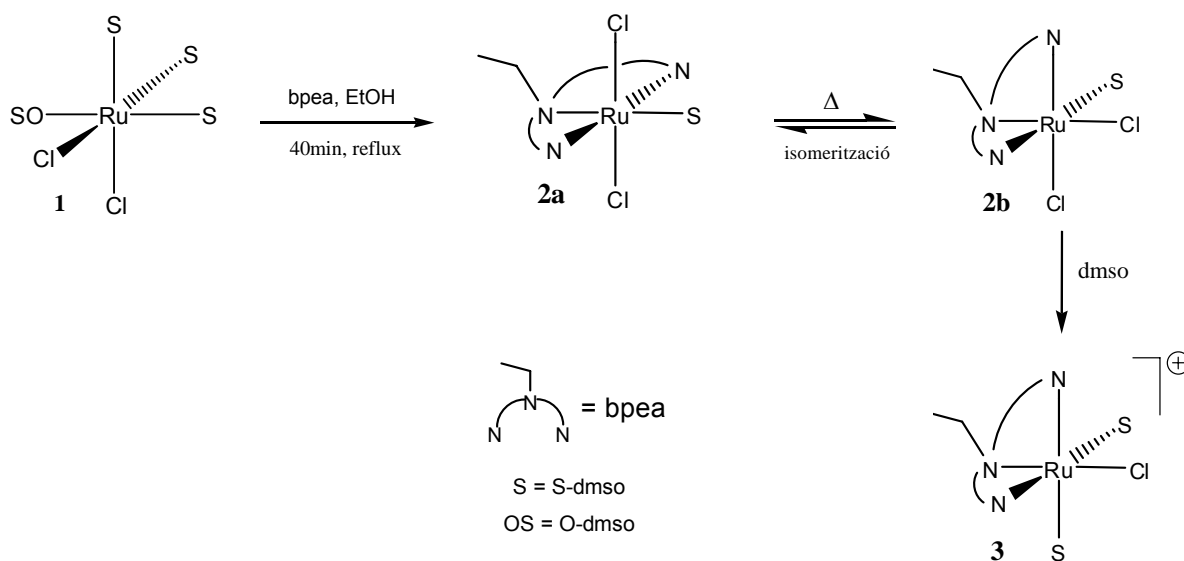
bpea

Gràfic III-1

III.3 Resultats i discussió

III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.

A l'Esquema III-1 resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per a preparar els dos isòmers estructurals *trans,mer*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2a**, i *cis,fac*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2b**, i el complex *trans,fac*-[Ru^{II}Cl(bpea)(dmsO)₂]Cl, **3**.



Esquema III-1

La reacció de quantitats equimolars de *fac*-[RuCl₂(dmsO-O)(dmsO-S)₃], **1** i el lligand tridentat bpea en etanol, a reflux durant 40 minuts sota atmosfera de nitrogen, dona lloc al complex *trans,mer*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2a**, amb un rendiment moderat. En aquest complex el lligand tridentat bpea es troba coordinat en disposició meridional, essent el primer complex de ruteni descrit a la literatura i completament caracteritzat, on aquest lligand adopta aquesta inusual coordinació. Si en la reacció anterior es manté el reflux durant 12 hores, s'obté l'isòmer *cis,fac*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2b**, amb un rendiment també moderat. El complex **2b** també es pot obtenir mantenint una dissolució de **2a** en EtOH a 75°C durant 5 hores. El fet de que l'isòmer **2a** evolucioni cap a l'isòmer **2b** sota condicions de temperatura elevada indica que l'isòmer **2a** és el cinèticament afavorit, i que el **2b** és l'isòmer termodinàmicament més afavorit. Per últim, la reacció de l'isòmer **2a** amb un excés de dmsO genera el complex bis-dmsO *trans,fac*-[Ru^{II}Cl(bpea)(dmsO)₂]Cl, **3**. Cal destacar que la generació del complex **3** implica la isomerització prèvia del complex **2a** al complex **2b**. En aquests complexos, la notació *trans/cis* fa referència a la coordinació del lligand dmsO respecte a l'àtom de nitrogen alifàtic del lligand bpea i la notació *fac/mer* fa referència a la disposició que adopta el lligand bpea en coordinar-se al centre metàl·lic.

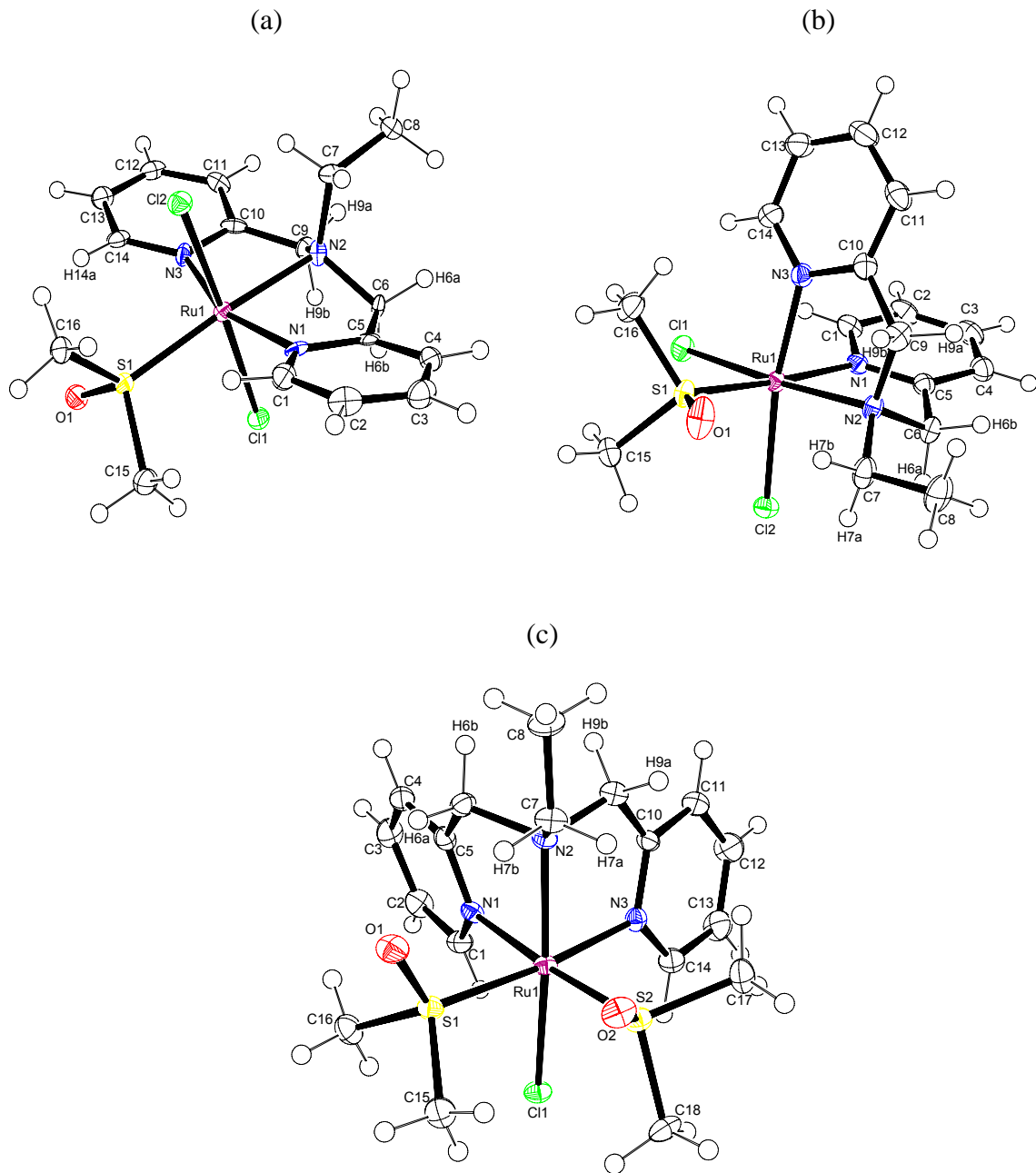
Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtinguts cristalls adequats per realitzar la difracció de raig X de monocristall per als complexos **2a**, **2b**, i **3**. Els diagrames d'ORTEP, juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms, es mostren a la Figura III-1. Les corresponents dades cristal·logràfiques així com els angles i distàncies d'enllaç més significatius es presenten a la Taula III-1 i Taula III-2, respectivament.

Els complexos **2a**, **2b** i **3** presenten un entorn de coordinació octaèdric distorsionat. Tots els valors de les distàncies i angles d'enllaç són comparables als trobats a la bibliografia per a altres complexos similars.¹⁸ L'enllaç Ru-S del complex **3** és uns 35-40 pm més llarg que el dels complexos **2a** i **2b**, un fenomen que es pot explicar per la repulsió estèrica que existeix entre els lligands dmso situats en disposició *cis* en complexos octaèdrics.¹⁹ Els lligands dmso en els tres complexos també presenten enllaços per pont d'hidrogen intramoleculars amb el lligand bpea: **2a**, C14-H14a-O1 (C14-H14a, 0.950 Å; H14a-O1, 2.534 Å; C14-O1, 3.145 Å, 139.59°); **2b**, C7-H7b-O1 (0.991 Å, 2.188 Å, 3.063 Å, 146.44°); **3**, C15-H15b-O2 (0.960 Å, 2.546 Å, 3.278 Å, 133.07°), C7-H7a-O2 (0.970 Å, 2.590 Å, 3.188 Å, 120.05°), C7-H7b-O1 (0.969 Å, 2.279 Å, 3.122 Å, 144.93°), C6-H6a-O1 (0.970 Å, 2.500 Å, 3.240 Å, 132.97°).

¹⁸ a) Laurent, F.; Plantalech, E.; Donnadiou, B.; Jiménez, A.; Hernández, F.; Martínez-Ripoll, M.; Biner, M.; Llobet, A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3321-3331; b) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Sullivan, B. P.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2040-2048; c) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8385-8394; d) Sala, X.; Poater, A.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Solans, X.; Parella, T.; Santos, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 612-618; e) Katz, N. E.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 272-277; f) Katz, N. E.; Fagalde, F.; Katz, N. D. L.; Mellace, M. G.; Romero, I.; Llobet, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3019-3023; g) Serrano, I.; Llobet, A.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Benet-Buchholz, J.; Parella, T.; Campelo, J.; Luna, D.; Marinas, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(6), 2644-2651; h) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306-5307; i) Sala, X.; Rodríguez, A. M.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; von Zelewsky, A.; Benet-Buchholz, J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9283-9290.

¹⁹ Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W. M.; Calligaris, M.; Sava, G.; Zorzet, S. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4099-4106.

Figura III-1 Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50% de probabilitat) de l'estructura molecular dels complexos (a) **2a**, (b) **2b** i (c) **3**.



Taula III-1 Dades cristal·logràfiques dels complexos **2a**, **2b** i **3**.

	2a	2b	3
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ ORuS	C ₁₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ ORuS	C ₂₀ H ₃₇ Cl ₂ N ₃ O ₄ RuS ₂
Pes molecular	477.40	477.40	619.62
Sistema Cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
a [Å]	9.4262(17)	9.9997(2)	9.503(4)
b [Å]	26.571(15)	13.3928(3)	11.590(5)
c [Å]	7.8177(15)	13.9841(3)	23.607(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	112.251(3)	91.5940(10)	91.805(7)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1812.3(6)	1872.08(7)	2598.8(18)
Unitats/cel·la	4	4	4
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	1.750	1.694	1.715
μ [mm ⁻¹]	1.284	1.243	1.584
R ₁ ^[a] , [I > 2σ(I)]	0.0420	0.0301	0.0350
wR ₂ ^[b] [all data]	0.1083	0.0788	0.0819

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left[\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)\}} \right]^{1/2}, \text{ on } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0042P)^2] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Taula III-2 Selecció de distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç pels complexos **2a**, **2b** i **3**.

	2a	2b	3
Ru1-N3	2.070(4)	2.0420(13)	2.094(2)
Ru1-N1	2.085(4)	2.1028(13)	2.101(2)
Ru1-N2	2.153(4)	2.1354 (13)	2.143(2)
Ru1-S1	2.2236(13)	2.2412(5)	2.2776(9)
Ru1-Cl2	2.4117(13)	2.4249(4)	2.2642(9) ^[a]
Ru1-Cl1	2.4378(13)	2.4414(4)	2.4110(1)

^[a] longitud de l'enllaç Ru-S2

III.3.2. Propietats espectroscòpiques

III.3.2.1 Espectroscòpia d'infraroig

Els espectres IR de tots els complexos presenten les bandes característiques dels lligands bpea i dmsu. Pels dos isòmers **2a** i **2b** i també pel complex **3** els espectres són similars, presentant un "stretching" ν_{SO} a 1052, 1068 i 1081 cm^{-1} , respectivament. L'absència de vibracions importants en el rang de 920-930 cm^{-1} indica que els lligand dmsu es coordinen a través de l'àtom de S.^{20,21} Els espectres d'aquests tres complexos es mostren a la Figura S-4 del material suplementari.

III.3.2.2 Espectroscòpia ¹H-RMN

Els espectres de RMN 1D i 2D dels complexos **2a**, **2b** i **3** s'han enregistrat en CD₂Cl₂ i MeOD, i la seva assignació es detalla a la secció experimental. Tots aquests espectres, que apareixen en el material suplementari, s'han pogut assignar i confirmen que l'estructura dels complexos en dissolució és la mateixa que en estat sòlid. Per aquest motiu, doncs, la numeració que s'utilitza a la secció experimental és la mateixa que la de les estructures cristal·lines dels complexos (Figura III-1).

²⁰ Smith, M. K.; Gibson, J. A.; Young, C. G.; Broomhead, J. A.; Junk, P. C.; Keene, F. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1365-1370.

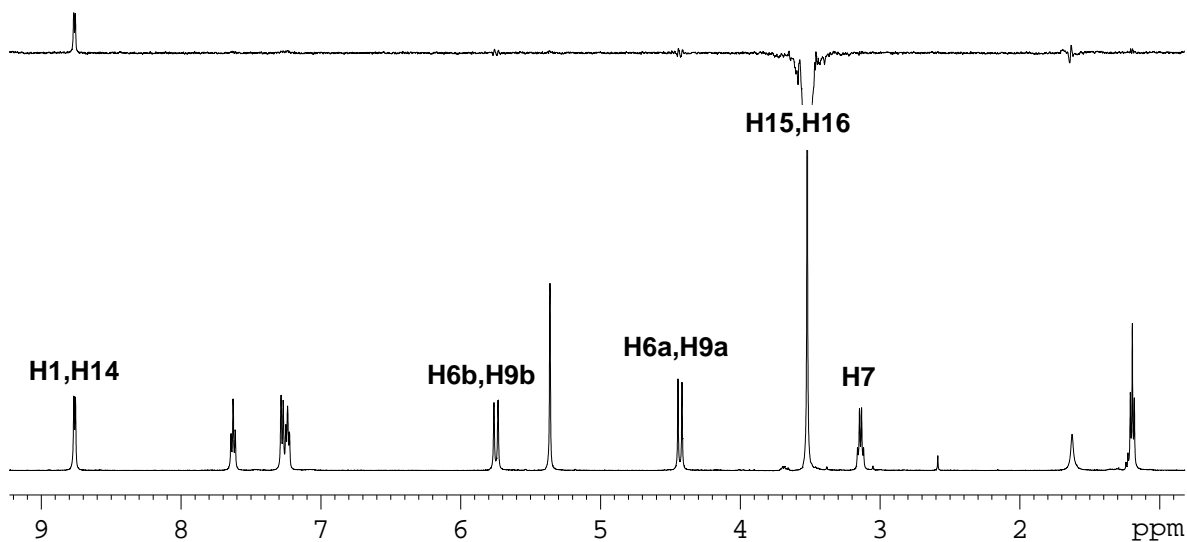
²¹ Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *15*, 83-154.

A la Figura III-2 es mostren els espectres de ^1H -RMN dels complexos **2a**, **2b** i **3**, on es pot veure que els quatre àtoms d'hidrogen benzílics **H6** i **H9**, que en el lligand bpea lliure són equivalents, deixen de ser-ho quan el lligand es coordina al centre metàl·lic, apareixent així en forma de doble doblet. Aquests senyals ens proporcionen informació sobre la geometria de coordinació del lligand bpea. Així, els protons **H6b** i **H9b** del complex **2a**, que apareixen a 5.75 ppm, presenten uns desplaçaments de l'ordre d'un ppm més grans que els corresponents desplaçaments observats en el cas dels complexos **2b** i **3**, indicant que aquests protons estan molt més desapantellats quan el lligand bpea es coordina en disposició meridional que quan ho fa en disposició facial. El mode de coordinació del lligand bpea també afecta els desplaçaments dels protons metilènics **H7**, que apareixen al voltant d'uns 3.14 ppm per l'isòmer *trans,mer-2a*, a 4.09 i 4.15 ppm per l'isòmer *cis,fac-2b* i a 4.12 ppm pel complex **3**. Cal destacar que, a causa de l'asimetria de la molècula, els dos protons **H7a-b** del complex *cis,fac-2b* són diastereotòpics.

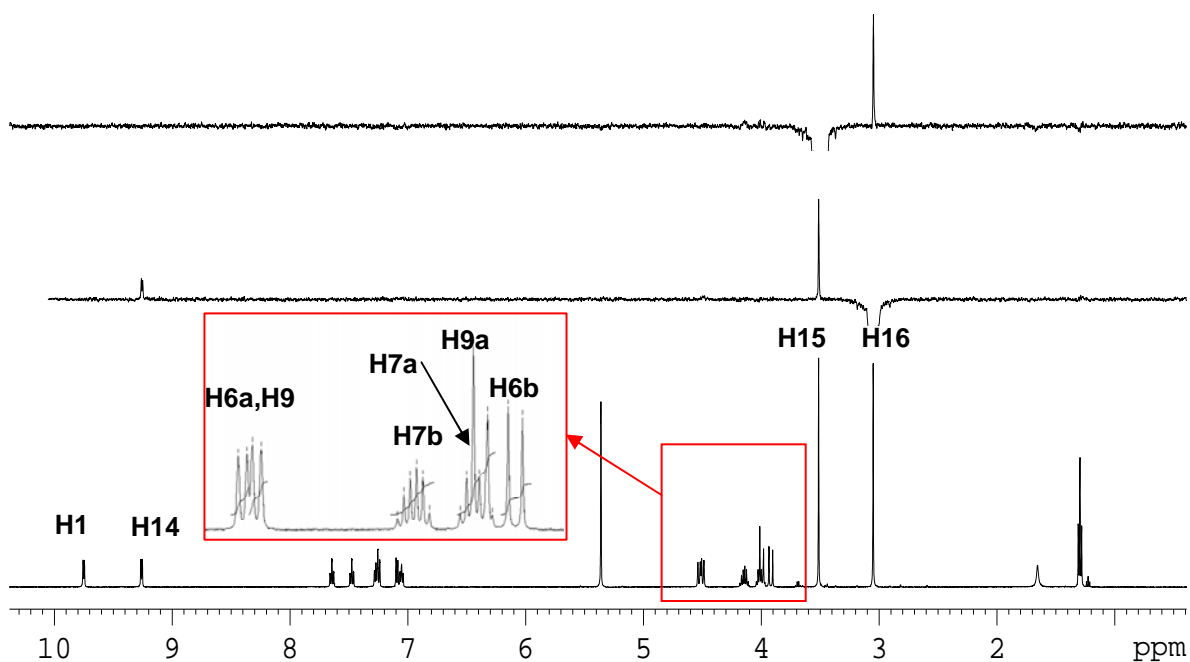
Una altre característica interessant dels espectres de RMN d'aquests complexos són els NOE's intral·ligand existents entre els lligands dmso i bpea. Així, en el complex **2a** s'observa un sol NOE entre els hidrògens dels grups metil del lligand dmso (H15, H16) i els protons H1 i H14 del lligand bpea, la qual cosa indica que el pont d'hidrogen H14a-O1 que s'observa en estat sòlid es perd en dissolució i que el lligand dmso presenta una lliure rotació a través de l'enllaç Ru-S. En el complex **2b**, en canvi, s'observa un NOE entre H16 (3.05ppm) i H14 (9.27ppm) (veure Figura III-2b), que ens permet identificar i diferenciar els dos grups metil del lligand dmso.

Figura III-2 a) Espectre de ^1H -RMN del complex **2a**. Part superior: espectre NOE-1d després d'irradiar els dos grups metil del lligand dmsò. b) Espectre de ^1H -RMN del complex **2b**. Part superior: espectre NOE-1d després d'irradiar els dos grups metil del lligand dmsò. Requadre interior: ampliació de la zona de l'espectre compresa entre 3.8 i 4.7 ppm. c) Espectre de ^1H -RMN del complex **3**.

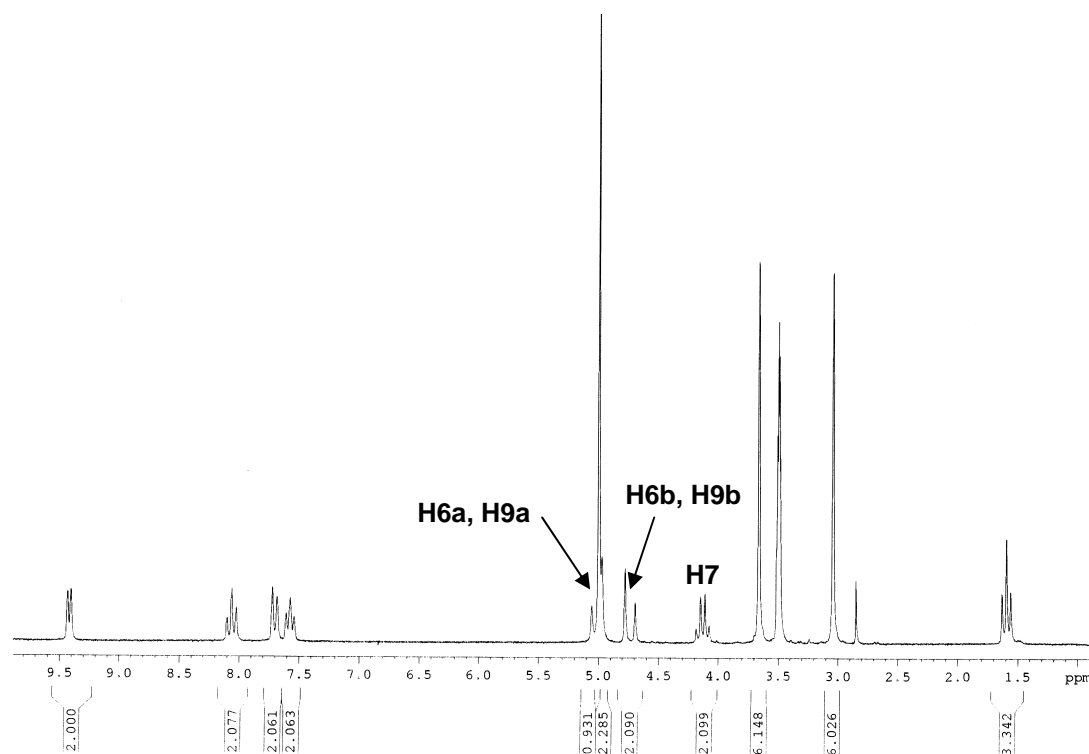
a)



b)



c)

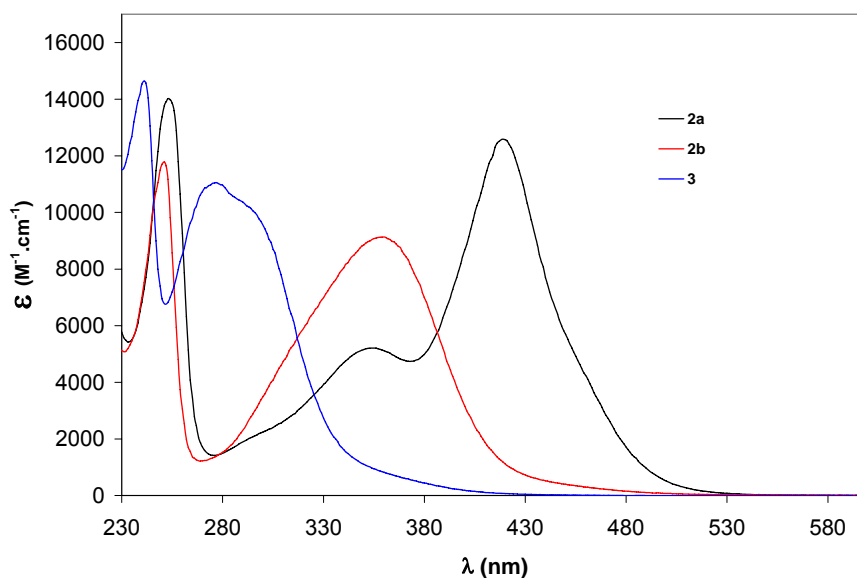


III.3.2.3 Espectroscòpia UV-vis

Els espectres UV-vis dels complexos **2a**, **2b** i **3** es mostren a la Figura III-3. Aquests complexos presenten absorcions per sota dels 300 nm que corresponen a transicions $\pi-\pi^*$ de tipus intral·ligand, i absorcions per sobre dels 300 nm que corresponen a les bandes MLCT, $d\pi-\pi^*$ Ru-bpea.²² Pel complex **2a** s'observa un desplaçament batocròmic respecte al complex **2b** ($\lambda_{\text{màx}}=417\text{nm}$ ($\epsilon=12603$), 352nm ($\epsilon=5228$) i $\lambda_{\text{màx}}=363\text{nm}$ ($\epsilon=9126$), 327nm ($\epsilon=6250$), respectivament). D'acord amb la bibliografia existent per a complexos similars contenint el lligand trpy,^{8a} aquestes observacions es poden interpretar a partir de la teoria del camp cristal·lí. Així, en el complex **2b**, la disposició *cis* dels dos lligands Cl exerceix una forta influència *trans* sobre els àtoms de N del lligand bpea que al mateix temps produeix un fort desdoblament del camp cristal·lí. Aquest fet provoca una disminució energètica dels orbitals HOMO mentre que els orbitals π^* LUMO mantenen el mateix nivell energètic. Cal destacar que aquesta disminució energètica dels orbitals HOMO també està d'acord amb el desplaçament cap a longituds d'ona menors de les bandes UV-vis del complex **2b** respecte al complex **2a**, amb el valor dels potencials redox, que es comentaran més endavant a l'apartat III.3.5, així com també amb la major estabilitat termodinàmica, obtinguda per càlculs DFT, del complex **2b** respecte **2a**.

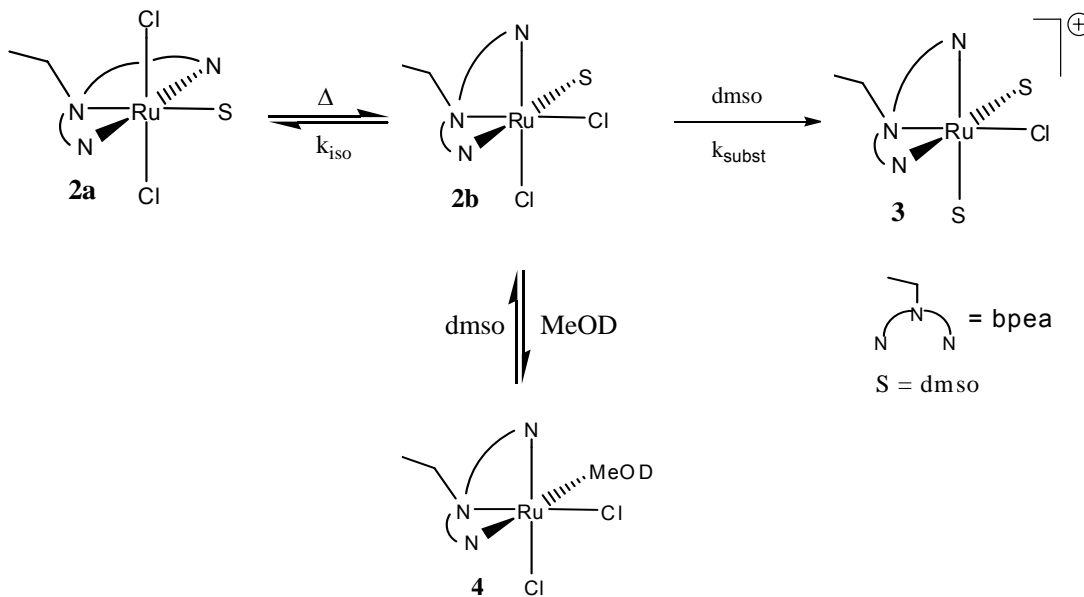
²² Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150-4156.

Figura III-3 Espectres UV-vis dels complexos **2a**, **2b** i **3** enregistrats en EtOH.



III.3.3 Estudis Cinètics

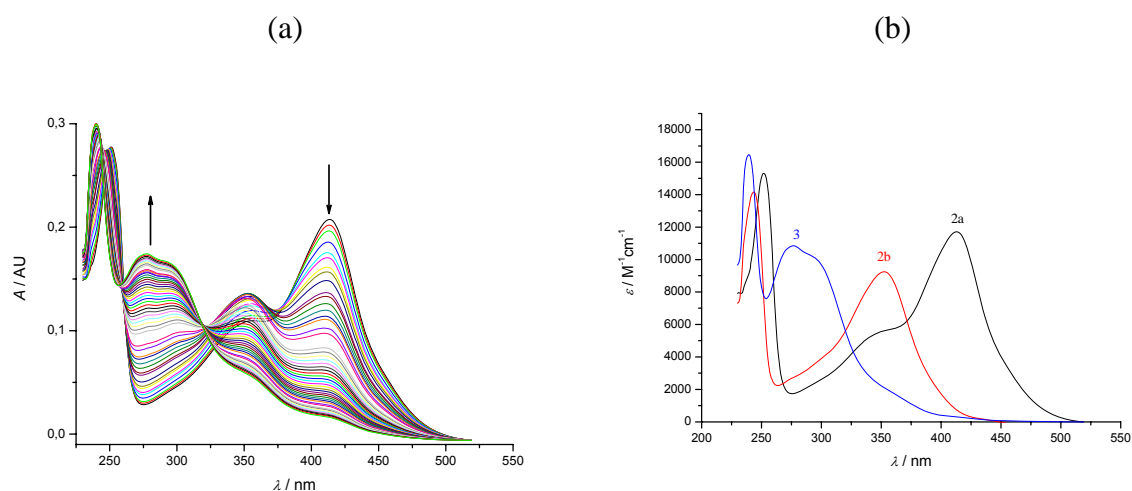
En aquest apartat s'han estudiat les reaccions d'isomerització i substitució que tenen lloc en la conversió de l'isòmer **2a** a **3** (veure Esquema III-2).



Aquests estudis s'han realitzat a diferents temperatures, utilitzant diferents dissolvents i variant les concentracions del complex **2a**, Cl⁻ i dmsO. La conversió de **2a** a **3** s'ha seguit per UV-vis i el tractament matemàtic de les dades, per tal d'obtenir els paràmetres cinètics i termodinàmics, s'ha realitzat amb el programa de simulació SPECFIT.

A la Figura III-4a es mostren els canvis espectrals que es produeixen cada 2 minuts, quan una dissolució del complex **2a** en MeOH, amb un excés de dmsO, es manté a una temperatura de 50°C. El tractament matemàtic d'aquestes dades mostra la presència de dos reaccions consecutives: a) isomerització inicial de **2a** a **2b** (amb una $k_{\text{iso}} = 0.018 \text{ min}^{-1}$); b) substitució del lligand clorur del complex **2b** per dmsO generant-se així el complex bis-dmsO **3** (amb una $k_{\text{subst}} = 0.029 \text{ min}^{-1}$). Aquest tractament matemàtic també ens ha permès obtenir els espectres calculats els quals es mostren a la Figura III-4b. La bona correlació dels espectres calculats amb els espectres experimentals (veure Figura III-3) demostra que el mecanisme de conversió proposat a l'Esquema III-2 és vàlid.

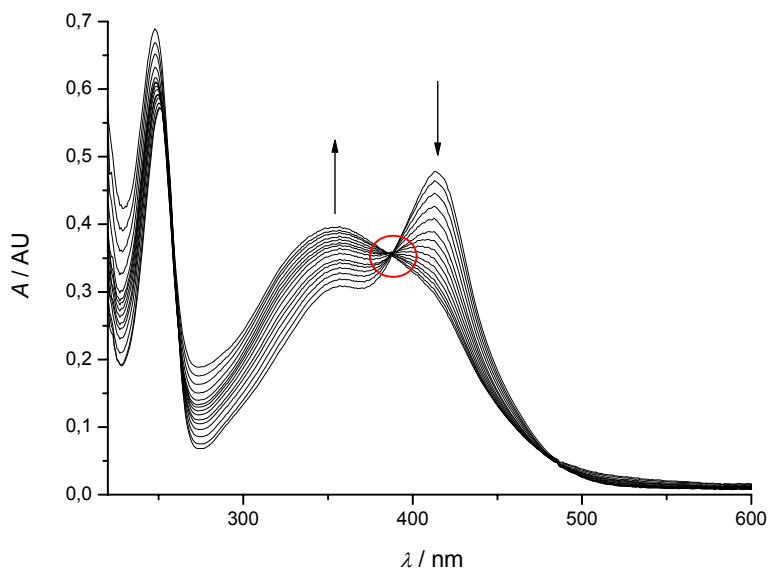
Figura III-4 (a) Canvis espectrals observats en la conversió de **2a**→**3** a 50°C amb excés de dmsO ($[\mathbf{2a}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{dmsO}] = 0.01 \text{ M}$); mesures fetes cada 2 minuts durant 4h. (b) Espectres UV-vis calculats amb l'SPECFIT.



Per tal d'aprofundir en el mecanisme d'isomerització del complex **2a** al **2b**, també s'han fet una sèrie d'experiments en MeOH a diferents concentracions d'ions Cl^- , $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, i a diferents temperatures. Els canvis espectrals observats durant les sis primeres hores de reacció mostren un punt isobàstic a una $\lambda = 394 \text{ nm}$ (veure Figura III-5). Quan es requereixen majors temps de reacció, el punt isobàstic desapareix observant-se al mateix temps un augment seguit d'una disminució de l'absorbància a una $\lambda = 385 \text{ nm}$ (veure Figura S-6). En aquest cas, el perfil cinètic obtingut encaixa amb un model que involucra dues reaccions consecutives de pseudo-primer ordre. Com en el cas anterior, la primera reacció correspon a la isomerització de **2a** a **2b** amb una constant k_{iso} inversament proporcional a la $[\text{Cl}^-]$. En la segona reacció, en canvi, es produeix la substitució del lligand Cl^- per MeOH. El seguiment d'aquesta reacció per RMN de ^1H i ^{13}C en CD_3OD , confirma que després de la isomerització del complex **2a** al **2b** es produeix la substitució del lligand dmsO per CD_3OD , generant el complex *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{CD}_3\text{OD})]$, **4** (veure Esquema III-2 i Figura S-7 del material suplementari). Cal

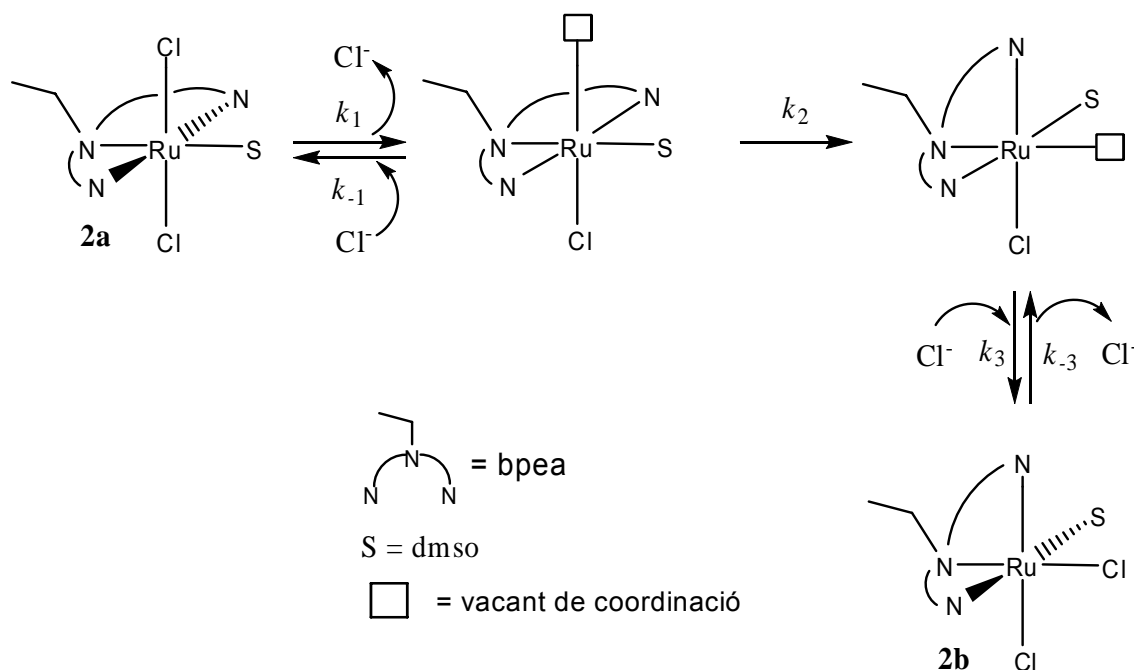
destacar que quan aquests experiments es porten a terme amb concentracions d'ions Cl^- elevades, $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$, no s'observa cap mena de reacció, fet que demostra que la reacció de substitució té lloc a través de l'isòmer **2b**.

Figura III-5 Canvis espectrals observats amb la conversió de **2a** a **2b** en MeOH durant les sis primeres hores de reacció, $[\mathbf{2a}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.



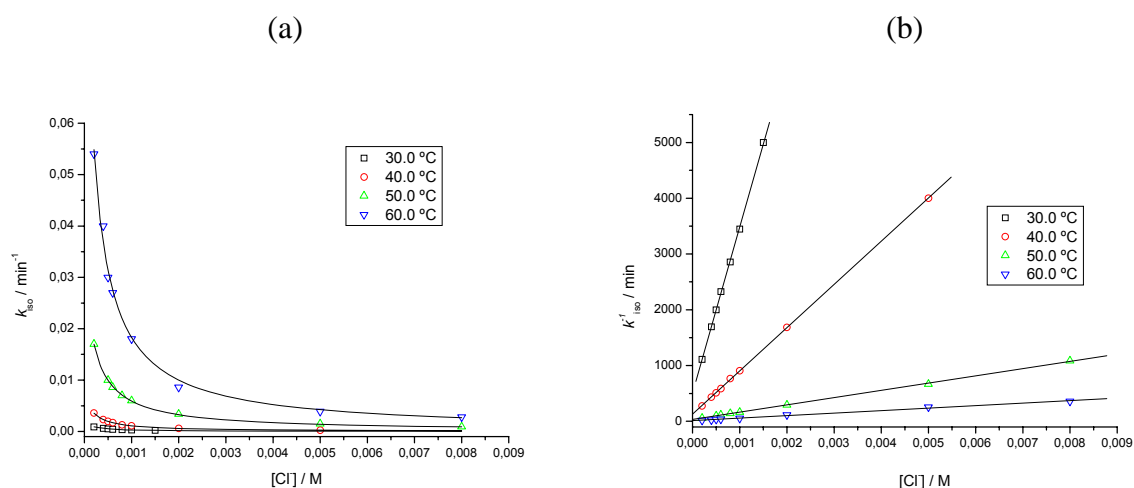
Tal i com es pot observar a la Figura III-6, la constant k_{iso} mostra una relació inversament proporcional a la $[\text{Cl}^-]$. Aquesta dependència indica la presència d'un pre-equilibri, a on un dels lligands Cl^- es dissocia abans de produir-se la isomerització. Aquest fet dóna suport a un mecanisme dissociatiu enlloc d'un mecanisme que impliqui una reorganització intramolecular del lligand bpea sense descoordinació de cap dels lligands monodentats. A més, el fet de que la velocitat d'aquest procés tingui una clara dependència amb la polaritat del dissolvent utilitzat (veure Taula III-3 entrades 5-8) també dóna suport a un mecanisme dissociatiu ja que en aquest cas, l'intermedi de la reacció correspon a una espècie carregada i per tant, molt més influenciable per la polaritat del dissolvent. Tenint en compte tota aquesta informació, doncs, el mecanisme proposat per la reacció d'isomerització de **2a** a **2b** és el que es mostra a l'Esquema III-3. En el primer pas de la reacció es produeix una dissociació d'un dels lligands Cl^- generant-se així una espècie pentacoordinada. En el segon pas de la reacció el lligand bpea es reorganitza fins a adoptar una geometria facial entorn del centre metàl·lic. Finalment, en l'últim pas de la reacció el lligand Cl^- es torna a coordinar generant així el complex *cis, fac* **2b**. Tot i que en el primer i últim pas de reacció es produeixen dos equilibris de dissociació, la velocitat d'aquests dos processos és molt diferent. Aquesta diferència en la velocitat d'ambdós processos és deguda al diferent entorn de coordinació que presenta el lligand Cl^- . Així, en el primer pas de la reacció els dos lligands Cl^- es troben coordinats en *trans* l'un respecte l'altre mentre que en l'últim pas de la reacció el lligand Cl^- es torna a coordinar en disposició *trans* al

nitrogen alifàtic del lligand bpea, fet que produeix un efecte *trans* molt més gran i, per tant, es tradueix amb un augment de la velocitat de la reacció.²³



Esquema III-3

Figura III-6 (a) Representació de la constant de primer ordre k_{iso} respecte $[\text{Cl}^-]$ per la reacció d'isomerització de **2a** a **2b** en MeOH ($[\mathbf{2a}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$). (b) Representació de $1/k_{\text{iso}}$ respecte $[\text{Cl}^-]$ en MeOH ($[\mathbf{2a}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$).



²³ a) Davies, J. A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1981**, 24, 115-187; b) Coe, B. J.; Glenwright, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 5-80.

Taula III-3 Valors de les constants de primer ordre de la reacció d'isomerització de **2a** a **2b** mesurats a 60°C en diferents dissolvents.

Entrada	Dissolvent (polaritat relativa) ²⁴	[2a] (mM)	[Cl ⁻] mM	k _{obs} × 10 ² (min ⁻¹)
1	MeOH (0.762)	0.05	0.5	3.1
2		0.10	0.5	2.9
3		0.20	0.5	2.8
4		0.60	0.5	3.2
5		0.05	0.05	5.4
6	EtOH (0.654)	0.05	0.05	2.7
7	1-Propanol (0.617)	0.05	0.05	1.8
8	2-Propanol (0.564)	0.05	0.05	1.1

L'equació de velocitats tenint en compte el mecanisme de l'Esquema III-3 i després d'aplicar l'aproximació de l'estat estacionari correspon a l'equació que es mostra tot seguit:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2} [\text{trans-mer-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{bpea})]] \quad (1)$$

Amb un excés de clorurs (condicions de pseudo-primer ordre), la constant de velocitat k_{iso} es pot expressar segons les equacions 2 i 3.

$$k_{\text{iso}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{k_{\text{iso}}} = \frac{k_{-1} [\text{Cl}^-]}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \quad (3)$$

De la representació gràfica de 1/k_{iso} respecte [Cl⁻] (Figura III-6b) es pot determinar el valor de K₁k₂ (d'on K₁ = k₁/k₋₁), que és de K₁k₂ = 5.9·10⁻⁹ M·min⁻¹. Els paràmetres d'activació calculats a partir del diagrama d'Eyring (veure Figura S-8 del material suplementari) són els següents: ΔH[‡] = 135 ± 6 kJ mol⁻¹ i ΔS[‡] = 52 ± 19 J·mol⁻¹·K⁻¹. L'elevat valor que presenta l'entalpia d'activació (ΔH[‡]) és molt lògic ja que en el primer pas de la reacció s'ha de produir el trencament d'un enllaç assolint-se així l'espècie pentacoordinada. El valor de l'entropia d'activació (ΔS[‡]) també

²⁴ Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Publishers, 2nd ed., 1988.

està d'acord amb el mecanisme proposat. Aquest valor positiu és degut principalment al primer pas de la reacció ja que en aquest pas és a on es generen espècies carregades positivament. En el segon pas de la reacció, en canvi, el valor de l'entropia d'activació és proper a zero ja que en aquest cas tan sols es produeix una reorganització del lligand bpea, procés amb una baixa demanda entròpica.

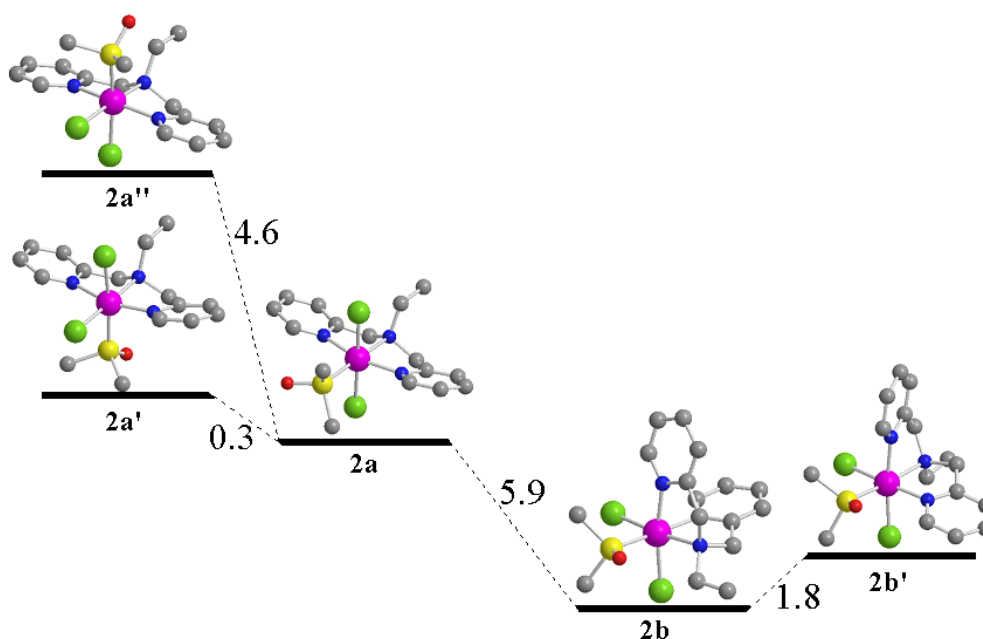
III.3.4 Estudis Computacionals

Per tal de confirmar el mecanisme d'isomerització que té lloc en passar de l'isòmer **2a** a l'isòmer **2b** també s'han fet estudis computacionals emprant càlculs DFT. Aquests càlculs ens han permès obtenir informació sobre l'estabilitat d'aquestes espècies, a més d'obtenir informació estructural i electrònica dels intermedis i dels estats de transició implicats en aquest mecanisme de reacció.

L'estructura del complex **2a** presenta una energia superior a la de l'isòmer **2b**. La diferència energètica entre els dos isòmers en estat gasos és de $5.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, essent menys estable l'isòmer **2a**, amb el bpea en disposició meridional. Si tenim en compte l'efecte del dissolvent, la diferència energètica augmenta fins a les $7.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tal i com es pot observar a la Figura III-7, els valors d'energia lliure de Gibbs també corroboren que l'isòmer **2a** és el menys estable, amb una diferència energètica de 5.1 o $5.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, depenent de l'estat, gas o líquid, respectivament. Aquests resultats estan d'acord amb els resultats experimentals en els quals s'observa que l'isòmer **2a** és el cinèticament afavorit i el **2b** és el termodinàmicament afavorit.

També s'han computat la resta d'isòmers del complex $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dmsO-S})]$ amb el lligand bpea coordinat amb disposició meridional i facial. Quan el lligand bpea es coordina amb disposició meridional, cal considerar dos isòmers més anomenats **2a'** i **2a''**. Quan el lligand es coordina en disposició facial, en canvi, tan sols s'ha de tenir en compte un altre isòmer anomenat **2b'**. El diagrama energètic (Figura III-7) posa de manifest que cap dels isòmers (**2a'**, **2a''**, **2b'**) esdevé més estable, la qual cosa està d'acord amb el fet de que els isòmers **2a** i **2b** siguin els únics que s'obtenen experimentalment.

Figura III-7 Diagrama energètic dels isòmers **2a**, **2a'**, **2a''**, **2b** i **2b'** incloent-hi l'efecte del dissolvent (Energies lliures de Gibbs en kcal·mol⁻¹).



Per a la isomerització de **2a** a **2b** s'han contemplat dos mecanismes diferents, un primer mecanisme en el qual no es produeix cap trencament d'enllaç anomenat "mecanisme intramolecular" (Figura III-8) i un segon mecanisme en el qual es produeix un primer trencament de l'enllaç Ru-Cl i la posterior formació del mateix enllaç anomenat "mecanisme dissociatiu" (Figura III-9).

En el mecanisme d'isomerització intramolecular, l'angle dièdric format pels tres àtoms de nitrogen i l'àtom de ruteni N3-Ru-N2-N1 va disminuint de forma progressiva dels 180° als 90°. El mecanisme intramolecular presenta barreres energètiques lligades a aquest angle dièdric i té el punt de màxima energia amb un angle de 140°. L'estructura aproximada de l'estat de transició **2-TS-im** es mostra a la Figura III-8. Donat que les espècies involucrades en aquest mecanisme són espècies neutres, l'efecte del dissolvent no provoca cap mena d'influència energètica.

En el mecanisme d'isomerització dissociatiu, tal i com s'ha vist en els estudis cinètics descrits anteriorment, en el primer pas de la reacció es produeix una descoordinació d'un dels àtoms de clor, seguida d'una reorganització del lligand bpea i la posterior recoordinaió del lligand Cl⁻. Destacar que en aquest mecanisme de reacció els efectes del dissolvent són molt importants ja que en aquest cas molts dels intermedis de reacció són espècies carregades. La despesa energètica en el primer pas de la reacció és de 16.8 kcal·mol⁻¹ mentre que en el segon pas de la reacció, en el qual es produeix la reorganització del lligand bpea assolint-se així l'espècie pentacoordinada **2-TS-dm**, aquesta despesa és força menor, 9.2 kcal·mol⁻¹. El petit valor

energètic associat al trencament heterolític de l'enllaç Ru-Cl és conseqüència de l'elevada energia de solvatació de l'anió clorur en dissolvents polars.²⁵ Segons els càlculs teòrics, doncs, el mecanisme dissociatiu també és el més favorable ja que l'energia lliure de Gibbs necessària per aquest procés és de tan sols 26.0 kcal·mol⁻¹. Els valors entròpics també estan d'acord amb el fet de que el mecanisme dissociatiu sigui el més favorable. Així, tal i com s'observa en els estudis cinètics de l'apartat anterior, el valor d'entropia pel mecanisme dissociatiu és positiu, 29.2 J·mol⁻¹, mentre que pel mecanisme intramolecular aquest valor és negatiu, -5.9 J·mol⁻¹.

Figura III-8 Diagrama energètic del mecanisme intramolecular incloent els efectes del dissolvent (Energies lliures de Gibbs en kcal·mol⁻¹).

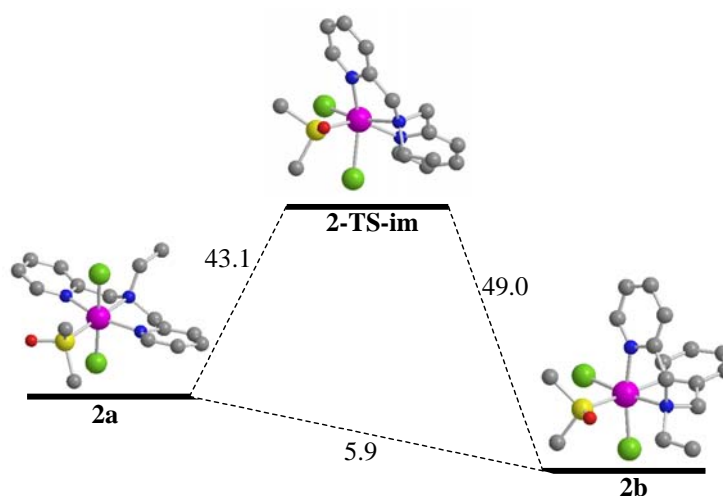
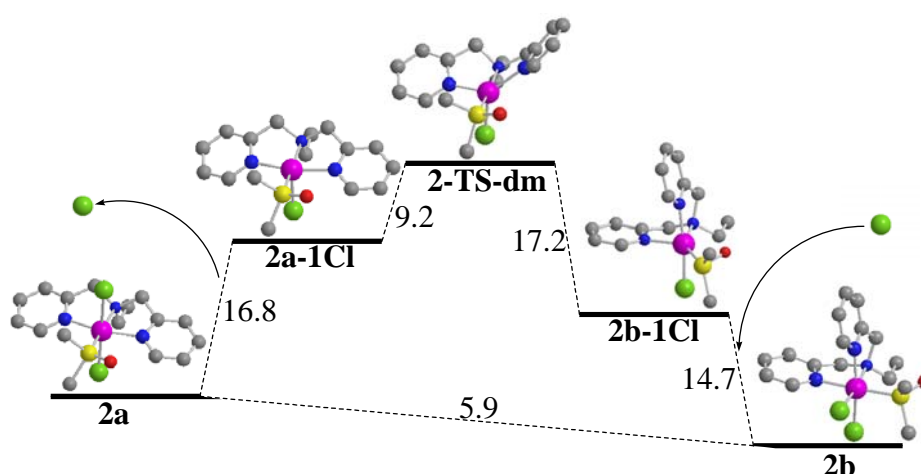


Figura III-9 Diagrama energètic del mecanisme dissociatiu incloent els efectes del dissolvent (Energies lliures de Gibbs en kcal·mol⁻¹).



²⁵ Rossin, A.; Gonsalvi, L.; Phillips, A. D.; Maresca, O.; Lledós, A.; Peruzzini, M. *Organometallics*, submitted.

III.3.5 Química redox

Les propietats redox dels complexos descrits al llarg d'aquest capítol s'han analitzat mitjançant voltametria cíclica (VC). Les VC dels complexos **2a**, **2b** i **3** ($1 \cdot 10^{-3}$ M) en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAH presenten una ona quasi reversible corresponent a l'oxidació de Ru(II)/Ru(III). Les dades electroquímiques dels diferents complexos es mostren a la Taula III-4. Les VC dels complexos es presenten a la Figura S-5 del material suplementari.

Taula III-4 Dades electroquímiques dels complexos **2a**, **2b** i **3** enregistrades a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Complex	$E_{1/2}$ (V)(vs.SSCE)	ΔE_p (mV)
2a	0.53	190
2b	0.56	220
3	1.04	220

Comparant el potencial d'ona mitja del procés redox Ru(II)/Ru(III) del complex **2b** ($E_{1/2} = 0.56$ V) respecte al del complex **2a** ($E_{1/2} = 0.53$ V), s'observa un augment de potencial d'uns 30 mV. Tal i com s'ha descrit a la secció d'espectroscòpia UV-vis, aquesta diferència és deguda a l'estabilització energètica que pateixen els orbitals HOMO del complex **2b**.

Per altra banda, l'existència de dos lligands π -acceptors (dmsO) en el complex **3** produeix una estabilització de l'estat d'oxidació de Ru(II) respecte al de Ru(III), la qual cosa es tradueix en un augment del potencial d'oxidació, amb un valor de 1.04 V vs SSCE.

III.4. Conclusions

Al llarg d'aquest capítol s'han preparat satisfactòriament dos nous isòmers *trans,mer*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dms)], **2a**, i *cis,fac*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dms)], **2b**, (bpea= N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina), així com també el complex bis-dms, *trans,fac*-[Ru^{II}Cl(bpea)(dms)₂]Cl, **3**. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquestes espècies confirma que la seva estructura en dissolució és la mateixa que en estat sòlid. En tots aquests complexos l'entorn de coordinació és octaèdric distorsionat, i el lligand bpea adopta una coordinació meridional en el complex **2a** i facial en els complexos **2b** i **3**. L'isòmer **2a** és el cinèticament afavorit, ja que sota condicions de temperatura elevada aquest evoluciona cap a l'isòmer **2b**, que és el termodinàmicament afavorit.

Els estudis cinètics realitzats amb aquests complexos de Ru ens han proporcionat informació sobre el procés de conversió del complex **2a** al complex **3** i també sobre el mecanisme d'isomerització existent entre el complex **2a** i el complex **2b**, una informació que pot ser útil de cara a comprendre els possibles mecanismes d'interacció dels complexos Ru-Cl-dms amb el material genètic dels organismes vius. Segons aquests estudis, doncs, el procés d'isomerització de **2a** a **2b** té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu, després de tres passos de reacció: un primer pas, en el que es produeix una dissociació d'un dels lligands Cl⁻, un segon pas, en el que el lligand bpea es reorganitza fins a adoptar una geometria facial i un tercer pas de reacció, en el que el lligand Cl⁻ es torna a coordinar generant així el complex *cis,fac* **2b**.

Els càlculs DFT també estan d'acord amb aquests resultats experimentals, confirmant així que el procés d'isomerització entre aquests dos complexos té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu. Aquests càlculs, a més, ens han proporcionat informació sobre l'estructura que presenten els intermedis de reacció i els estats de transició involucrats en aquest procés, així com també informació estructural i energètica de la resta d'isòmers que no s'han obtingut des d'un punt de vista sintètic.

III.5. Secció experimental

III.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres IR s'han enregistrat en un espectrofotòmetre tipus transformada de Fourier Mattson Satellite dins un rang de freqüències entre 4000 i 500 cm^{-1} utilitzant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR System.

Els espectres UV-vis s'han enregistrat amb un espectrofotòmetre UV-vis Cary-50 de Varian, amb cel·les de quars d'un cm.

Els experiments de VC s'han enregistrat amb dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i, com a elèctrode de treball, un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 amb TBAH 0.1 M com a electròlit de suport, en absència de llum i sota N_2 a menys que s'indiquin altres condicions. Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{pa}+E_{pc})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1 mM i la velocitat d'escombrat 0.1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500 MHz i també en un aparell Bruker 200 MHz, en CD_2Cl_2 i CD_3OD , amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

III.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

III.5.3. Preparacions

El lligand bpea i el complex *fac*-[Ru^{II}Cl₂(dmsO-O)(dmsO-S)₃], **1**, es preparen seguint els procediments sintètics descrits a la literatura.^{26,27}

Totes les manipulacions sintètiques s'han dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit.

III.5.3.1. *trans,mer*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2a**.

Una dissolució de 170 mg (0.74 mmols) del lligand bpea i 360 mg (0.74 mmols) de [RuCl₂(dmsO)₄] **1**, en 20 mL d'EtOH absolut, es reflueix durant 40 minuts. Després de refredar el cru de la reacció a temperatura ambient, s'obté un sòlid taronja el qual s'aïlla per filtració. Aquest sòlid es renta amb EtOH fred i èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 51% (180 mg). **¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C):** δ 8.76 (d, J_{1,14-2,13} = 5.25, H1, H14), 7.63 (t, J₃₋₄ = J₃₋₂ = J₁₂₋₁₁ = J₁₂₋₁₃ = 7.62, H3, H12), 7.27 (d, J_{4,11-3,12} = 7.62, H4, H11), 7.24 (t, J₂₋₁ = J₂₋₃ = J₁₃₋₁₂ = J₁₃₋₁₄ = 7.62, H2, H13), 5.75 (d, J_{6b,9b-6a,9a} = 14.5, H6b, H9b), 4.43 (d, J_{6a,9a-6b,9b} = 14.5, H6a, H9a), 3.52 (s, H15, H16), 3.14 (q, J₇₋₈ = 7.15, H7), 1.20 (t, J₈₋₇ = 7.15, H8); **¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C):** δ 156.7 (C1, C14), 136 (C3, C12), 124 (C2, C13), 121.6 (C4, C11), 61.3 (C6, C9), 52 (C7), 45.5 (C15, C16), 8.5 (C8) ppm. **NOEs:** H15 amb H16 i H1 amb H14; Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura III-1a. **UV-vis (EtOH) [λ_{màx}/nm; (ε)/M⁻¹cm⁻¹]:** 252 (13943), 352 (5228), 417 (12603); **E_{1/2} (Ru^{III}/Ru^{II}) (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH) =** 0.53 V vs. SSCE; **IR:** ν = 3077, 2950, 1446, 1068 cm⁻¹; **Anàl. exp.(calc.)** per C₁₆H₂₃Cl₂N₃ORuS: C, 40.16 (40.25); H, 4.94 (4.85); N, 8.61 (8.80); S, 6.90 (6.71).

III.5.3.2. *cis, fac*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2b. (la notació *cis* fa referència a la posició del lligand dmsO respecte al nitrogen alifàtic del lligand bpea).**

Mètode 1. El complex es prepara seguint el mateix procediment sintètic que per **2a** però en aquest cas, el cru de la reacció es manté a reflux durant 12 hores. En refredar a temperatura ambient, s'obté un sòlid taronja el qual s'aïlla per filtració. Aquest sòlid es renta amb EtOH fred i èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 63% (225 mg). **¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C):** δ 9.74 (d, J₁₋₂ = 5.35, H1), 9.27 (d, J₁₅₋₁₃ = 5.35, H14), 7.65 (dt, J₃₋₂ = J₃₋₄ = 7.7, J₃₋₁ = 1.3, H3), 7.47 (dt, J₁₂₋₁₃ = J₁₂₋₁₁ = 7.7, J₁₂₋₁₄ = 1.3, H12), 7.26 (t, J₂₋₁ = J₂₋₃ = 7.7, H2), 7.25 (d, J₄₋₃ = 7.7, H4), 7.08 (d, J₁₁₋₁₂ = 7.7, H11), 7.05 (t, J₁₃₋₁₅ = J₁₃₋₁₂ = 7.7, H13), 4.52 (d, J_{6a-6b} = 15.8, H6a), 4.50 (d, J_{9b-9a} = 15.8, H9b), 4.15 (m, J_{7b-7a} = 14.5, J_{7b-8} = 7.27, H7b), 4.01 (m, J_{7a-7b} = 14.5, J_{7a-8} = 7.27,

²⁶ Pal, S.; Chan, M. K.; Armstrong, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398-6406.

²⁷ a) Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *2*, 204-209. b) Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W. M.; Calligaris, M.; Sava, G.; Zorzet, S. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4099-4106. c) Alessio, E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(9), 4203-4242.

H7a), 4.0 (d, $J_{9a-9b} = 15.8$, H9a), 3.92 (d, $J_{6b-6a} = 15.8$, H6b), 3.51 (s, H15), 3.05 (s, H16), 1.29 (t, $J_{8-7} = 7.27$, H8); $^{13}\text{C-RMN}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C): δ 154.0 (C14), 152.0 (C1), 136 (C3), 134.5 (C12), 123.2 (C13), 122.8 (C2), 120.4 (C4), 120.1 (C11), 68.4 (C9), 67.5 (C6), 59.6 (C7), 44.7 (C15), 44.1 (C16), 7.8 (C8); **NOEs**: H16 amb H14 i H15 amb H7; Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura III-1b. **UV-vis (EtOH)** [$\lambda_{\text{màx}}/\text{nm}$; (ϵ)/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]: 250 (11787), 327 (6250), 363 (9126); $E_{1/2}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAH}$) = 0.56 V vs. SSCE; **IR**: $\nu = 3070, 2919, 1481, 1052 \text{ cm}^{-1}$; **Anàl. exp.(calc.)** per $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORuS}$: C, 40.20 (40.25); H, 4.89 (4.85); N, 8.72 (8.80); S, 6.84 (6.71).

Mètode 2. Aquest isòmer també es pot obtenir mantenint una dissolució de **2a** en EtOH a la temperatura de 75°C durant 5 hores.

III.5.3.3. *trans, fac*-[$\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dmsO})_2$]Cl, **3.** (la notació *trans* fa referència a la posició del lligand Cl respecte al nitrogen alifàtic del lligand bpea).

Una dissolució contenint 0.375 mL (4.34 mmols) de dmsO i 57 mg (0.12 mmols) del complex *trans, mer*-[$\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{dmsO})$] **2a**, en 30 ml de 1-propanol, s'escalfen a 85°C durant 2 hores. Després de l'addició de 10 mL d'èter dietílic es produeix la precipitació d'un sòlid groc el qual s'aïlla per filtració. Aquest sòlid es renta amb èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 68% (45 mg). $^1\text{H-RMN}$ (MeOD , 200 MHz, 25°C): δ 9.40 (d, $J_{1,14-2,13} = 5.8$, H1, H14), 8.06 (t, $J_{3,4} = J_{3,2} = J_{12,11} = J_{12,13} = 7.8$, H3, H12), 7.7 (d, $J_{4,11-3,12} = 7.8$, H4, H11), 7.57 (t, $J_{2,1} = J_{2,3} = J_{13,12} = J_{13,14} = 7.8$, H2, H13), 5.01 (d, $J_{6a,9a-6b,9b} = 16.8$, H6a, H9a), 4.73 (d, $J_{6b,9b-6a,9a} = 16.8$, H6b, H9b), 4.12 (q, $J_{7,8} = 7.4$, H7), 3.65 (s, H15, H18), 3.03 (s, H16, H17), 1.59 (t, $J_{8,7} = 7.4$, H8); $^{13}\text{C-RMN}$ (MeOD , 200 MHz, 25°C): δ 163.1 (C5, C10), 151.9 (C1, C14), 140.6 (C3, C12), 126.1 (C4, C11), 123.7 (C2, C13), 69.3 (C6, C9), 64.1 (C7), 47.6 (C15, C18), 46.2 (C16, C17), 8.81 (C8). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura III-1c. **UV-vis (EtOH)** [$\lambda_{\text{màx}}/\text{nm}$; (ϵ)/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]: 240 (14542), 275 (11034), 293(sh); $E_{1/2}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAH}$) = 1.04 V vs. SSCE; **IR**: $\nu = 3056, 2925, 2856, 1081, 1018 \text{ cm}^{-1}$.

III.5.4. Estudis Cinètics

El seguiment de les reaccions per espectroscòpia UV-vis s'ha realitzat en el rang de 600-330 nm, rang en el qual cap dissolvent presenta absorcions. Per fer aquest seguiment s'han utilitzat dos aparells, un JM TIDAS II equipat amb una sonda d'immersió model 661.202-UVS i un Shimadzu UV-2401PC. El control de la temperatura s'ha realitzat amb un bany termostatitzat. Les constants de velocitat es mesuren observant els canvis d'absorbància que es produeixen als punts de màxima variació de l'absorbància en funció del temps. A la Taula S-1 del material suplementari es recullen els valors de les constants k_{obs} en funció de la concentració de Cl^- , del dissolvent utilitzat i de la temperatura. En tots els casos, la concentració de Cl^- és unes deu

vegades més gran que la concentració de ruteni la qual es manté en el rang de $(0.2-6.0) \cdot 10^{-4}$ M. La força iònica es manté constant amb una concentració 1M de LiClO₄. El tractament de les dades obtingudes es fa amb el programa SPECFIT, un software subministrat per Spectrum Software Ass.

III.5.5. Cristal·lització dels complexos

Mitjançant difusió lenta d'èter dins una solució saturada del complex **2a** en acetona, s'han obtingut uns cristalls taronges adequats per a realitzar una difracció de raig-X de monocristall. Seguint el mateix procediment experimental però utilitzant MeOH enlloc d'acetona, també s'han obtingut uns cristalls taronges del complex **2b** i uns cristalls grocs del complex **3**.

El mesurament dels cristalls s'ha dut a terme mitjançant un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector SMART-CCD-1000. El refinament de l'estructura s'ha fet amb el programa SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).²⁸

III.5.6. Detalls Computacionals

El funcional de la densitat B3PW91,^{29,30} tal i com està implementat al Gaussian03 package,³¹ s'ha utilitzat pels càlculs de mecànica quàntica (MQ). Els àtoms de Ru s'han representat incloent-hi efectes quasirelativistes mitjançant els pseudopotencials de core (RECP) del grup de Stuttgart i els conjunts de bases associades s'han augmentat amb una funció de polarització ($\alpha = 1.235$, Ru).^{32,33} La resta d'àtoms (H, C, N, and O) s'han representat amb conjunts de base 6-31G(d,p).³⁴

Les optimitzacions B3PW91 de geometria s'han realitzat sense cap restricció de simetria, i la naturalesa dels extrems (mínims locals o estats de transició) s'han comprovat amb càlculs de freqüència analítics. Les energies que apareixen al llarg d'aquest capítol corresponen a energies electròniques incloent les correccions ZPE o bé energies lliures de Gibbs obtingudes a

²⁸ SHELXTL Version 6.10, G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, 2000.

²⁹ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

³⁰ Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.

³¹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. 03 ed.; Gaussian, Inc: Pittsburgh PA, **2003**.

³² Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

³³ Bergner, A.; Dolg, M.; Kuchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1444.

³⁴ Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.

unes temperatures de 298 K o de 353 K i a una $P= 1$ atm. L'anàlisi de població natural (NPA)³⁵ s'ha utilitzat per estimar les càrregues atòmiques. L'efecte del dissolvent s'ha introduït amb el model de polarització continua (PCM).³⁶

³⁵ Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.

³⁶ Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001.

III.6 Material suplementari

Taula S-1 Constants de primer ordre per la isomerització de **2a** a **2b** (k_{iso}) i per la reacció de substitució de **2b** a **4** (k_{subst}) en funció del dissolvent, de la temperatura i de la concentració de clorurs, $[\mathbf{2a}] = 2 \times 10^{-5}$ M.

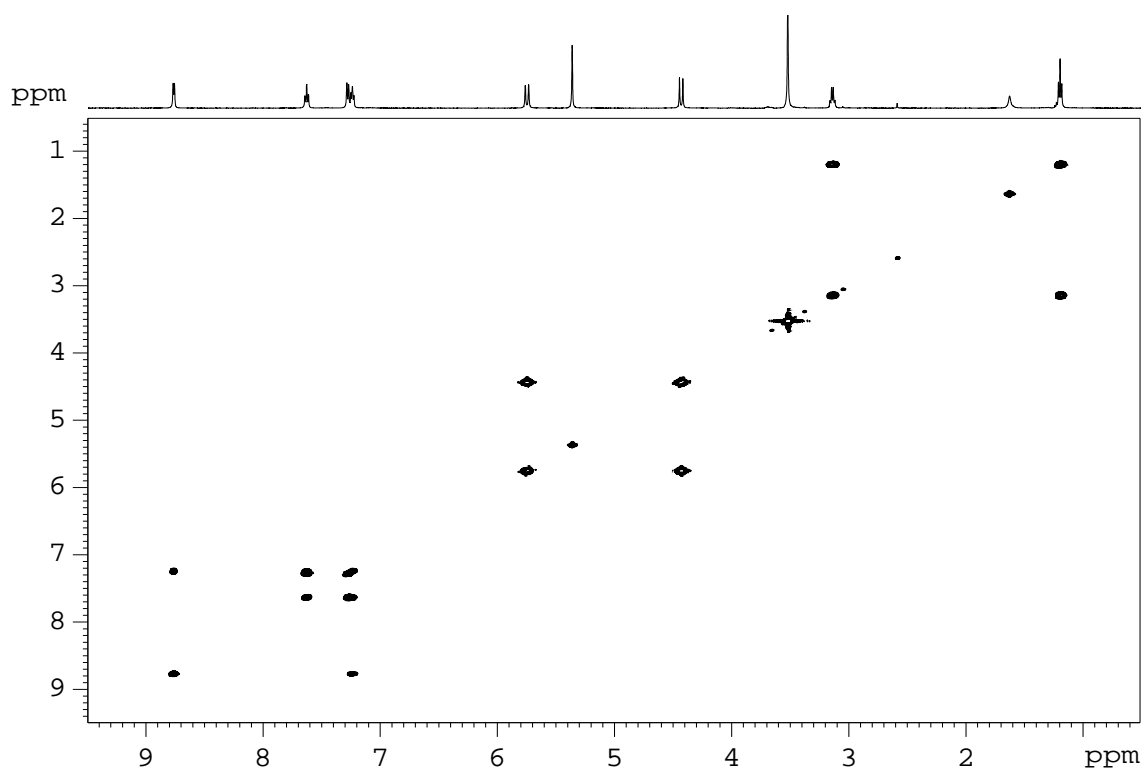
Dissolvent	$T / ^\circ\text{C}$	$10^4 \times [\text{Cl}] / \text{M}$	$10^4 \times k_{\text{iso}} / \text{min}^{-1}$	$10^4 \times k_{\text{subst}} / \text{min}^{-1}$	
Metanol	30.0	2.0	9.0	1.2	
		4.0	5.9	1.0	
		5.0	5.0	0.9	
		6.0	4.3	1.4	
		8.0	3.5	0.9	
		10	2.9	1.1	
		15	2.0	1.0	
	40.0	2.0	36	3.1	
		4.0	23	2.7	
		5.0	20	3.3	
		6.0	17	2.9	
		8.0	13	2.8	
		10	11	3.2	
		20	5.9	3.2	
	50.0	2.0	170	11	
		5.0	100	13	
		6.0	86	9	
		8.0	70	14	
		10	60	12	
		20	34	11	
		50	15	13	
	60.0	80	9.2	11	
		2.0	540	43	
		4.0	400	38	
		5.0	300	41	
		6.0	270	46	
		10	180	42	
		20	86	38	
	Etanol	60.0	50	39	44
			80	28	40

Capítol III

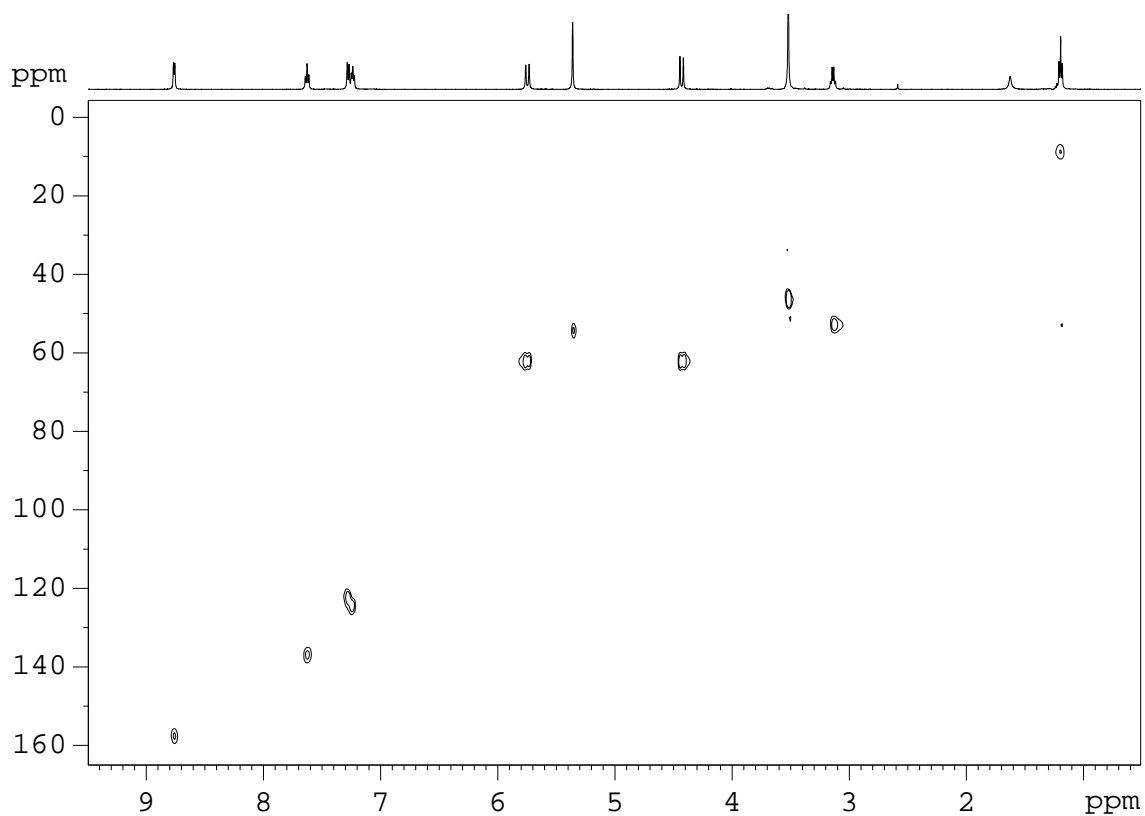
1-propanol	60.0	2.0	180
2-propanol	60.0	2.0	110

Figura S-1 Espectres de RMN (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) del complex **2a**: a) COSY, b) HSQC ¹H-¹³C, c) HMBC.

a)



b)



c)

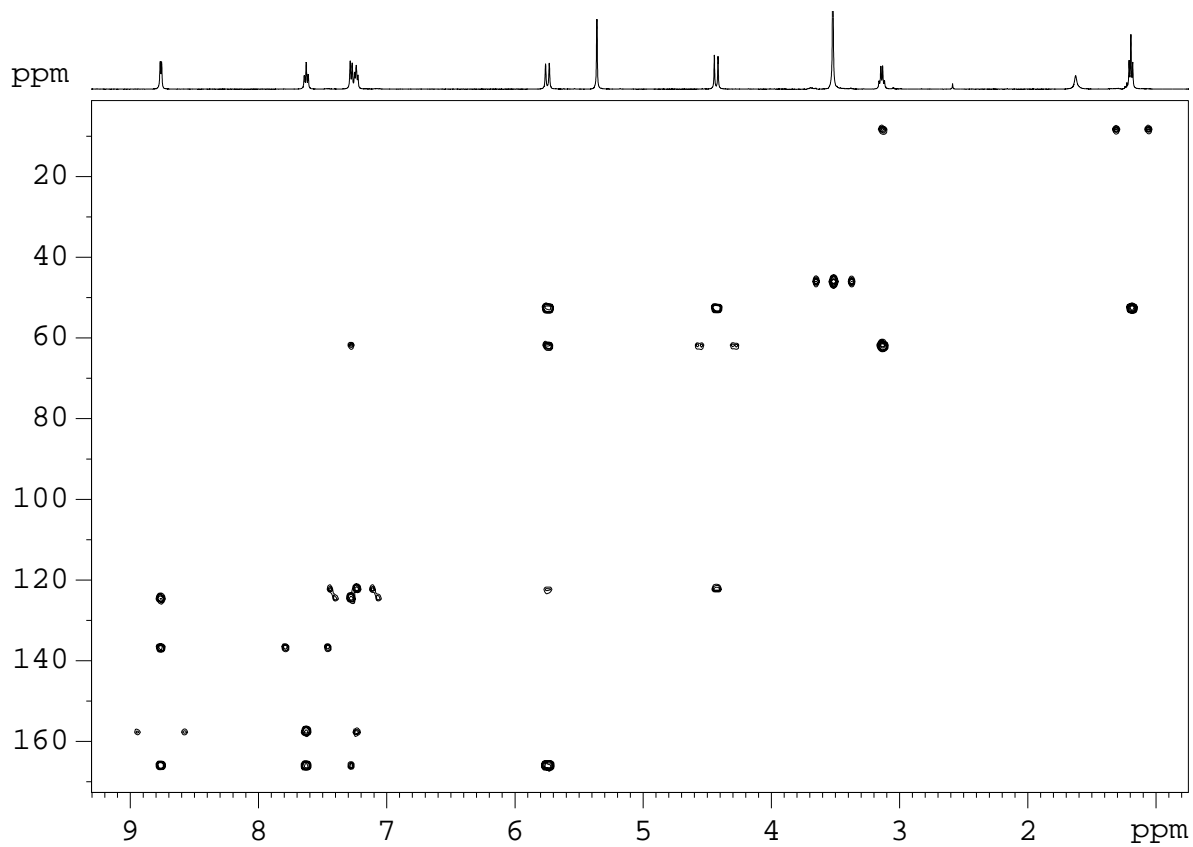
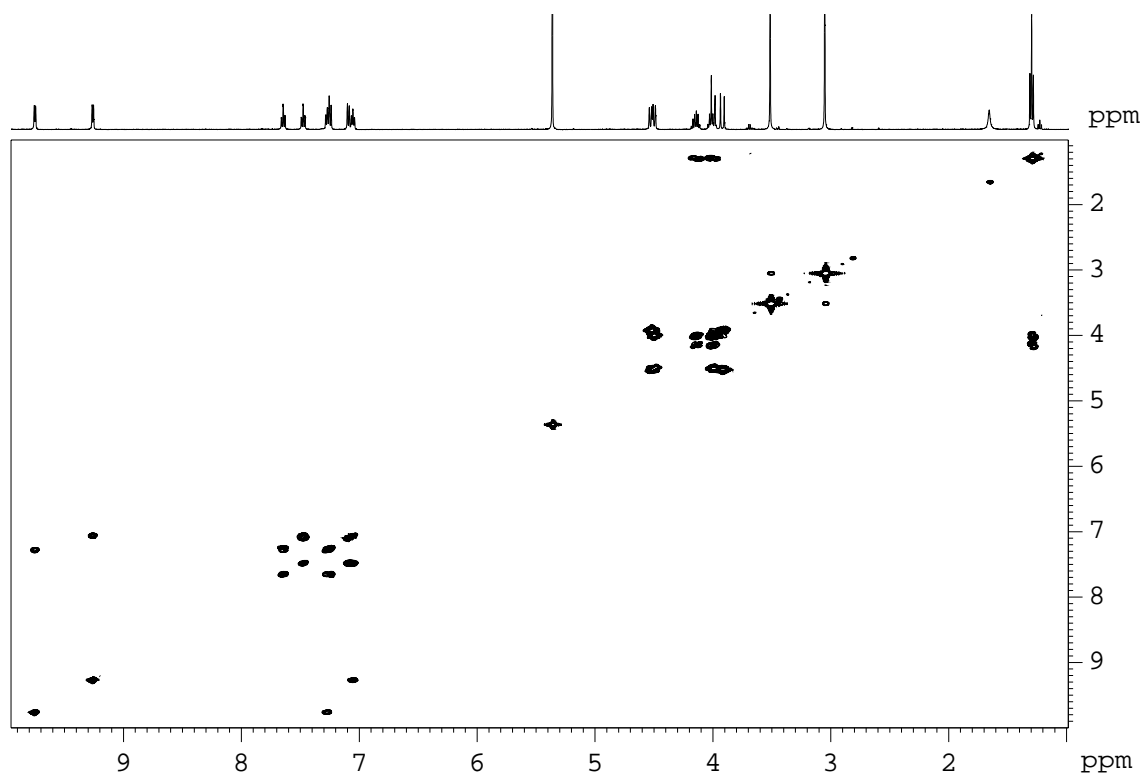
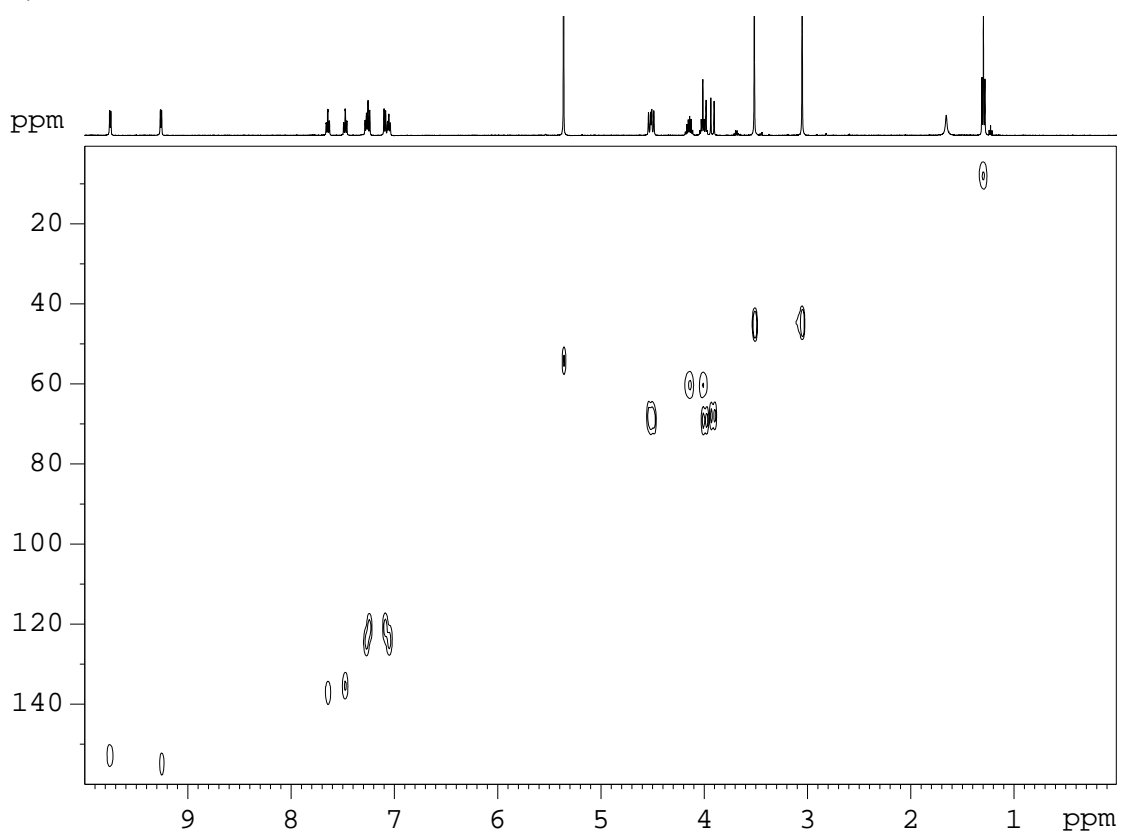


Figura S-2. Espectres de RMN (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) del complex **2b**: a) COSY, b) HSQC ¹H-¹³C, c) HMBC.

a)



b)



c)

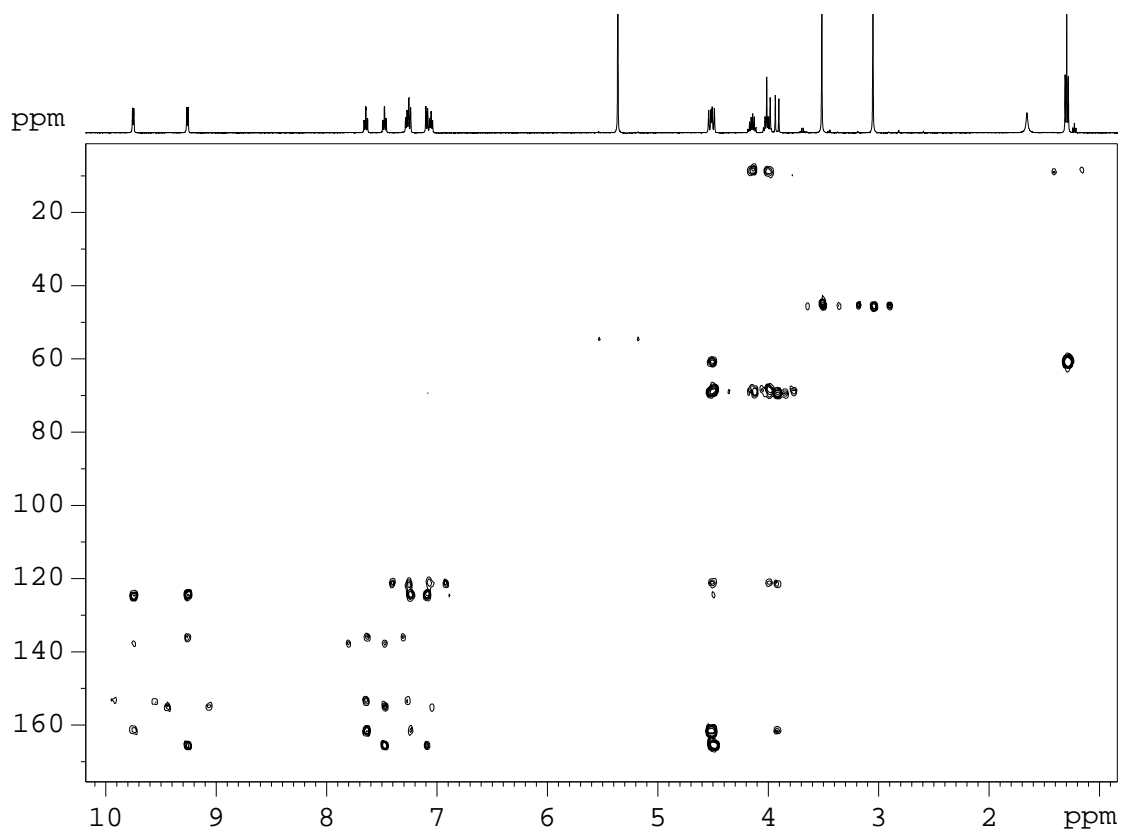


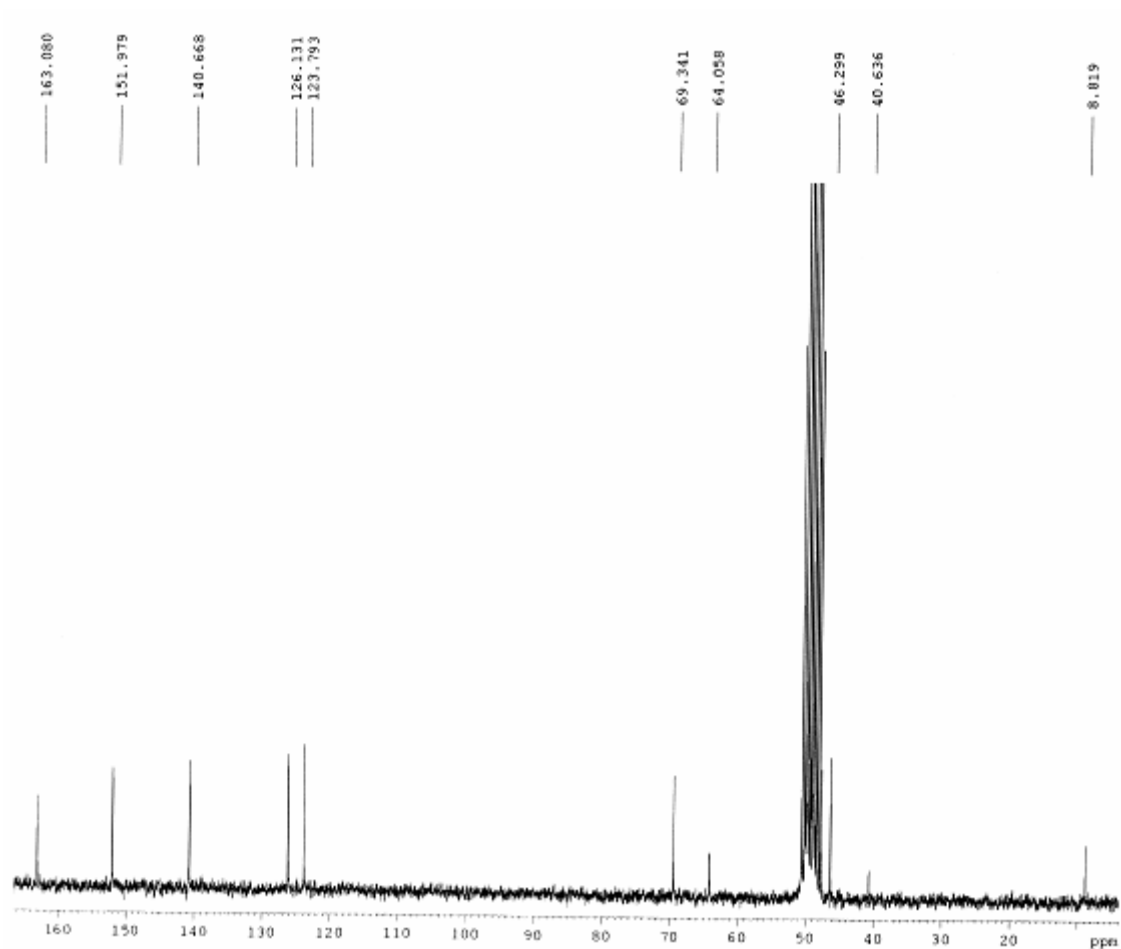
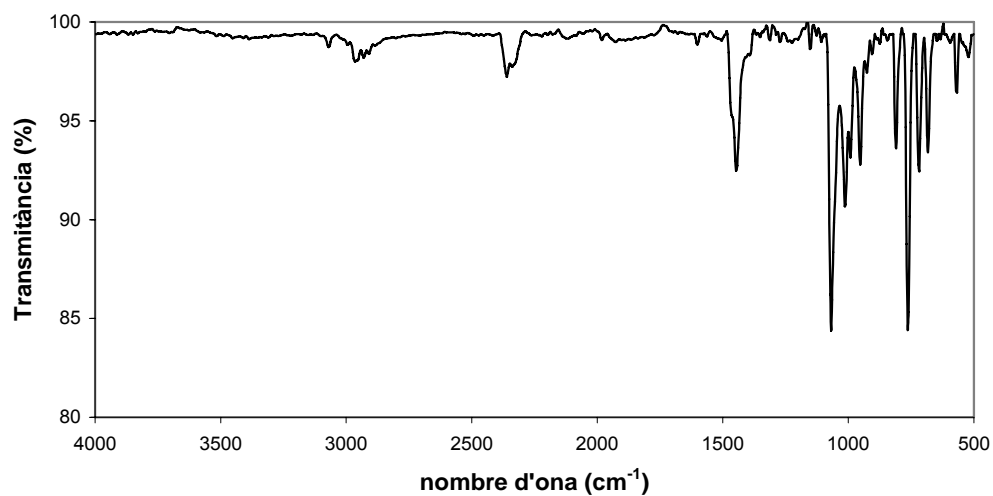
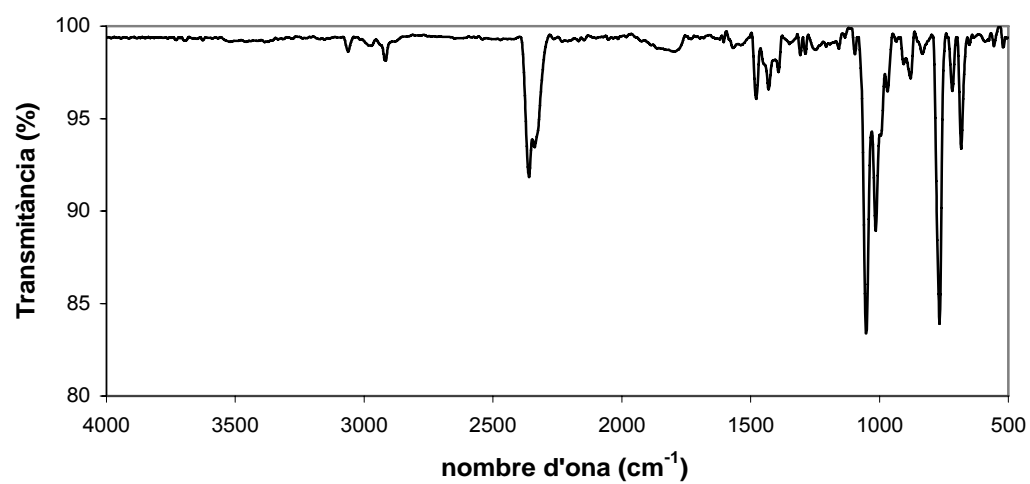
Figura S-3 Espectre de ^{13}C -RMN (200 MHz, MeOD, 25°C) del complex **3**.

Figura S-4 Espectre IR del: a) complex **2a**, b) complex **2b**, c) complex **3**.

a)



b)



c)

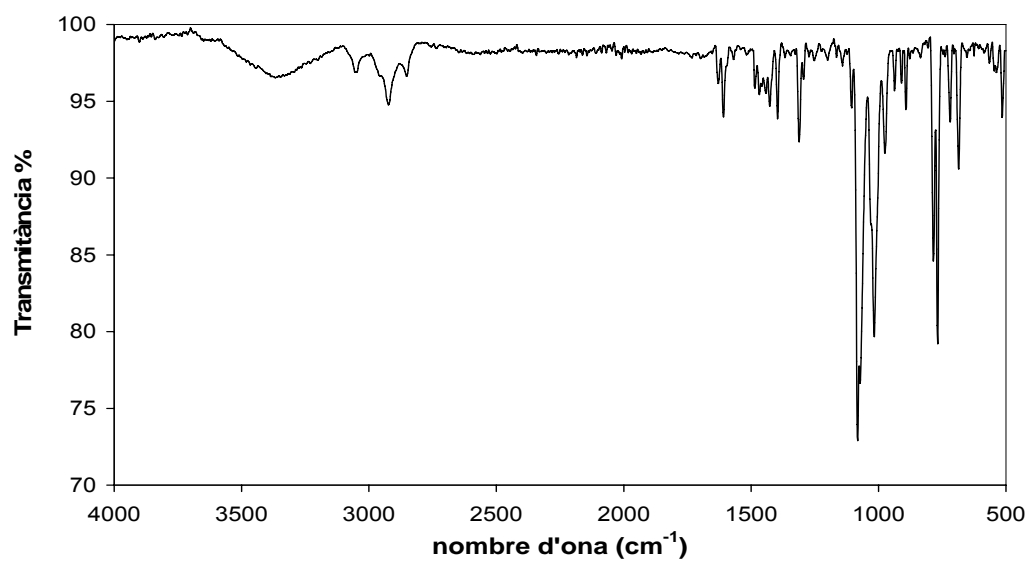


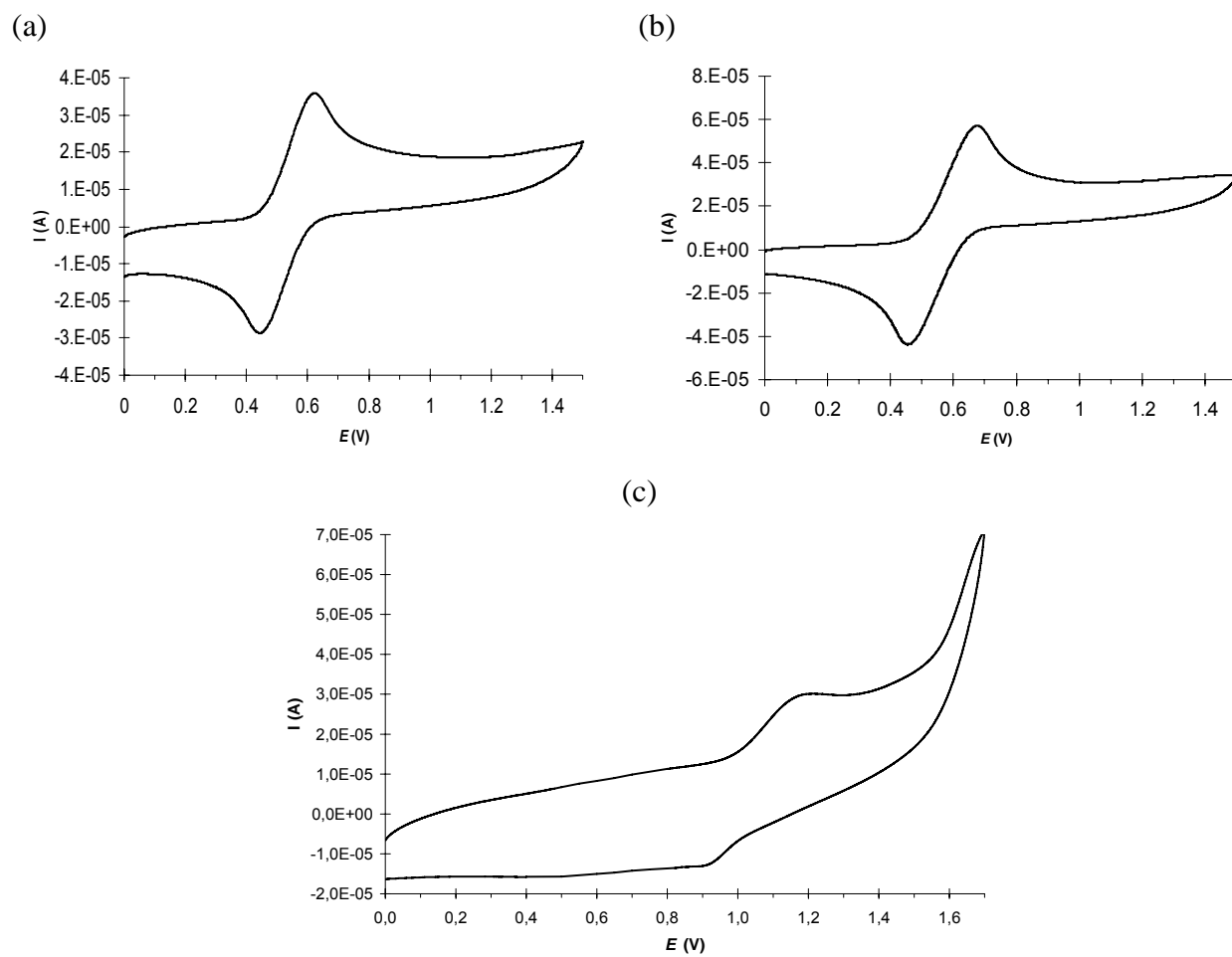
Figura S-5 VC del complex a) **2a**, b) **2b** i c) **3** enregistrades amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAH}$.

Figura S-6 a) Canvis espectrals observats amb la conversió de **2a** a **2b** en MeOH durant 16 hores de reacció, $[2a] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[Cl^-] = 5 \times 10^{-3}$ M. b) canvis de l'absorbància a una $\lambda = 385$ nm.

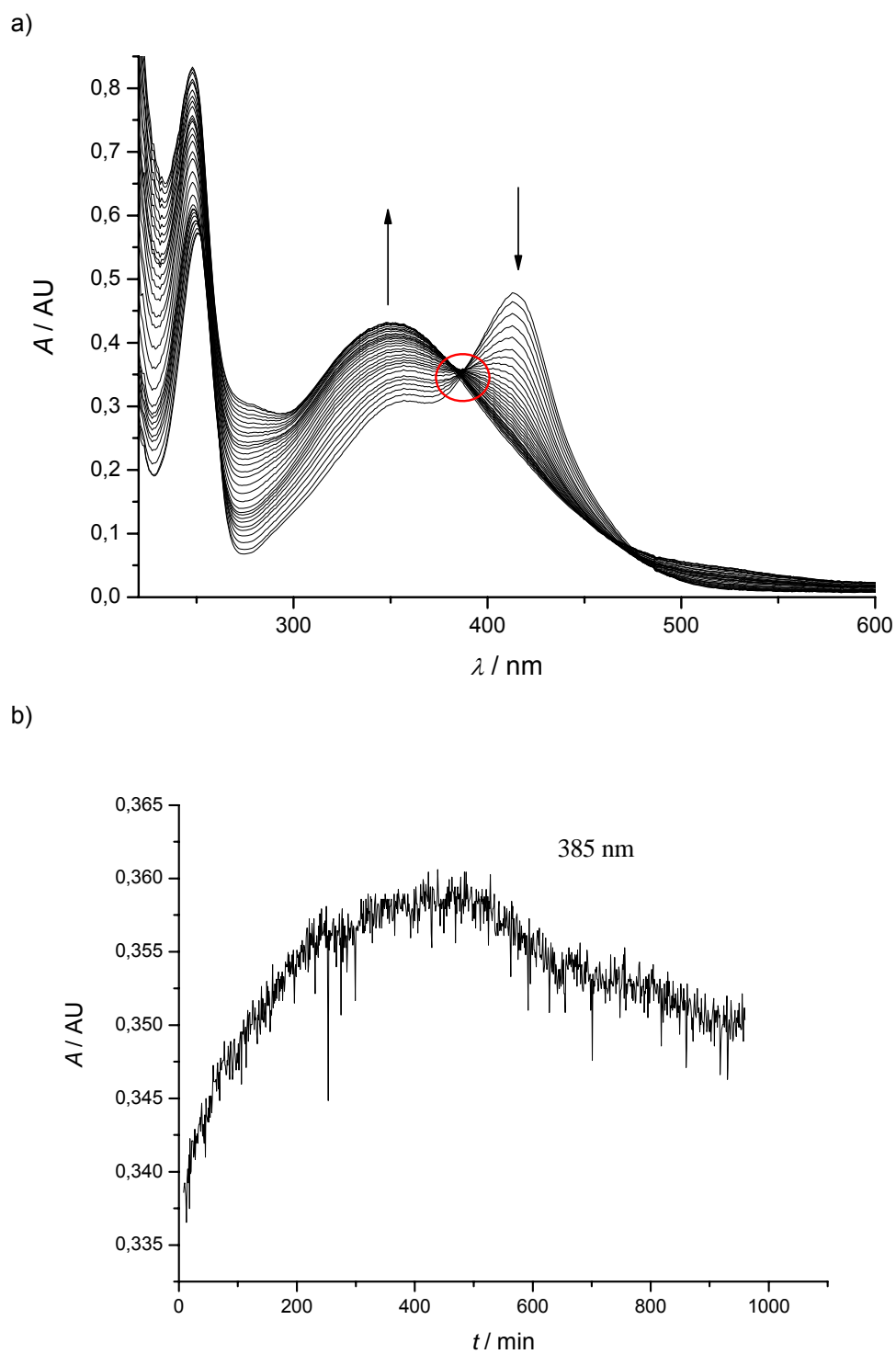
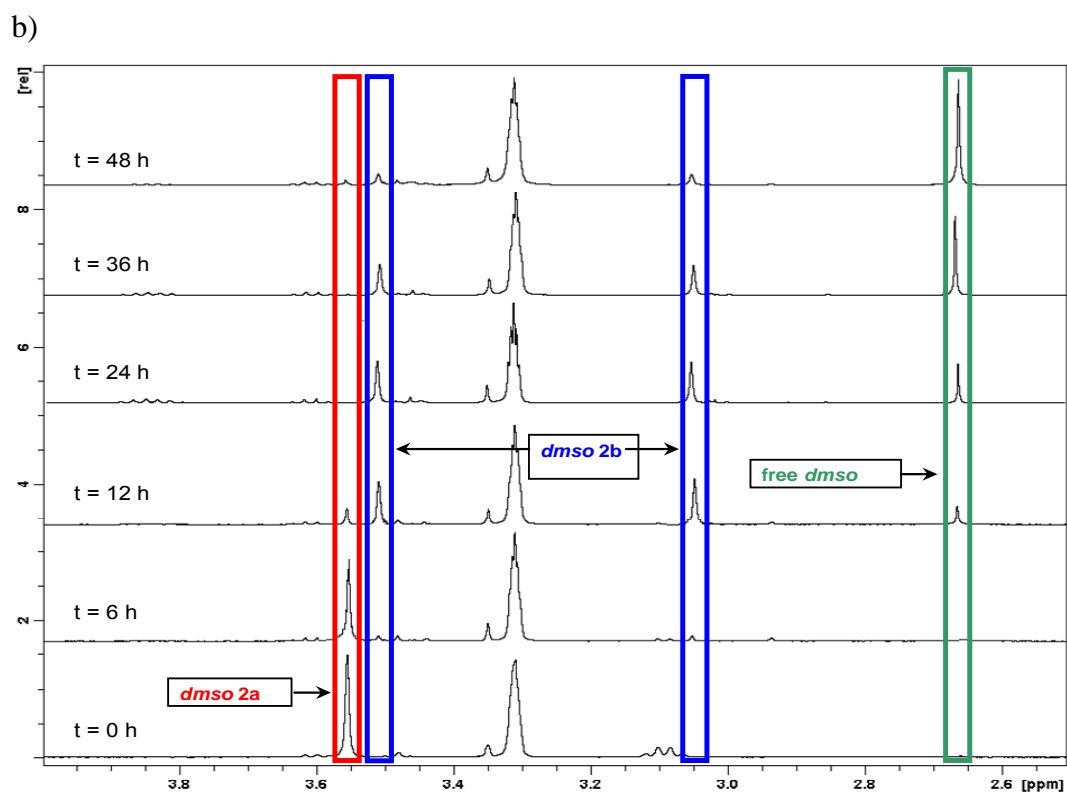
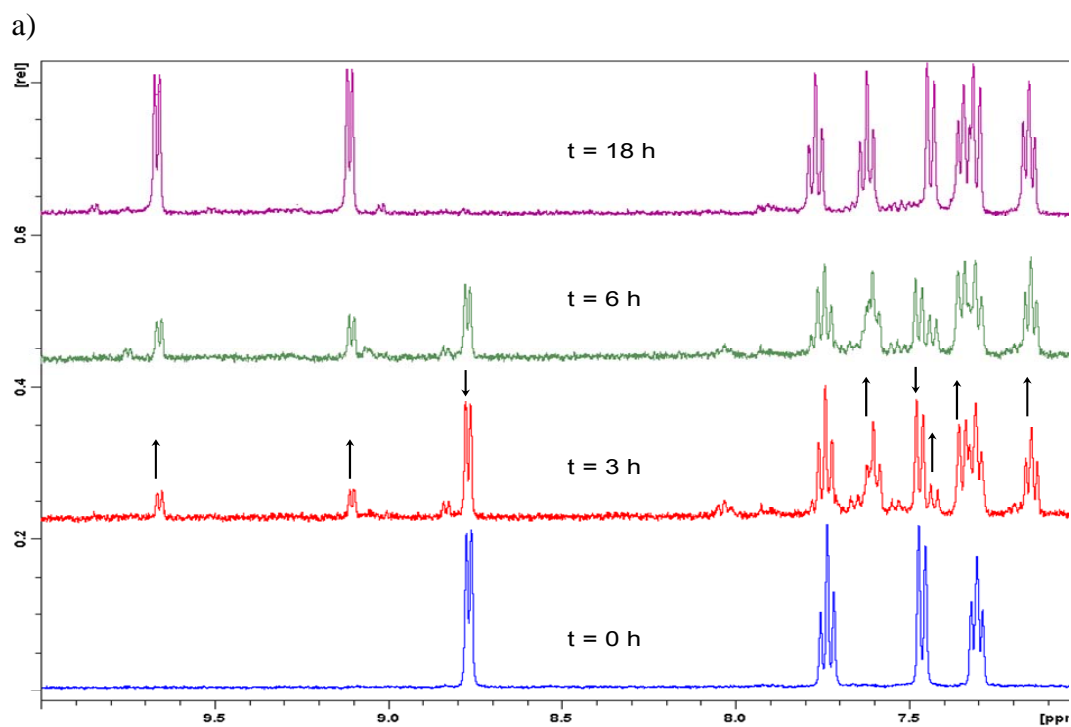


Figura S-7 a) Seguiment per ressonància de ^1H de la conversió de **2a** a **2b** en CD_3OD , b) Canvis espectrals observats a la regió a on apareixen els senyals del dmsó lliure i coordinat durant la conversió de **2a** a **2b** (12hores) seguida per la conversió de **2b** a **4**, c) Espectre de ^{13}C -RMN després de 48 hores en el qual es mostra l'heptuplet del CD_3OD coordinat en el complex **4**.



c)

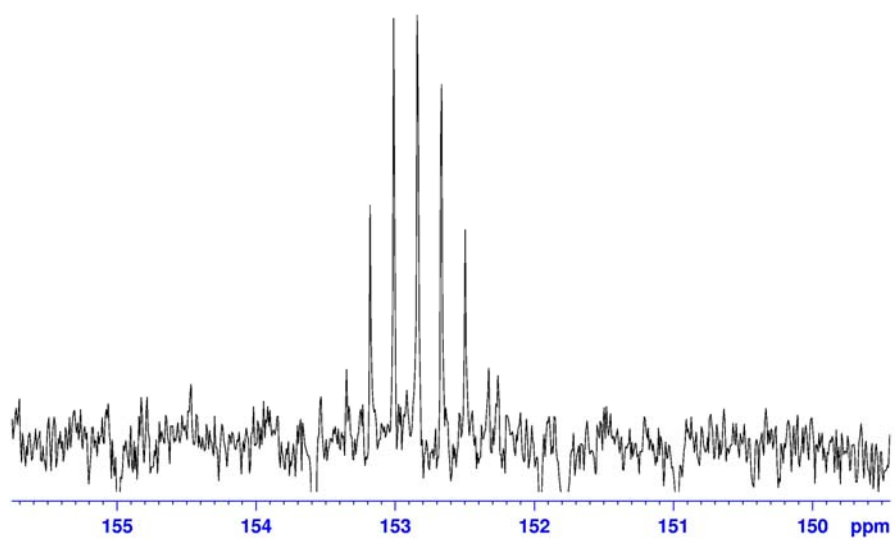
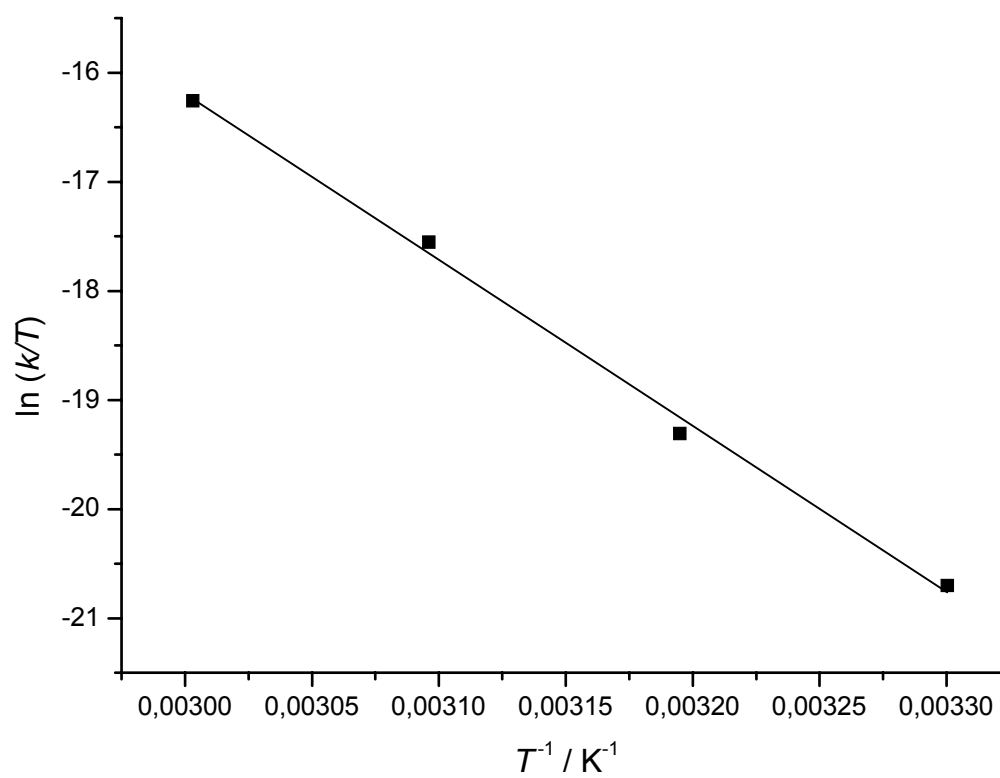
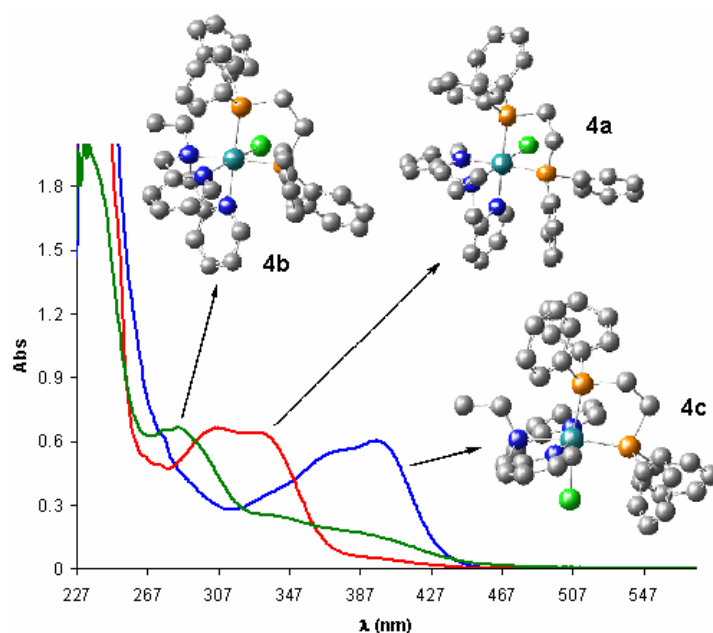


Figura S-8 Diagrama d'Eyring del procés de conversió de **2a** a **2b** en MeOH.

Capítol IV

Síntesi de nous complexos de Ru contenint el lligand N-tridentat 'bpea' i lligands de tipus fòsfora: Conseqüències de la geometria meridional vs facial.



En aquest apartat s'han sintetitzat i caracteritzat completament tres isòmers geomètrics del complex $[Ru^{II}Cl(bpea)(dppe)]BF_4$, **4**, així com també el complex $[Ru^{II}Cl_2(bpea)(PPh_3)]$, **3**. Els càlculs TD-DFT realitzats amb els complexos **4a-c**, ens han permès conèixer els orbitals moleculars involucrats en les transicions MLTC que presenten aquestes espècies. També s'ha avaluat la capacitat catalítica d'aquests complexos en la reacció de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics, observant una clara influència de la geometria (facial, meridional) del lligand tridentat bpea, en les propietats catalítiques d'aquest complexos.

TAULA DE CONTINGUTS

IV.1. Introducció.....	87
IV.2. Objectius.....	89
IV.3. Resultats i discussió.....	90
IV.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	90
IV.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	97
IV.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	97
IV.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.....	98
IV.3.3. Química redox.....	101
IV.3.4. Propietats catalítiques.....	102
IV.4. Conclusions.....	104
IV.5. Secció experimental.....	105
IV.5.1. Instrumentació i mesures.....	105
IV.5.2. Materials.....	105
IV.5.3. Preparacions.....	106
IV.5.3.1. [Ru ^{II} Cl ₂ (bpea)(PPh ₃)], 3	106
IV.5.3.2. [Ru ^{II} Cl(bpea)(dppe)](BF ₄), 4	106
IV.5.4. Procediment general per a la hidrogenació catalítica de substrats carbonílics.....	108
IV.5.5. Cristal·lització dels complexos.....	108
IV.5.6. Detalls Computacionals.....	109
IV.6. Material suplementari.....	110

CAPÍTOL IV. Síntesi de nous complexos de Ru contenint el lligand N-tridentat 'bpea' i lligands de tipus fosfina: Conseqüències de la geometria meridional vs facial.

IV.1. Introducció

Els complexos de ruteni estan adquirint molta importància, sobretot per les seves múltiples aplicacions en molts camps científics.¹ Especialment interessant resulta la seva capacitat catalítica, que fa possible la utilització d'aquestes espècies com a catalitzadors en nombrosos processos, tant d'oxidació com de reducció.² En el camp de la catàlisi per metalls de transició, els lligands coordinats al centre metàl·lic tenen un paper fonamental. Així doncs, depenent de les propietats estèriques i electròniques que el lligand és capaç de transferir al centre metàl·lic, es pot controlar la reactivitat del catalitzador en termes de selectivitat i eficiència. Per aquest motiu, doncs, els dissenys de nous lligands que permetin modular la reactivitat del catalitzador, és un dels reptes més importants en aquest camp.³

Concretament, els complexos de Ru(II) que contenen fosfines terciàries s'han estudiat com a catalitzadors efectius en una àmplia varietat de reaccions.⁴ Per altra banda, en els últims anys també ha augmentat l'interès en la utilització de lligands quelats "hemilàbils" els quals permeten sintetitzar complexos suficientment estables, però que presenten certa reactivitat. Aquests complexos en dissolució pateixen la dissociació d'una de les posicions de coordinació del lligand quelat, generant així un precursor catalític molt actiu. Dins d'aquesta família de lligands convé destacar l'ús de les piridilfosfines que combinen àtoms de N i P dins el mateix esquelet.⁵ Paral·lelament a la utilització de lligands quelats "hemilàbils", també ha augmentat l'interès en desenvolupar nous complexos de Ru (II) contenint lligands P-donors i també N-donors tals com

¹ a) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Int. J. Photoenergy* **2004**, *6*, 1-10. b) E. Baranoff, J. P. Collin, J. Furusho, Y. Furusho, A. C. Laemmel, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215-1222. c) S. C. Weatherly, I. V. Yang, H. H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1236-1237. d) S. O. Kelly, J. K. Barton, *Science* **1999**, *238*, 375-381. e) G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253-260.

² a) S. I. Murahashi, H. Takaya, T. Naota, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 19-24. b) T. Naota, H. Takaya, S. I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599-2660. c) D. P. Riley, J. D. Oliver, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1825-1830. d) M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, A. Deronzier, M. Biner, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150-4156. e) C. W. Chronister, R. A. Binstead, J. Ni, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3814-3815. f) U. J. Jauregui-Haza, M. Dessoudeix, P. Kalck, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* **2001**, *66*, 297-302.

³ a) Opportunities for Catalysis in the 21st Century; A report from the Basic Energy Sciences Advisory Committee; US Department of Energy; Washington DC 2002. b) Basic Research Needs for the Hydrogen Economy; A report from the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use; Department of Energy; Washington DC, 2003.

⁴ a) M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.*; **2005**; *105*(5); 1801-1836. b) Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu; K.-X. Su, *Chem. Rev.*; **2005**; *105*(5); 1603-1662.

⁵ a) George R.; NewKome. *Chem Rev.* **1993**, *93*(6), 2067-2089. b) Pablo Espinet, Katerina Soulantica, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 193-195, 499-556. c) Cheng-Chao Pai, Ching-Wen Lin, Chi-Ching Lin, Chih-Chiang Chen, Albert S. C. Chan. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11513-11514. d) Joel T. Mague, Jamin L. Krinsky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1962-1971. e) Masato Ito, Sachiko Kitahara, Takao Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6172- 6173.

amines i lligands aromàtics N-heterocíclics.⁶ La combinació d'aquests lligands en un mateix complex resulta interessant ja que el caràcter π -acceptor del lligand fosfina permet establir el centre metàl·lic en un estat d'oxidació baix, mentre que els lligands pirídics, més σ -donors, fan el metall més susceptible a les reaccions d'addició oxidativa. Aquesta combinació, a més, també permet disminuir la susceptibilitat que presenten els lligands de tipus fosfina enfront l'oxidació, el trencament de l'enllaç P-C o bé l'orto-metal·lació,⁷ fet que es tradueix amb una millora de l'activitat catalítica d'aquests catalitzadors.

⁶ a) M. S. Rahman, P. D. Prince, J. W. Steed, K. K. Hii, *Organometallics* **2002**, *21*, 4927-4933. b) P. Braunstein, F. Naud, A. Pfaltz, S. J. Rettig, *Organometallics* **2000**, *19*, 2676-2683. c) W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, P. Rigo, *Organometallics* **2005**, *24*, 1660-1669. d) A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell. *Chem. Commun.* **2002**, 1376-1377.

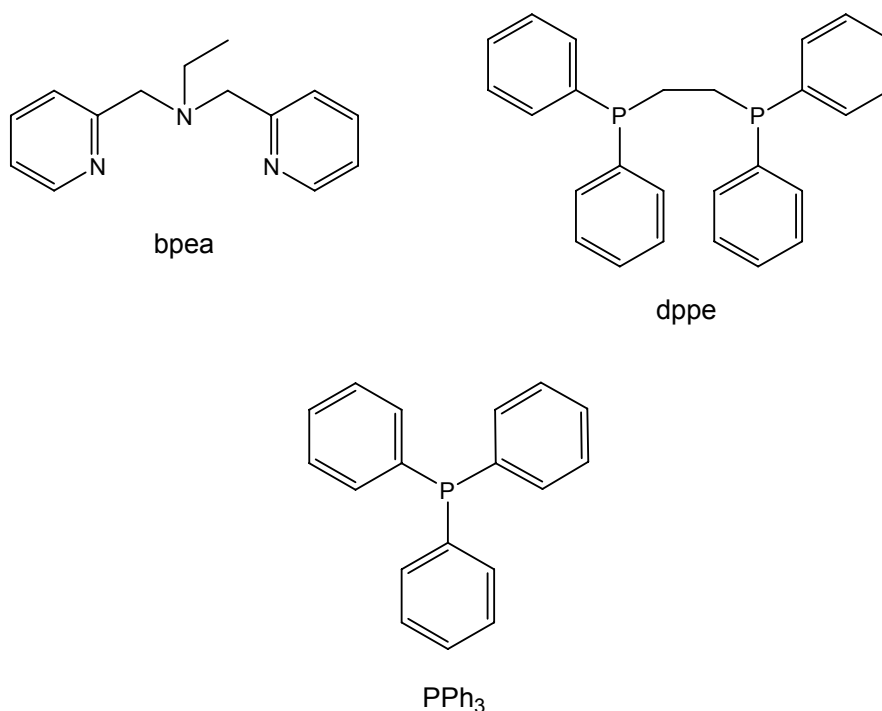
⁷ a) Umezawa-Vizzini, K.; Guzman-Jimenez, I. Y.; Whitmire, K. H.; Lee, T. R. *Organometallics*. **2003**, *22*, 3059. b) Crochet, P.; Demerseman, B.; Rocaboy, C.; Schleyer, D. *Organometallics*. **1996**, *15*, 3048. c) Deeming, A. J.; Speel, D. M.; Stchedroff, M. *Organometallics*. **1997**, *16*, 6004.

IV.2. Objectius

Tal i com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol i a la introducció general (*apartat 1.3.2*), els factors electrònics i geomètrics imposats per la combinació de lligands (N-donors i P-donors) en un mateix complex resulta molt interessant, sobretot de cara a millorar l'activitat catalítica de determinats catalitzadors.

Per aquest motiu, doncs, al llarg d'aquest capítol ens hem plantejat la síntesi d'una nova família de clorocomplexos, Ru(II)-Cl, contenint lligands de tipus fosfina tals com dppe ((1,2-difenilfosfino)età) o PPh₃ (trifenilfosfina) i el lligand polipiridílic N-tridentat, bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) (veure Gràfic IV-1).

Paral·lelament també ens hem plantejat estudiar l'activitat catalítica d'aquests complexos en reaccions de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics, uns estudis que poden proporcionar informació sobre quin és l'efecte que provoca la coordinació de diferents lligands de tipus fosfina (PPh₃, dppe) i sobretot la diferent disposició que adopta el lligand tridentat bpea (facial, meridional), en l'activitat catalítica d'aquests complexos.

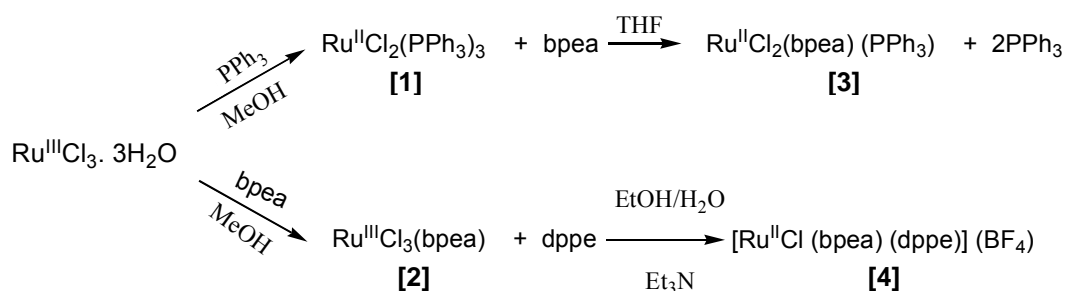


Gràfic IV-1 Lligands utilitzats

IV.3 Resultats i discussió

IV.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.

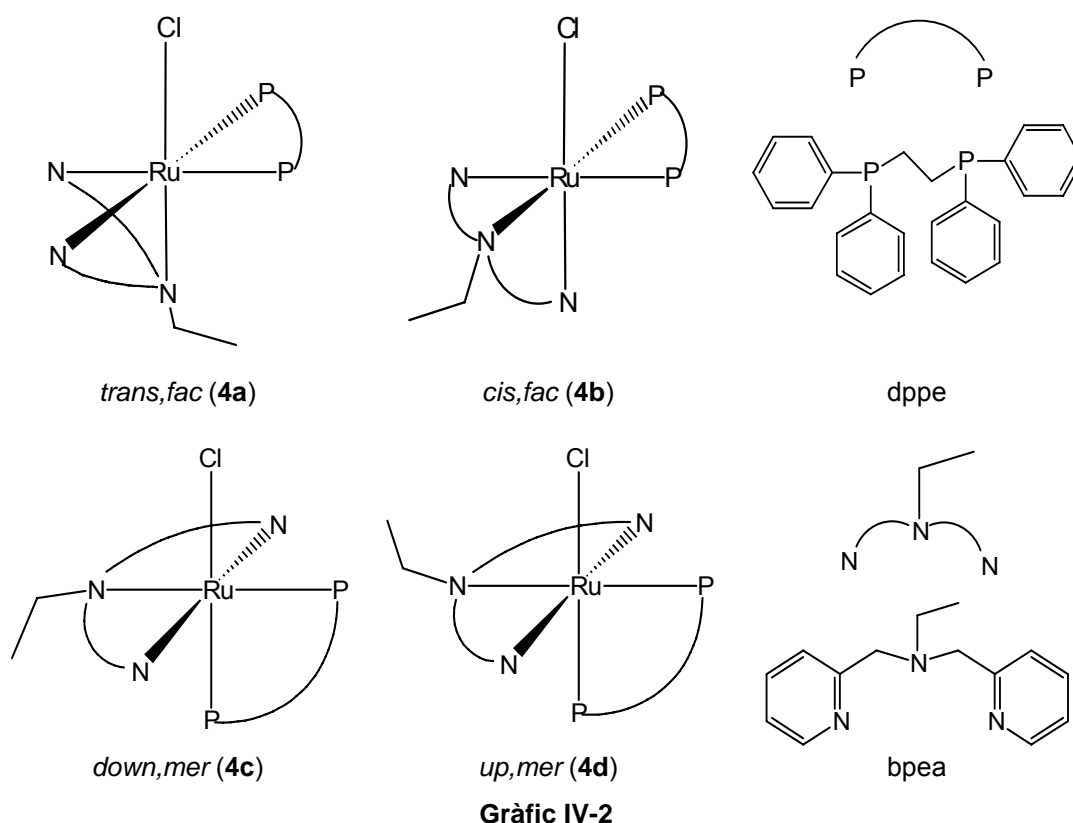
L'estratègia sintètica seguida per a la preparació dels complexos Ru^{II}-Cl **3-4**, es resumeix a l'Esquema IV-1.



Esquema IV-1

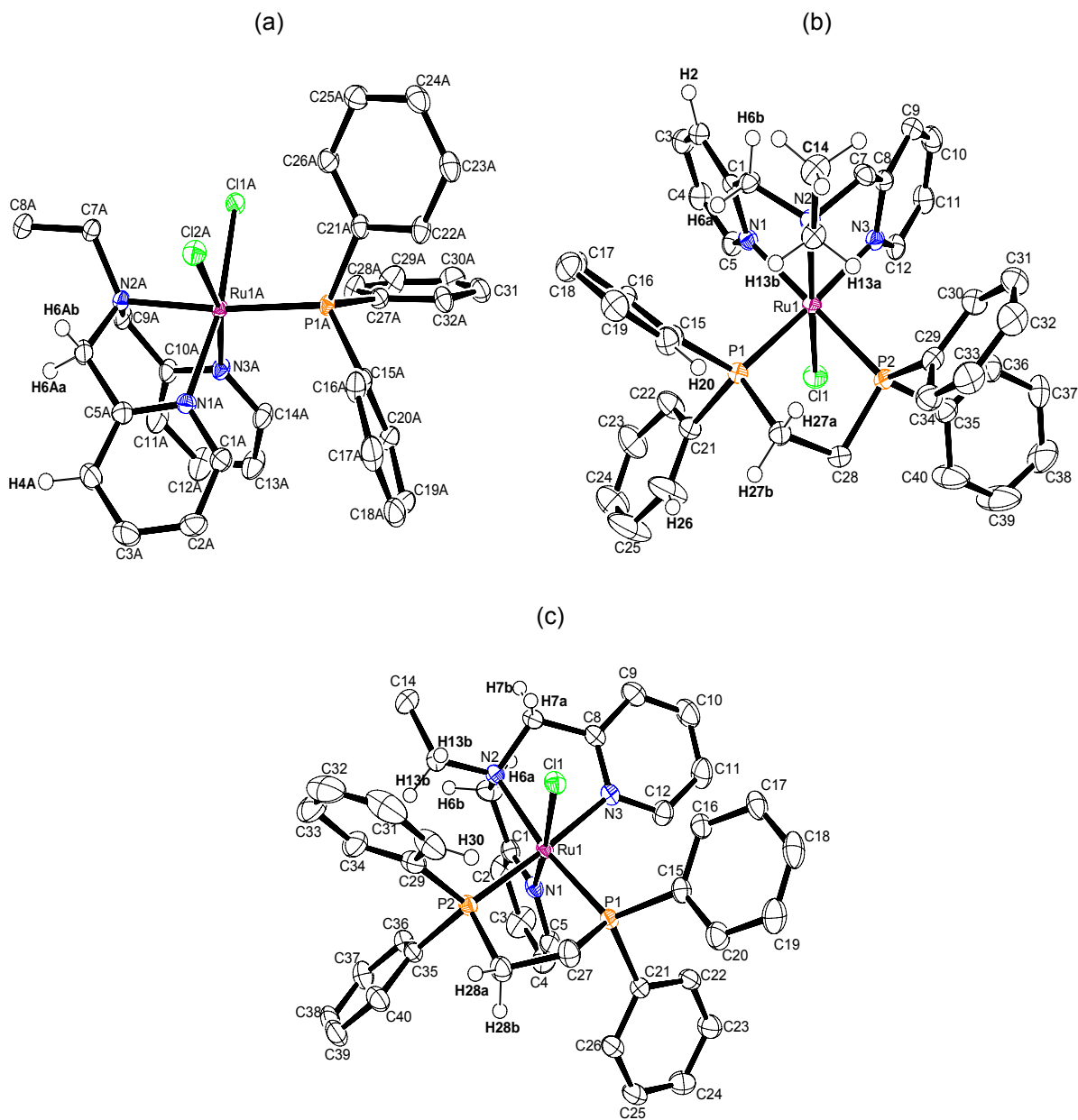
Per a la preparació d'aquests complexos **3-4**, s'ha utilitzat com a material de partida el complex RuCl₃·3H₂O. En el cas del complex **3**, en primer lloc s'addiciona el lligand monodentat PPh₃ formant-se així l'intermedi sintètic [Ru^{II}Cl₂(PPh₃)₃], **1**. Tot seguit s'addiciona el lligand N-tridentat bpea, que desplaça dues PPh₃ i genera el complex *cis, fac*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(PPh₃)], **3**. En el complex **4**, en canvi, el primer lligand addicionat és el lligand N-tridentat bpea, que genera l'intermedi sintètic [Ru^{III}Cl₃(bpea)], **2**. La posterior reacció del complex **2** sota condicions reductores (Et₃N) en una mescla EtOH/H₂O i amb presència del lligand dppe, produeix el complex [Ru^{II}Cl(bpea)(dppe)](BF₄), **4**. Donat que el lligand N-tridentat bpea és un lligand flexible, aquest pot adoptar una coordinació facial o bé meridional entorn el centre metàl·lic. En el cas particular del complex **4**, aquesta flexibilitat fa possible l'existència de 4 isòmers diferents, que apareixen esquematitzats al Gràfic IV-2, dels quals experimentalment tan sols se n'obtenen tres, **4a-c**, amb una relació molar de 3.3:1.9:1.0 per **4a:4b:4c**, respectivament, i amb un rendiment global del 51.8%. El lligand restant genera el producte neutre de fórmula general [RuCl₂(dppe)₂] com a producte secundari. Els dos isòmers facials, **4a** i **4b**, es poden separar de l'isòmer meridional, **4c**, per cromatografia en columna mentre que la separació de la mescla dels dos isòmers facials, **4a** i **4b**, es realitza mitjançant una cromatografia preparativa en capa fina.

La nomenclatura utilitzada per tal d'anomenar els isòmers en els quals el lligand bpea adopta una coordinació facial té en compte la posició relativa de l'enllaç Ru-Cl respecte l'enllaç Ru-N_{alifàtic} del lligand bpea. Així l'isòmer **4a** s'anomena *trans, fac* mentre que **4b** és l'isòmer *cis, fac*. Per altra banda, quan el lligand bpea adopta una coordinació meridional, la nomenclatura utilitzada té en compte la orientació relativa del grup etil del lligand bpea respecte l'enllaç Ru-Cl. Per aquest motiu, doncs, l'isòmer **4c** s'anomena *down, mer* i el **4d**, *up, mer*.



Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtinguts cristalls adequats per realitzar la difracció de raig X de monocristall per als complexos **3**, **4a**, i **4b**. Els diagrames d'ORTEP, juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms, es mostren a la Figura IV-1. Les corresponents dades cristal·logràfiques i alguns angles i distàncies d'enllaç significatius es presenten a la Taula IV-1 i Taula IV-2, respectivament. Cal destacar que en el cas del complex **3**, el cristall obtingut és centrosimètric i presenta dues molècules independents (A i B) amb diferents conformacions del lligand PPh₃.

Figura IV-1 Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50% de probabilitat) de l'estructura molecular dels complexos: a) **3** (Molècula A), b) **4a** i c) **4b**.



Taula IV-1 Dades cristal·logràfiques pels complexos **3**, **4a** i **4b**.

	3	4a	4b
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₃ P ₁ Ru ₁ x 2	C ₄₁ H ₄₃ BCl ₃ F ₄ N ₃ P ₂ Ru	C ₄₁ H ₄₃ BCl ₃ F ₄ N ₃ P ₂ Ru
Pes molecular	1323.09	933.95	933.95
Sistema cristal·lí	monoclínic	triclínic	monoclínic
Grup espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	9.8333(4)	9.1355(6)	13.5744(2)
b [Å]	17.9544(7)	11.7412(8)	17.3626(3)
c [Å]	33.2513(14)	20.6366(14)	17.5228(3)
α [°]	90	79.240(2)	90
β [°]	91.633(2)	77.369(2)	94.1120(10)
γ [°]	90	69.907(2)	90
V [Å ³]	5868.2(4)	2397.9(8)	4119.26(12)
Unitats/cel·la	4	2	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.498	1.541	1.506
μ [mm ⁻¹]	0.798	0.722	0.705
θ _{max} [°]	31.53	31.54	31.52
Final R ₁ , wR ₂ ^b [> 2σ(I)]	0.0430, 0.0916	0.0473, 0.1233	0.0428, 0.1092
Final R ₁ , wR ₂ ^b [all data]	0.0616, 0.0994	0.0577, 0.1304	0.0612, 0.1189

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

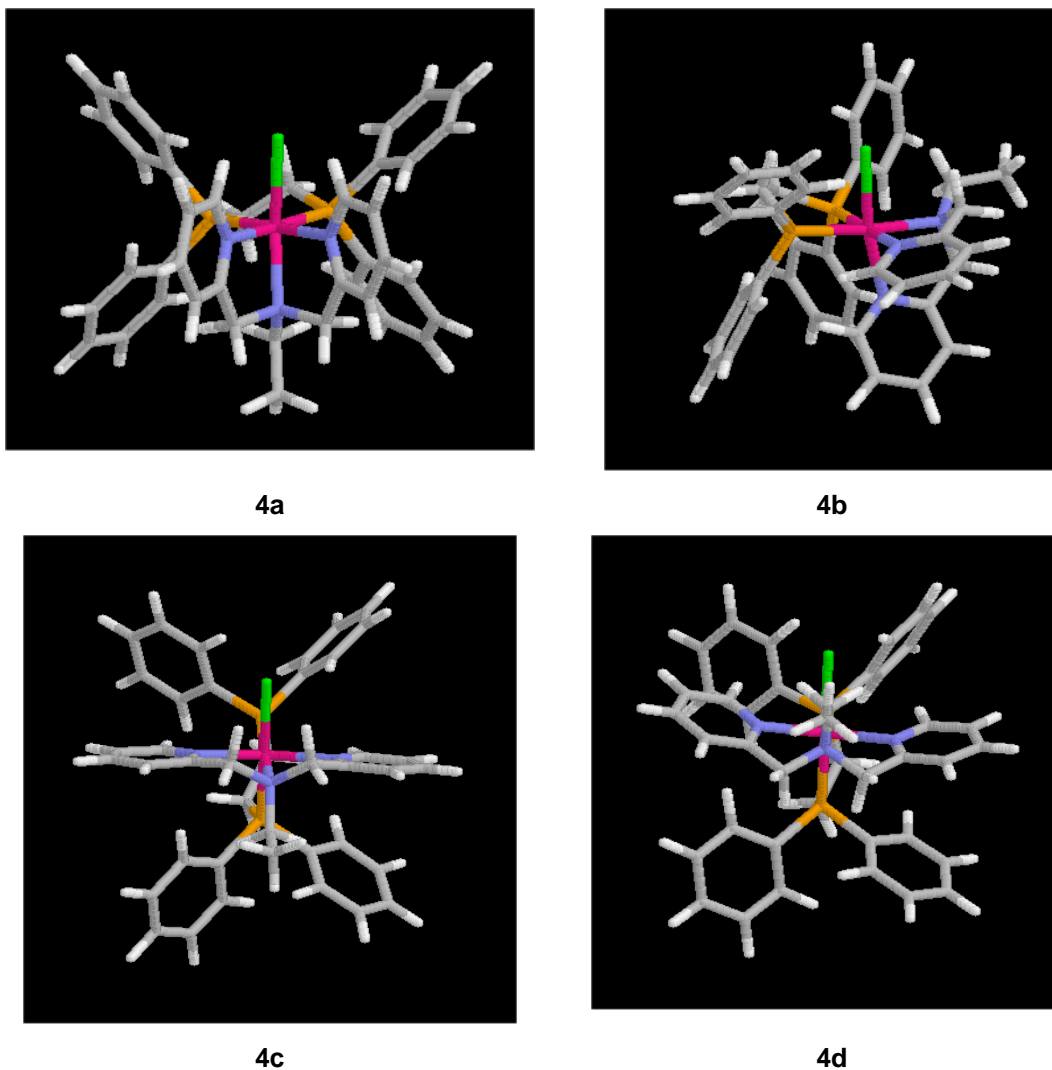
$$^b wR_2 = \left[\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)\}} \right]^{1/2}, \text{ on } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0042P)^2] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Taula IV-2 Selecció d'angles (°) i distàncies d'enllaç (Å) de les estructures de raig-X dels complexos **3** (molècules A i B), **4a** i **4b**, i de les estructures calculades dels complexos **4a-4d**.

enllaç/angle	3 (exp.)	enllaç/angle	4a (exp.)	4a (calc.)	4b (exp.)	4b (calc.)	4c (calc.)	4d (calc.)
Ru1A-N3A	2.0506(19)	Ru1-N3	2.1365(18)	2.135	2.1393(18)	2.138	2.097	2.105
Ru1A-N1A	2.084(2)	Ru1-N1	2.1389(16)	2.126	2.0732(17)	2.092	2.109	2.122
Ru1A-N2A	2.1859(19)	Ru1-N2	2.1724(17)	2.206	2.2034(17)	2.236	2.208	2.215
Ru1A-P1A	2.3137(6)	Ru1-P1	2.3026(6)	4.800	2.3069(5)	2.327	2.326	2.347
Ru1A-CI1A	2.4302(6)	Ru1-P2	2.3067(5)	2.344	2.3271(6)	2.372	2.336	2.356
Ru1A-CI2A	2.4430(6)	Ru1-CI1	2.4181(5)	2.418	2.4217(5)	2.425	2.473	2.443
N3A-Ru1A-N1A	81.32(8)	N3-Ru1-N1	81.16(6)	79.9	84.62(7)	79.2	160.0	156.6
N3A-Ru1A-N2A	81.28(8)	N3-Ru1-N2	80.48(7)	79.8	75.89(7)	78.7	80.1	79.4
N1A-Ru1A-N2A	80.96(8)	N1-Ru1-N2	79.38(6)	80.0	81.27(7)	81.0	80.4	77.8
N3A-Ru1A-P1A	99.27(6)	N3-Ru1-P1	177.51(5)	176.1	97.84(5)	97.7	98.4	99.2
N1A-Ru1A-P1A	106.29(6)	N1-Ru1-P1	96.71(5)	96.3	104.08(5)	101.4	100.2	103.2
N2A-Ru1A-P1A	172.75(5)	N2-Ru1-P1	97.88(5)	98.7	171.51(5)	172.3	171.9	175.5
		N3-Ru1-P2	97.79(5)	98.6	176.47(5)	150.4	93.2	91.2
		N1-Ru1-P2	176.85(5)	176.5	97.62(5)	101.4	95.6	97.6
		N2-Ru1-P2	103.42(5)	102.9	101.69(5)	100.4	102.4	99.1
		P1-Ru1-P2	84.40(2)	85.2	84.30(2)	83.1	85.6	85.1
N3A-Ru1A-CI1A	93.73(6)	N3-Ru1-CI1	90.59(5)	90.4	89.63(5)	90.7	88.9	91.5
N1A-Ru1A-CI1A	167.28(6)	N1-Ru1-CI1	93.01(5)	93.3	169.92(5)	165.9	85.0	83.4
N2A-Ru1A-CI-1A	86.73(5)	N2-Ru1CI1	169.01(5)	169.0	89.32(5)	87.3	85.7	90.2
P1A-Ru1A-CI1A	86.02(2)	P1-Ru1-CI1	90.82(2)	90.7	84.871(18)	85.9	86.4	85.6
		P2-Ru1-CI1	84.02(2)	83.5	87.761(19)	88.5	171.9	170.6

També s'han realitzat càlculs DFT pels quatre isòmers **4a-4d**. Les estructures optimitzades en fase gas dels quatre isòmers apareixen esquematitzades a la Figura IV-2 i la selecció d'angles ($^{\circ}$) i distàncies d'enllaç (Å) obtinguts es recullen a la Taula IV-2, conjuntament amb els respectius valors experimentals mesurats a la mateixa temperatura (153 K).

Figura IV-2 Representació de les geometries optimitzades B3PW91 dels complexos **4a-d**. Codi de colors utilitzats: Ru, rosa; Cl, verd; P, taronja; N, blau; C, gris; H, blanc.



Tal i com es pot comprovar a la Taula IV-2, els valors teòrics mostren una bona correlació amb els experimentals. Així, per l'isòmer **4a**, la desviació estàndard de les distàncies d'enllaç és de tan sols 0.019 Å i dels angles és de 0.7($^{\circ}$),⁸ la qual cosa posa de manifest la fiabilitat del mètode de càlcul aplicat per tal de reproduir les geometries d'aquests complexos.

⁸ Les distàncies i angles d'enllaç utilitzats per a la comparació entre els valors experimentals i teòrics es recullen a la Taula S-1.

En totes les estructures, tan les experimentals com les calculades, el centre metàl·lic de Ru presenta un entorn de coordinació octaèdric distorsionat. Les distàncies d'enllaç Ru-N, Ru-P i Ru-Cl són similars a la d'altres complexos de Ru(II) amb el mateix tipus de lligands.^{2b,9} A més a més, aquesta sèrie d'estructures també presenten dues característiques remarcables, l'existència de repulsions estèriques interligand entre els anells aromàtics dels lligands bpea i dppe i també la influència *trans* exercida pels lligands de tipus fosfina.

Amb la intenció de simplificar la discussió estructural d'aquests complexos **4a-4d**, el pla perpendicular a l'enllaç Ru-Cl es considera el pla equatorial d'aquestes molècules. Així, en el complex *trans, fac* **4a**, els dos grups piridílics s'orienten perpendicularment a aquest pla equatorial, una situació que produeix poques interaccions estèriques entre els grups piridílics del lligand bpea i els grups fenil del lligand dppe. En el complex *cis, fac* **4b**, en canvi, un d'aquests anells piridílics s'orienta perpendicularment a aquest pla equatorial mentre que el segon anell és pràcticament paral·lel al pla equatorial, produint-se així interaccions estèriques amb el grup fenil més proper del lligand dppe. Els dos grups piridílics en el complex *down, mer* **4c**, també s'orienten paral·lelament al pla equatorial. Aquest fet també provoca una repulsió estèrica amb els grups fenils del lligand dppe. Aquesta repulsió és encara més important en el complex **4d**, en el qual el lligand tridentat bpea s'ha de plegar per tal de reduir aquestes importants interaccions estèriques. Les energies relatives calculades per aquesta sèrie d'isòmers són de 0.3 (**4b**), 0.8 (**4c**), i 5.3 (**4d**) kcal.mol⁻¹ respecte l'energia de l'isòmer **4a**, valors que estan perfectament d'acord amb els graus de repulsió estèrica existents a cada complex. Els rendiments relatius obtinguts en la síntesi d'aquests complexos i el fet de no observar-se la formació de l'isòmer **4d**, també estan d'acord amb aquests valors energètics.

La segona característica important en aquesta sèrie d'isòmers és el fet de que l'enllaç Ru-Cl es trobi en disposició *trans* respecte a un dels àtoms de nitrogen del lligand bpea en els complexos **4a** i **4b** mentre que aquest enllaç es troba en disposició *trans* respecte a un dels àtoms de fòsfor del lligand dppe en els complexos **4c** i **4d**. La forta influència *trans* dels àtoms P-donors respecte els N-donors debilita l'enllaç Ru-Cl, observant-se així distàncies d'enllaç majors pels isòmers **4c** i **4d** (2.4181(5) Å (exp.) i 2.418 Å (calc.), **4a**; 2.4217(5) Å (exp.) i 2.425 Å (calc.), **4b**; 2.473 Å (calc.), **4c**; and 2.443 Å (calc.), **4d**). Aquest fet també està d'acord amb l'increment d'uns 100 mV que s'observa en el potencial redox de l'isòmer **4c** respecte **4a** i **4b**. Aquesta influència *trans* també s'observa en els enllaços aromàtics Ru(1)-N(2) dels complexos **4a** i **4b** (**4a**, Ru(1)-N(2) = 2.1724(17) Å, Cl *trans*; **4b**, Ru(1)-N(2) = 2.2034(17) Å, P *trans*).

Cal destacar que l'isòmer meridional **4c**, conjuntament amb el complex *trans, mer*-[Ru^{II}Cl₂(bpea)(dmsO)], **2a**, descrit en el capítol anterior, constitueixen un dels primers exemples descrits a la literatura, on el lligand bpea adopta aquesta inusual disposició per coordinació

⁹ a) I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1689-1694. b) J. R. Polam, L. C. Porter, *J. Coord. Chem.* **1993**, 29, 109-119. c) M. Akita, Y. Takahashi, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 169-172.

amb el Ru. En la resta de complexos Ru-bpea descrits a la literatura aquest lligand adopta una coordinació facial.^{2d,9a} No obstant, en d'altres metalls de transició tals com Mn^{10,11} i Fe¹², el lligand bpea adopta els dos tipus de coordinació.

IV.3.2. Propietats espectroscòpiques.

IV.3.2.1 Espectroscòpia ¹H-RMN

Els espectres de RMN 1D i 2D dels complexos **3** i **4a-c** s'han enregistrat en CD₂Cl₂ i la seva assignació es detalla la secció experimental. Tots els espectres de RMN dels complexos **3**, **4a** i **4b** s'han pogut assignar i confirmen que la seva estructura en dissolució és la mateixa que en estat sòlid. Per aquest motiu, doncs, la numeració que s'utilitza a la secció experimental és la mateixa que la de les estructures cristal·lines d'aquests complexos (Figura IV-1).

L'espectre obtingut pel complex **4c** també és consistent amb l'estructura calculada via càlculs DFT. Cal destacar que en l'estructura calculada (Figura S-1) d'aquest complex s'observa l'existència d'un fort NOE interligand entre els protons **H13** (protó metilènic del lligand bpea) i **H16** (protó aromàtic del lligand dppe) situat a una distància de 2.147 Å. Aquest NOE és característic del complex *down,mer* **4c** ja que en altres isòmers, **4a** i **4b**, no s'observa.

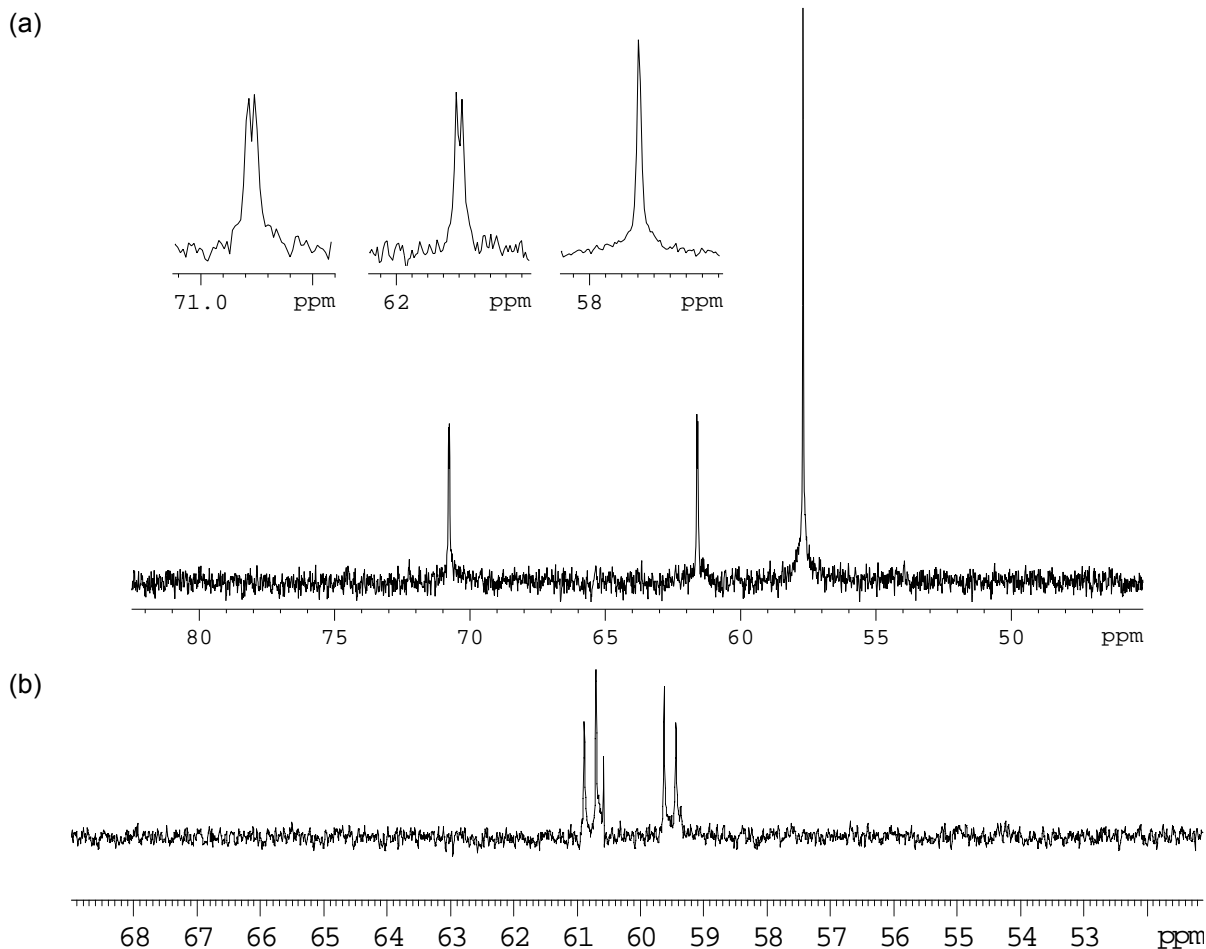
A la Figura IV-3 es mostren els espectres de ³¹P-RMN dels complexos **4a-c**. L'isòmer simètric **4a** presenta un sol senyal degut a la seva simetria, mentre que els complexos **4b** i **4c**, mostren dos doblets corresponents als dos àtoms de P del lligand dppe. La resta d'espectres de RMN per aquests complexos es recullen en el material suplementari.

¹⁰ I. Romero, L. Dubois, M.-N. Collomb, A. Deronzier, J. M. Latour, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1795-1806. b) I. Romero, M.-N. Collomb, A. Deronzier, A. Llobet, E. Perret, J. Pécaut, L. Le Pape, J. M. Latour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 64-72. c) C. E. Dubé, D. W. Wright, S. Pal, P. J. Bonitatebus, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3704-3716. d) C. E. Dubé, S. Mukhopadhyay, P. J. Bonitatebus, R. J. Staples, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5161-5175.

¹¹ a) C. Mantel, A. K. Hassan, J. Pécaut, A. Deronzier, M.-N. Collomb, C. Duboc-Toia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 12337-12344. b) S. Pal, M. M. Olmstead, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4708-4715.

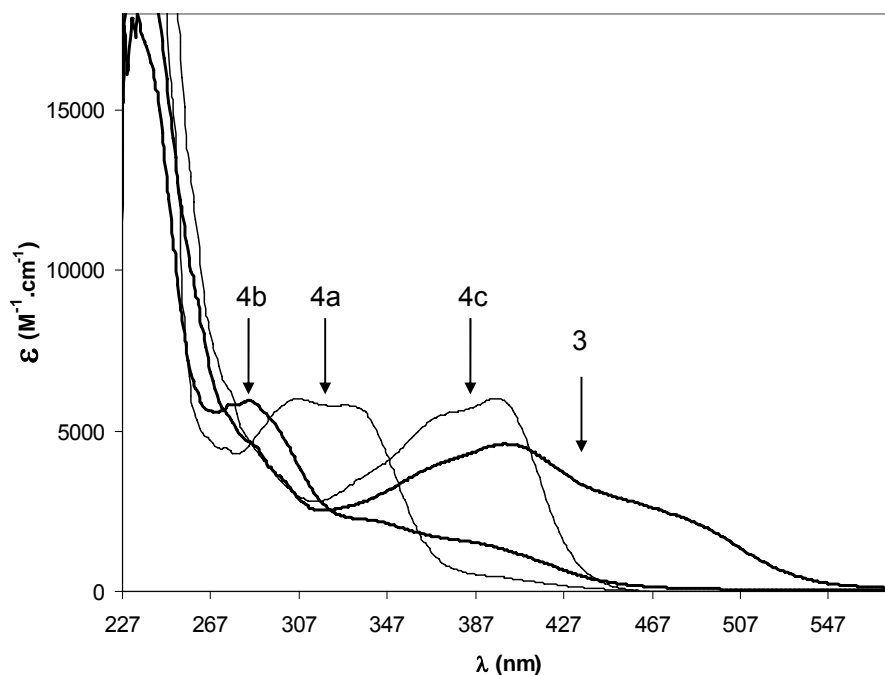
¹² M. Ito, Y.S. Takita, K. Sakai, T. Tubomura, *Chem. Lett.* **1998**, 1185-6.

Figura IV-3 Espectre de ^{31}P -RMN (101.27 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) dels complexos: a) **4a** i **4b** i b) **4c**.



IV.3.2.2 Espectroscòpia UV-vis

Els espectres UV-vis dels complexos **3**, **4a**, **4b**, i **4c** es mostren a la Figura IV-4. Les $\lambda_{\text{màx}}$ conjuntament amb els coeficients d'extinció (ϵ) es descriuen a la secció experimental i també es mostren a la Taula IV-3, en la qual també s'inclouen les transicions electròniques calculades (TD-DFT). Aquests complexos presenten absorcions per sota dels 300 nm que corresponen a transicions π - π^* de tipus intral·ligand, i absorcions per sobre dels 300 nm que corresponen a les bandes MLCT, $d\pi$ - π^* (Ru-bpea)^{2d} i $d\pi$ - π^* (Ru-dppe).

Figura IV-4 Espectres UV-vis dels complexos **3**, **4a**, **4b** i **4c** enregistrats en CH₂Cl₂.Taula IV-3 Valors experimentals i calculats de les transicions MLCT dels complexos **4a**, **4b** i **4c**.

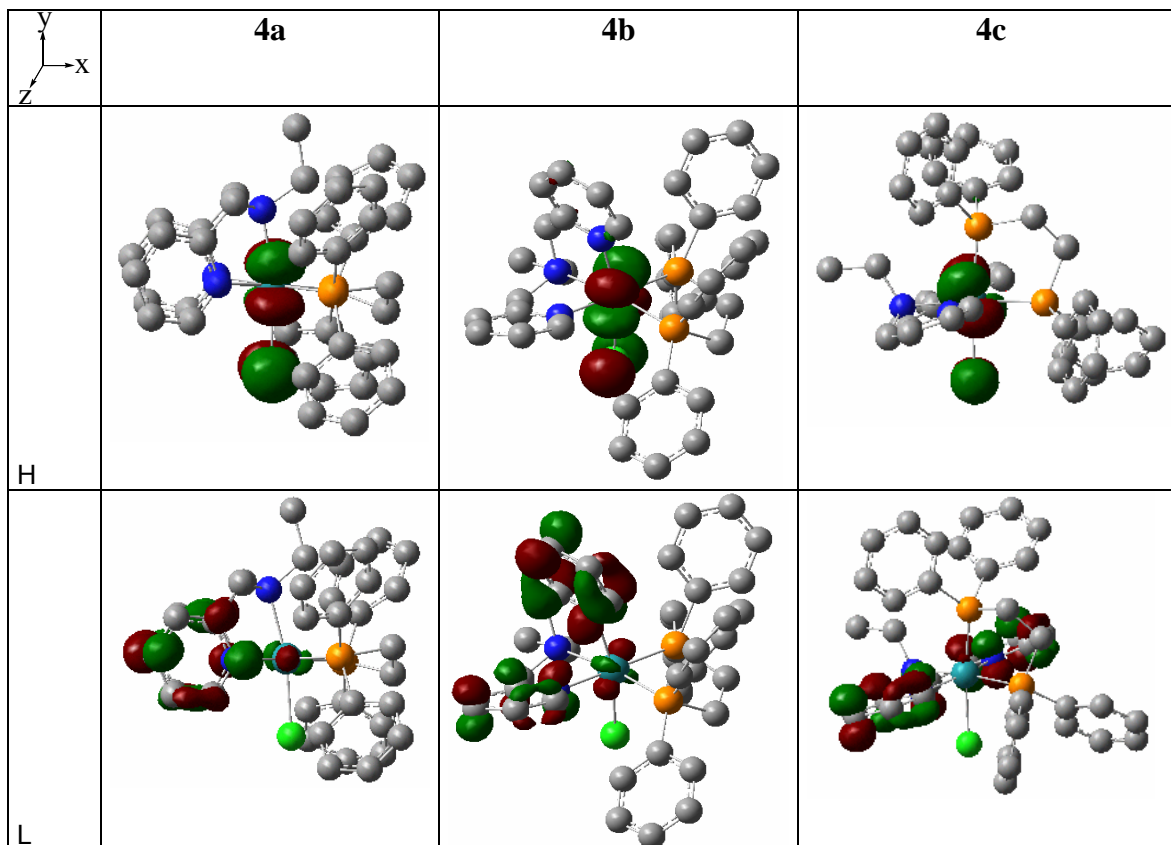
Complex	$\lambda_{\text{màx}}$, nm experimentals (ϵ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)	$\lambda_{\text{màx}}$, nm calculades (orbitals associats)
4a	267 (4684) 303 (5936) 334 (5710)	275 ^a 320 (H-2->L+2, L+3, L+4) 345 (H-2->L)
4b	276 (5765) 338 (2520) 343 (2180) 392 (1613)	280 ^a 334 (H-2->L+3) 360 (H-2->L) 405 (H, H-1->L, L+1)
4c	275 (6308) 335 (3525) 371 (5499) 396 (6014)	278 (H->L+3, L+8, L+9) 345-358 (H-1->L, L+3; H-1, H-2->L+1) 375 (H->L; H->L+3) 403 (H->L)

^avalor no convergit

Amb la intensió d'estudiar l'estructura electrònica d'aquestes espècies **4a-c** i les seves propietats UV-vis, s'han dut a terme càlculs TD-DFT. A la Figura IV-5 es mostren els orbitals moleculars HOMO (H) i LUMO (L) dels isòmers **4a-c**, mentre que la resta d'orbitals moleculars

involucrats en les transicions MLCT es mostren a la Figura S-6 del material suplementari. El valor energètic d'aquests orbitals en eV apareix a la Taula IV-4.

Figura IV-5 Orbitals HOMO (H) i LUMO (L) involucrats en les transicions MLCT dels isòmers **4a-c**.



Taula IV-4 Energies (en eV) dels principals orbitals involucrats en les transicions menys energètiques dels espectres UV-vis dels complexos **4a**, **4b**, i **4c**.

Orbital	4a	4b	4c
L+3	-3.262	-3.369	-3.363
L+2	-3.667	-3.692	-3.414
L+1	-3.813	-3.900	-3.669
L	-4.106	-4.150	-4.072
H	-7.756	-7.789	-7.947
H-1	-7.876	-7.932	-8.118
H-2	-8.326	-8.534	-8.446
H-3	-8.797	-8.925	-8.870

L'orbital molecular no ocupat de més baixa energia (LUMO, L) del complex **4a**, presenta una forta contribució del sistema π dels anells piridílics del lligand bpea i una feble contribució dels

orbitals d_z^2 del centre metàl·lic. Els orbitals L+1 i L+2 són similars a l'orbital L mentre que els orbitals L+3 reben una forta contribució del centre metàl·lic i també dels anells fenílics del lligand dppe. L'orbital ocupat de més alta energia (HOMO, H) del complex **4a**, en canvi, presenta una forta contribució de l'orbital d_{yz} del centre metàl·lic de Ru, a més de la contribució antienllaçant de l'orbital pz del lligand Cl. L'orbital H-1 és semblant a l'orbital H però amb l'orbital d_{xy} enlloc del d_{yz} . Finalment, en els orbitals H-2 tan sols s'observa la contribució de l'orbital d_{xz} . Els orbitals moleculars dels altres dos isòmers **4b** i **4c** són relativament similars als orbitals descrits per l'isòmer **4a**.

Deixant de banda les similituds que mostren els orbitals d'aquests isòmers, convé destacar que els orbitals H i H-1 de l'isòmer meridional **4c** es troben entre 0.16 i 0.24 eV estabilitzats respecte els orbitals dels isòmers facials **4a** i **4b**. Aquesta estabilització es pot entendre per la contribució antienllaçant de l'orbital pz del lligand Cl dels orbitals H i H-1 i també per la forta influència *trans* exercida pels àtoms de P del lligand dppe respecte als àtoms de N del lligand bpea. Com a conseqüència d'aquesta estabilització, la diferència energètica entre els orbitals H i L per l'isòmer **4c** és 0.225 eV més gran i, a més, també es produeix una elongació de l'enllaç Ru-Cl del mateix isòmer (veure Taula IV-2 per les distàncies de l'enllaç Ru-Cl).

Tal i com es pot comprovar a la Taula IV-3, els valors experimentals dels espectres UV-vis dels complexos **4a-c** són molt semblants als obtinguts utilitzant els càlculs TD-DFT.¹³ No obstant, convé remarcar que les bandes MLCT dels espectres UV-vis dels complexos **4a**, **4b** i **4c** no segueixen la mateixa tendència que la diferència energètica existent entre els orbitals H i L. Així, tal i com es pot veure a la Taula IV-4, els valors energètics més baixos s'obtenen per l'isòmer **4c**, tot i que aquest isòmer presenta una diferència energètica més gran entre els orbitals H i L. Una possible explicació per aquest comportament pot ser el fet que les transicions electròniques en l'isòmer **4c** s'iniciïn des de l'orbital H, mentre que en la resta d'isòmers, **4a** i **4b**, aquestes transicions s'iniciïn des dels orbitals de més baixa energia (H-2).

IV.3.3. Química redox

Les propietats redox dels complexos descrits al llarg d'aquest capítol s'han analitzat mitjançant voltametria cíclica (VC). Les VC dels complexos **3** i **4a-c** ($1 \cdot 10^{-3}$ M) en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAH presenten una ona reversible o quasi reversible corresponent a l'oxidació de Ru(II) a Ru(III). Les dades electroquímiques dels diferents complexos es mostren a la Taula IV-5. Les VC dels complexos es presenten a Figura S-7 del material suplementari.

¹³ C. Silva-López, O. Nieto-Faza, S. López, A. R. de Lera, *J. Comput. Chem.* **2005**, 27, 116-123.

Taula IV-5 Dades electroquímiques dels complexos **3**, **4a**, **4b** i **4c**, enregistrades a 100 mV.s⁻¹.

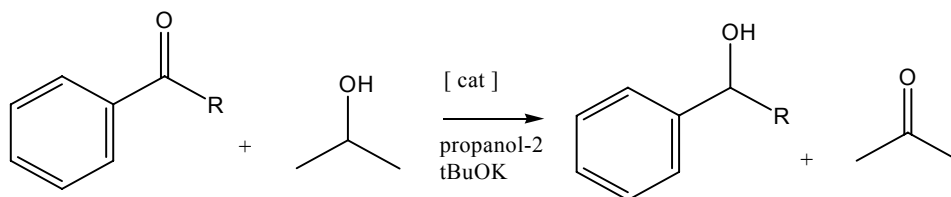
Complex	$E_{1/2}$ (V)(vs.SSCE)	ΔE_p
3	0.30	100
4a	1.10	150
4b	1.10	150
4c	1.21	154

En comparar els potencials redox d'aquests complexos amb diferents clorocomplexos prèviament descrits a la literatura de fórmula general $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{L})(\text{Cl})]^+$ (L = bpy, $E_{1/2} = 0.738$ V; L = dppe, $E_{1/2} = 1.10$ (**4a**, **4b**), s'observa que el lligand dppe produeix un increment de 362 mV respecte el valor de $E_{1/2}$ del complex amb el lligand bpy.¹⁴ Aquest fet és degut a la major capacitat σ -donora i π -acceptora del lligand dppe.¹⁵ En el complex meridional **4c** aquesta ona apareix a un potencial lleugerament superior de $E_{1/2} = 1.21$ V ($\Delta E_p = 154$ mV), la qual cosa està d'acord amb l'estabilització de l'orbital HOMO degut a l'efecte *trans* descrit a la secció anterior.

Per altra banda, l'existència de dos lligands π -donors (Cl) en el complex **3** produeix una estabilització del Ru(III) respecte al Ru(II), la qual cosa es tradueix en una disminució del potencial d'oxidació, amb un valor de 0.30 V respecte SSCE.

IV.3.4 Propietats catalítiques.

S'han estudiat les propietats catalítiques dels complexos **3** i **4a-c** en relació a la seva capacitat per dur a terme reaccions de transferència d'hidrogen amb substrats carbonílics tals com acetofenona (AP) i 2,2-dimetilpropiofenona (DP). En aquestes reaccions s'utilitza isopropanol com a donador d'hidrogen i (KOBU^t) com a base.



A la (Taula IV-6) s'indiquen els resultats obtinguts després de 1 i 24 hores de reacció. Un primer anàlisi, transcorregudes 24 hores de reacció amb el substrat carbonílic (AP), mostra que el complex RuCl_2 , **3**, presenta una bona activitat catalítica i que en la resta de complexos RuCl, **4a-c**, aquesta activitat catalítica depèn de l'isòmer utilitzat. Amb el substrat carbonílic (DP), en

¹⁴ Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150.

¹⁵ (a) Batista, A. A.; Polato, E. A.; Queiroz, S. L.; Nascimento, O.; James, B. R.; Rettig, S. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 230, 111. (b) Dovelotoglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4120.

canvi, els rendiments globals són menors ja que el grup ^tBu d'aquest substrat provoca un fort impediment estèric. Destacar també que per ambdós substrats i després d'una hora de reacció, els rendiments augmenten amb l'ordre **4a** < **4b** < **4c**, la qual cosa té relació amb el grau d'accessibilitat de l'enllaç Ru-Cl (veure Figura IV-1) i també amb la fragilitat de l'enllaç Ru-Cl. Donat que el complex **4c** reuneix aquestes dues característiques, aquest complex té un rendiment catalític superior al del complex **3** després d'una hora de reacció. A més, el complex **4c** també és capaç de catalitzar la transferència d'hidrogen a temperatura ambient, un resultat molt important ja que s'han descrit molt pocs complexos capaços de catalitzar aquesta reacció quan s'utilitzen substrats impeditos tals com la (DP) en condicions de temperatura ambient.¹⁶

Taula IV-6 Resultats catalítics de la reacció de transferència d'hidrogen d'isopropanol a substrats carbonílics.^a

	R	3	4a	4b	4c ^b
1 h	Me	69.3	11.2	23.0	79.3 ^b
	t-Bu	-	9.7	13.9	30.0
24 h	Me	99	67.8	26.8	79.3 (0.9) ^c
	t-Bu	-	34.8	18.6	42.0 (3.0) ^c

^a % Rendiment. Condicions experimentals: Subs:cat:base 160:1:80. T= 80 °C. Per més detalls veure la secció experimental.

^b Aquesta conversió s'assoleix en els primers 14 minuts.

^c en parèntesi apareixen els valors catalítics obtinguts sota les mateixes condicions catalítiques però a temperatura ambient.

¹⁶ a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562-7563. b) S. Hashiguchi, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102. c) C. P. Casey, J. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1998-2001. d) N. Shan, H. Adams, J. A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 759-765.

IV.4 Conclusions.

Al llarg d'aquest capítol s'han preparat satisfactòriament tres isòmers geomètrics del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dppe})]\text{BF}_4$, **4**, (bpea = N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina, dppe = 1,2-difenilfosfinoetà), així com també el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{PPh}_3)]$, **3**. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquestes espècies ha permès determinar que el lligand tridentat bpea presenta una coordinació facial en els complexos **3**, **4a**, i **4b**, i meridional en el complex **4c**.

Els càlculs TD-DFT realitzats amb els complexos **4a-c**, ens han permès simular les transicions MLTC que presenten aquestes espècies, a més de conèixer els orbitals moleculars involucrats en aquestes transicions. Segons aquests estudis, els orbitals moleculars desocupats de més baixa energia (LUMO, L) d'aquests complexos **4a-c**, presenten una forta contribució del sistema π dels anells piridílics del lligand bpea, mentre que els orbitals ocupats de més alta energia (HOMO, H), presenten una contribució dels orbitals d_{yz} del centre metàl·lic de Ru i també dels orbitals p_z del lligand Cl^- . A més, els orbitals moleculars (H i H-1) de l'isòmer meridional **4c**, són més estables que els dels isòmers facials **4a** i **4b**, fet que està d'acord amb el valor experimental que presenta el potencial d'ona mitja d'aquest complex.

Per últim, destacar que també s'ha estudiat la capacitat catalítica que presenten aquests complexos en la reacció de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics tals com acetofenona (AP) i 2,2-dimetil-propiofenona (DP). En aquests estudis s'ha observat com la geometria (facial, meridional) que presenta el lligand tridentat bpea entorn el centre metàl·lic, provoca canvis importants en les propietats catalítiques d'aquest complexos. Així, l'activitat catalítica de l'isòmer **4c**, amb el lligand bpea coordinat en disposició meridional, és marcadament diferent a la dels isòmers **4a** i **4b**, uns resultats que situen l'isòmer **4c** com un dels millors catalitzadors descrits a la literatura, capaços de catalitzar la transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics voluminosos tals com la 2,2-dimetil-propiofenona (DP), i sota condicions de temperatura ambient.

IV.5. Secció experimental

IV.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres IR s'han enregistrat en un espectrofotòmetre tipus transformada de Fourier Mattson Satellite dins un rang de freqüències entre 4000 i 500 cm^{-1} utilitzant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR System.

L'espectroscòpia UV-vis s'ha dut a terme amb un espectrofotòmetre UV-vis Cary-50 de Varian, amb cel·les de quars d'un cm.

Els experiments de VC s'han enregistrat a partir de dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i un IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i com a elèctrode de treball un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 (TBAH 0.1 M com a electròlit de suport), en absència de llum i en condicions d'atmosfera de nitrogen a menys que s'indiquin altres condicions. Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{pa}+E_{pc})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1 mM i la velocitat d'escombrat 0.1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500 MHz i també en un aparell Bruker 200 MHz, en CDCl_3 , CD_2Cl_2 o acetona- d_6 , amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

IV.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

IV.5.3. Preparacions

El lligand bpea,¹⁷ i els complexos Ru^{II}Cl₂(PPh₃)₃, **1**,¹⁸ i Ru^{III}Cl₃(bpea)·2H₂O, **2**·2H₂O,¹⁹ s'han preparat d'acord amb els procediments descrits a la literatura.

Totes les manipulacions sintètiques s'han dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit.

IV.5.3.1. [Ru^{II}Cl₂(bpea)(PPh₃)], **3**

Una dissolució de 95 mg (0.417 mmols) de bpea i 400 mg (0.417 mmols) de RuCl₂(PPh₃)₃ (**2**), en 50 mL de THF anhidre, es reflueixen durant 1 hora sota condicions d'atmosfera inert. Al refredar el cru de la reacció a temperatura ambient, precipita un sòlid taronja el qual s'aïlla per filtració. Aquest sòlid es renta amb hexà (per tal d'eliminar la fosfina lliure) i èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 90% (250 mg). ¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C): δ 8.11 (m, H16A), 7.46 (m, H1A), 7.38 (m, H17A), 7.34 (m, H18A), 7.06 (m, H3A), 7.02 (d, J₄₋₅ = 6.5, H4A), 6.32 (m, H2A), 5.06 (d, J_{6Aa-6Ab} = 14.55, H6Aa), 4.38 (m, H7A), 4.15 (d, J_{6Ab-6Aa} = 14.55, H6Ab), 1.45 (t, J_{8A-7A} = 7.2, H8A); ¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 190 K): δ 157.6 (C1A), 135.4 (C16A), 134 (C3A), 128.7 (C17A), 128.0 (C18A), 121.1 (C2A), 120 (C4A), 65.2 (C6A), 55.2 (C7A), 7.25 (C8A); NOE: H4A amb H6Ab; UV-Vis (CH₂Cl₂) [λ_{màx}/nm; (ε)/M⁻¹cm⁻¹]: 232 (19285), 361(sh), 399 (3842), 484(sh); E_{1/2} (Ru^{III}/Ru^{II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.30 V vs. SSCE; IR: ν = 3600-3200, 3048, 2922, 1480, 1433, 1087, 696 cm⁻¹; Anàl. exp. (calc.) per C₃₂H₃₂Cl₂N₃PRu·4H₂O: C, 52.21 (52.38); H, 5.24 (5.49); N, 5.42 (5.72).

Per l'assignació dels RMN dels complexos **3**, **4a** i **4b** s'ha utilitzat la mateixa numeració atòmica que la utilitzada a les estructures de raigs X (veure Figura IV-1). Pel complex **4c** s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada a l'estructura calculada (veure Figura S-1).

IV.5.3.2. [Ru^{II}Cl(bpea)(dppe)](BF₄), **4**

Es dissolen 100 mg (0.23 mmols) de Ru^{III}Cl₃(bpea)·2H₂O (**3**), i 30 mg (0.69 mmols) de LiCl en una mescla EtOH:H₂O en relació (3:1). Tot seguit s'afegeixen 0.05 mL (0.345 mmols) de NEt₃. La dissolució es manté en agitació durant 15 minuts a temperatura ambient. Tot seguit s'afegeixen 91 mg (0.23 mmols) del lligand dppe dissolts en 2 mL d'EtOH. Aquesta mescla es manté a reflux durant 3.5 hores. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i es filtra. Una vegada filtrada la dissolució s'afegeixen 2 mL de dissolució saturada de NaBF₄ i

¹⁷ S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398-6406.

¹⁸ P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237-240.

¹⁹ Serrano, I.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2644.

es redueix el volum de la dissolució fins a observar la formació de precipitat. Tot seguit es fan tres extraccions amb CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre, es filtra i es redueix el volum a sequedat. S'obté un sòlid de color verd el qual es purifica per cromatografia flash en sílice utilitzant la mescla d'eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ en relació 8:1. La primera fracció que s'elueix correspon a una mescla dels complexos *trans-fac*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$, **4a**, i *cis-fac*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$, **4b**. La posterior elució amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}:\text{MeOH}$, 16:8:1, permet obtenir l'isòmer *down-mer*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$, **4c**, (veure Gràfic IV-2). Els dos primers isòmers es separen utilitzant una cromatografia preparativa en capa fina (eluent CH_2Cl_2 :acetona 9:1) obtenint així els isòmers **4a** i **4b** per separat.

Isòmer **4a**·**3H₂O**. Rendiment: 27.8 % (57 mg). **¹H-RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C)**: δ , 9.63 (dt, $J_{5-4} = 5.4$ Hz, $J_{5-P1} = J_{5-P2} = 1.5$ Hz, $J_{5-3} = 1.5$ Hz, H5), 7.80 (dt, $J_{3-2} = 7.8$ Hz, $J_{3-4} = 7.8$ Hz, $J_{3-5} = 1.5$ Hz, H3), 7.53 (dd, $J_{22-23} = 7.5$ Hz, $J_{22-P1} = J_{22-P2} = 8.4$ Hz, H22), 7.40 (ddd, $J_{4-3} = 7.8$ Hz, $J_{4-5} = 5.4$ Hz, $J_{4-2} = 1.5$ Hz, H4; m, H24), 7.38 (m, H18), 7.37 (dd, $J_{2-3} = 7.8$ Hz, $J_{2-4} = 1.5$ Hz, H2), 7.34 (m, H16), 7.31 (m, H17), 7.30 (td, $J_{23-22} = 7.5$ Hz, $J_{22-24} = 7.5$ Hz, $J_{23-P} = 1.4$ Hz, H23), 3.91 (d, $J_{6b-6a} = 16.1$ Hz, H6b), 3.42 (d, $J_{6a-6b} = 16.1$ Hz, H6a), 3.21 (m, H27a), 3.08 (m, H27b), 2.25 (q, $J_{14-13} = 7$ Hz, H13), 0.53 (t, $J_{14-13} = 7$ Hz, H14). **¹³C-RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C)**: δ , 151.0 (C5), 138.2 (C3), 132.0 (C22), 130.4 (C24), 129.7 (C16), 128.9 (C18), 128.1 (C17, C23), 124.5 (C4), 122.5 (C2), 68.5 (C6), 62.5 (C13), 24.6 (C27), 8.1 (C14); **³¹P-RMN (CD_2Cl_2 , 200 MHz, 25 °C)**: δ , 57.7 (s); **NOEs**: H13 amb H27a (w), H6a(s), H2(w); H14(w), H6b(s), H16(m); H6b amb H14(w), H6a(s), H2(w); H27a amb H16(s); H27b amb H15(s), H22(s); **UV-Vis (CH_2Cl_2) [$\lambda_{\text{màx}}/\text{nm}$; (ϵ)/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]**: 238 (27567), 267 (4684), 303 (5936), 334 (5710); **$E_{1/2}$ (RuIII/RuII) (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 1.10 vs. SSCE; Anàl. exp. (calc.) per $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{BClF}_4\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$** : C, 53.30 (53.20); H, 5.29 (5.25); N, 4.95 (4.65).

Isòmer **4b**·**2.5H₂O**. Rendiment: 15.6 % (32 mg). **¹H-RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C)**: δ , 8.77 (d, $J_{5-P2} = 1.7$ Hz, H5), 7.77 (dd, H22), 7.73 (t, H3), 7.67 (dd, H30), 7.54 (d, H2), 7.49 (t, H18), 7.46 (m, H24, H32), 7.45 (t, H38), 7.38 (t, H31), 7.34 (t, H17), 7.33 (m, H 10, H23), 7.24 (t, H37), 7.14 (d, H16), 7.12 (d, H9), 6.98 (t, H4), 6.95 (dt, $J_{36-P1} = 8.5$ Hz, $J_{36-37} = 7.5$ Hz, $J_{36-38} = 1.5$ Hz, H36), 6.55 (d, $J_{12-P1} = 1.5$ Hz, H12), 6.09 (t, H11), 5.04 (d, $J_{6a-6b} = 14.6$ Hz, H6a), 4.41 (s, H7), 4.34 (dd, $J_{6b-6a} = 14.6$ Hz, $J_{6b-P1} = 1.7$ Hz, H6b), 3.79 (m, $J_{13b-13a} = 14.2$ Hz, H13a), 3.21 (m, H27a), 3.11 (m, H28b), 2.98 (m, H27b), 2.94 (m, H28a), 2.65 (q, $J_{13b-13a} = 14.2$ Hz, $J_{14-13} = 7.1$ Hz, H13b), 1.12 (t, $J_{14-13} = 7.1$ Hz, H14). **¹³C-RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C)**: δ , 155.1 (C5), 136.1 (C22), 133.3 (C30), 132.7 (C16), 132 (C 36), 130.6 (C18, C24, C32, C38), 130.4 (C23, C31), 130.3 (C17), 129.3 (C37), 124 (C4), 123.3 (C11), 122.5 (C2, C3), 121.8 (C9), 66.1 (C6), 65.8 (C7), 60.3 (C13), 29.9 (C28), 28.2 (C27), 8.3 (C14); **³¹P-RMN (202 MHz, CD_2Cl_2 , RMN, 25 °C)**: δ , 70.7 (d, $J_{P1-P2} = 7.45$ Hz, P1), 61.6 (d, P2); **NOEs**: H13a amb H30, H6a; H13b amb H7, H36; H28a amb H30. **UV-Vis (CH_2Cl_2) [$\lambda_{\text{màx}}/\text{nm}$; (ϵ)/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]**: 233 (18198), 238 (sh), 276 (5765), 343 (2180), 392 (sh); **$E_{1/2}$ (RuIII/RuII) (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 1.10 vs. SSCE. Anàl. exp. (calc.) per $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{BClF}_4\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$** : C, 53.46 (53.73); H, 5.32 (5.18); N, 4.95 (4.69).

Isòmer **4c-EtOH**. Rendiment: 8.33 % (17 mg). ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ, 8.13 (t, J_{20-21} = 8 Hz, J_{20-P} = 8 Hz, H20), 7.58 (d, J_{2-3} = 4.2 Hz, H2), 7.58 (d, H3), 7.32 (m, H22), 7.30 (m, H21), 7.24 (t, H18), 7.15 (d, J_{5-4} = 5.75 Hz, H5), 7.05 (t, H17), 6.61 (dd, J_{16-17} = 7.5 Hz, J_{16-P} = 7.5 Hz, H16), 6.43 (ddd, J_{3-2} = 7.5 Hz, J_{3-4} = 7.4 Hz, J_{3-5} = 1.5 Hz, H4), 5.94 (d, J_{6a-6b} = 15.75 Hz, H6a), 4.77 (dd, J_{6b-6a} = 15.75 Hz, J_{6b-P} = 3.85 Hz, H6b), 3.08 (q, J_{13-14} = 7 Hz, H13), 2.96 (m, H28), 2.89 (m, H27), 1.33 (t, J_{14-13} = 7 Hz, H14); ¹³C-RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ, 165.4 (C1), 156.9 (C5), 138.2 (C3), 137.5 (C3), 133.9 (C19), 132.9 (C20), 131.2 (C16), 130.4 (C18), 130.3 (C22), 130.2 (C15), 129.1 (C17), 128.9 (C21), 123.3 (C2), 122.9 (C4), 60.4 (C6), 59.5 (C13), 30.6 (C27), 24.8 (C28), 9.4 (C14); ³¹P-RMN (CDCl₃, 202MHz, 25 °C): δ, 60.8 (d, J_{P1-P2} = 7.45 Hz, P1), 59.5 (d, P2). NOEs: H5 amb H20 (m), H6b amb H13 (m), H14 amb H3 (s), H13 amb H16 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) [$\lambda_{\text{màx}}$ /nm; (ϵ)/M⁻¹cm⁻¹]: 243 (40142), 275 (6308), 335 (sh), 371 (5499), 396 (6014). E_{1/2} (RuIII/RuII) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 1.21 vs. SSCE. Anàl. exp. (calc.) per C₄₀H₄₁BClF₄N₃P₂Ru·EtOH: C, 56.40 (56.36); H, 5.12 (5.29); N, 4.72 (4.69).

IV.5.4. Procediment general per a la hidrogenació catalítica de substrats carbonílics

A una mescla desgasada del catalitzador de ruteni (0.62 mM), tert-butòxid potàssic (50 mM) i bifeníl (15 mM) com a referència interna, s'afegeixen 10 mL de 2-propanol sota N₂. La mescla es porta a 80°C i llavors s'hi addiciona el substrat carbonílic PhC(O)R (100 mM). Les dades dels experiments catalítics s'han determinat per cromatografia de gasos capil·lar, utilitzant un cromatògraf de gasos GC-2010 de Shimadzu equipat amb un FID (detector d'ionització de flama) i una columna quiral β-cyclodex (J&W Scientific) de 30 m, amb un diàmetre intern de 0,25 μm. La quantificació dels productes es fa a partir de les rectes de calibrat elaborades utilitzant bifeníl com a patró intern. Condicions del GC: temperatura inicial: 80°C durant 10 minuts, rampa de 10°C/min, temperatura final: 220°C, temperatura injector: 250°C, gas portador: He a 25 mL/min.

IV.5.5. Cristal·lització dels complexos

Mitjançant difusió lenta d'èter dins una solució saturada del complex **3**, s'han obtingut uns cristalls taronges adequats per a realitzar una difracció de raig-X de monocristall. Seguint el mateix procediment experimental també hem obtingut uns cristalls grocs dels complexos **4a** i **4b**.

El mesurament dels cristalls s'ha dut a terme mitjançant un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector SMART-CCD-1000. El refinament de l'estructura s'ha fet amb el programa SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).²⁰

²⁰ SHELXTL Version 6.10, G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, 2000.

IV.5.6. Detalls Computacionals

El funcional de la densitat B3PW91,^{21,22} tal i com està implementat al Gaussian 03 package,²³ s'ha utilitzat pels càlculs de mecànica quàntica (MQ). Els àtoms de Ru s'han representat incloent-hi efectes quasirelativistes mitjançant els pseudopotencials de core (RECP) del grup de Stuttgart i els conjunts de bases associades s'han augmentat amb una funció de polarització ($\alpha = 1.235$, Ru).^{24,25} La resta d'àtoms (H, C, N, and O) s'han representat amb conjunts de base 6-31G(d,p).²⁶

Les optimitzacions B3PW91 de geometria s'han realitzat sense cap restricció de simetria, i la naturalesa dels extrems (mínims locals o estats de transició) s'han comprovat amb càlculs de freqüència analítics. Els valors energètics que apareixen al llarg d'aquest capítol són energies electròniques sense correccions ZPE (la inclusió d'aquestes correccions no modifica els resultats) o bé energies lliures de Gibbs computats a 298 K i a 1 atm. També s'han dut a terme càlculs TD-DFT²⁷ per tal de simular els espectres UV-vis dels complexos.

²¹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

²² J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.

²³ Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, Ö. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004.

²⁴ D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

²⁵ A. Bergner, M. Dolg, W. Kuchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1444.

²⁶ W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.

²⁷ a) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449. b) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224.

IV.6 Material suplementari

Taula S-1 Comparació entre les dades de l'estructura de raig-X de l'isòmer **4a** i de la corresponent geometria B3PW91 optimitzada (Distàncies en Å i angles en graus(°)).

Distàncies	dist(X-ray)	dist(B3PW91)	Angles	ang(X-ray)	ang(B3PW91)
Ru1-N3	2.135	2.137	N3-Ru1-N1	79.891	81.170
Ru1-N1	2.126	2.139	N3-Ru1-N2	79.808	80.490
Ru1-N2	2.206	2.172	N1-Ru1-N2	79.982	79.390
Ru1-P1	2.346	2.303	N3-Ru1-P1	176.083	177.510
Ru1-P2	2.344	2.307	N1-Ru1-P1	96.292	96.710
Ru1-C11	2.418	2.418	N2-Ru1-P1	98.735	97.880
P1-C15	1.851	1.832	N3-Ru1-P2	98.634	97.790
P1-C27	1.857	1.833	N1-Ru1-P2	176.499	176.850
P1-C21	1.848	1.840	N2-Ru1-P2	102.937	103.420
N1-C5	1.345	1.346	P1-Ru1-P2	85.226	84.400
N1-C1	1.348	1.347	N3-Ru1-C11	90.443	90.590
C1-C2	1.393	1.392	N1-Ru1-C11	93.340	93.010
C1-C6	1.500	1.494	N2-Ru1-C11	168.97948	169.01
N2-C7	1.499	1.499	P1-Ru1-C11	90.66114	90.82
N2-C6	1.490	1.501	P2-Ru1-C11	83.47513	84.02
N2-C13	1.499	1.507	C15-P1-C27	103.56294	104.58

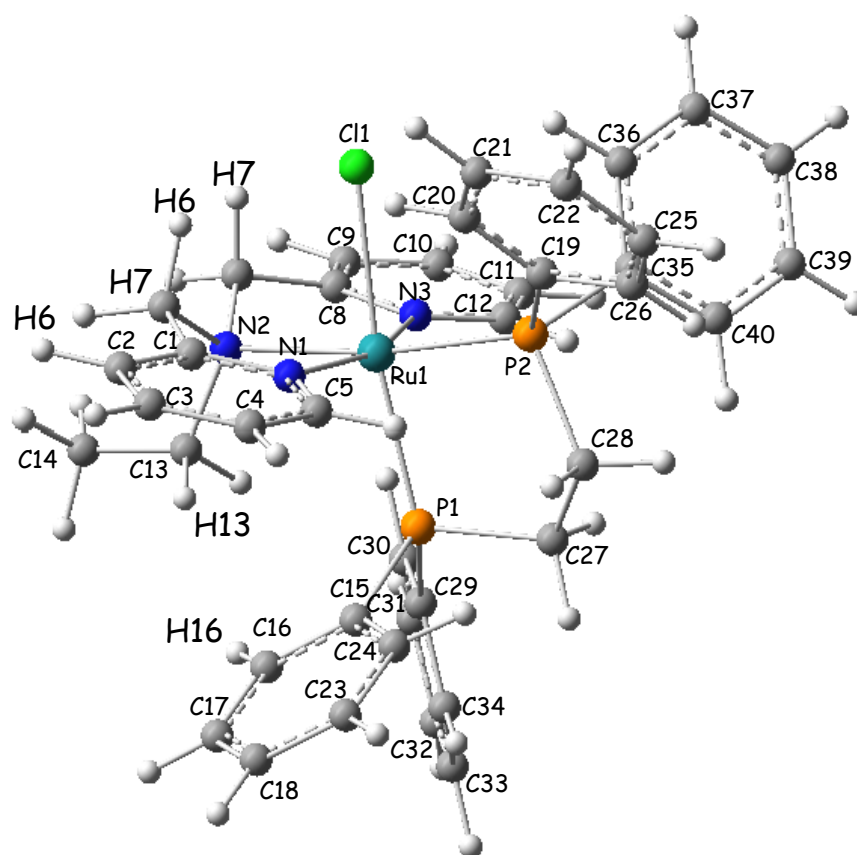
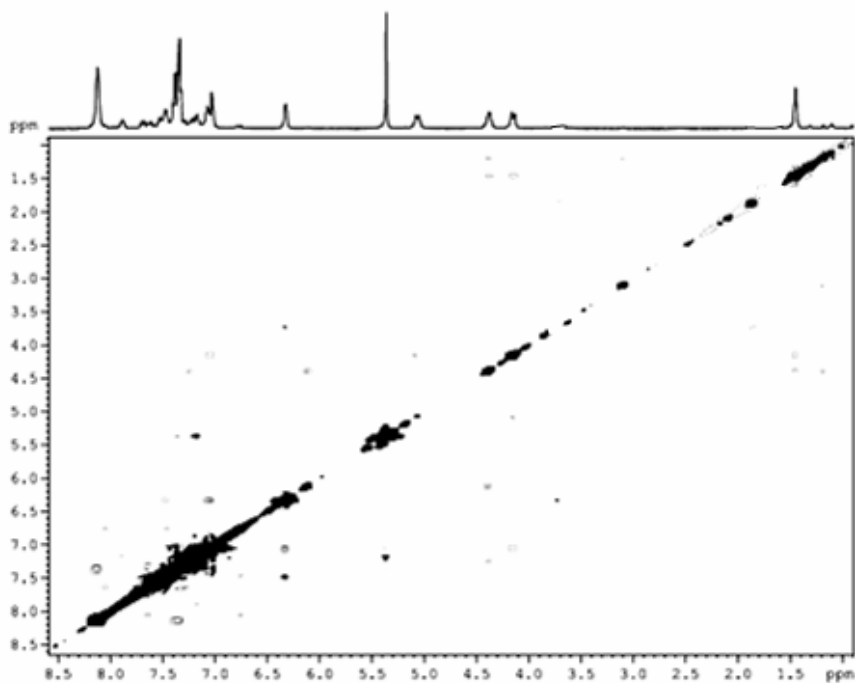
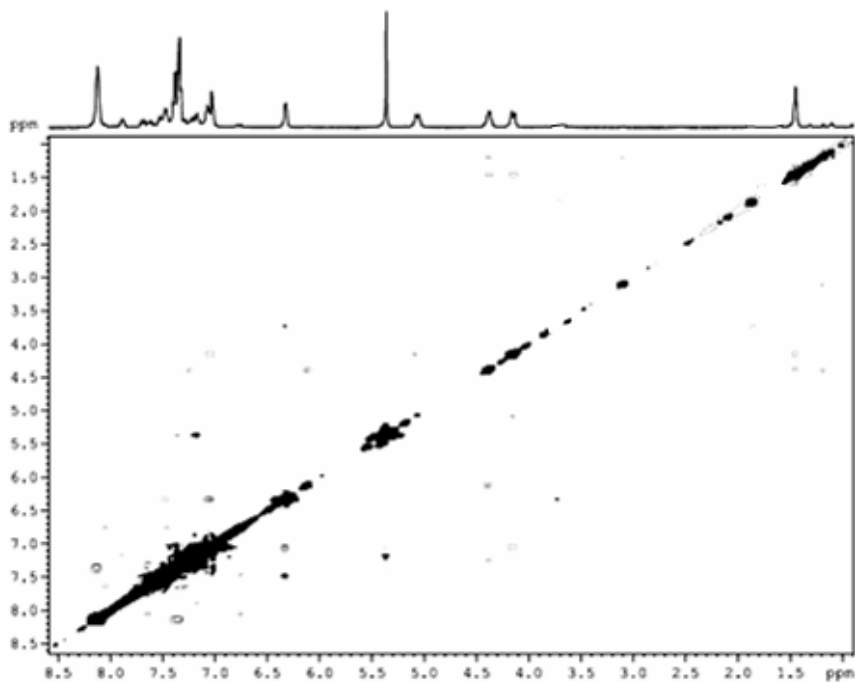
Figura S-1. Representació esquemàtica del complex **4c**.

Figura S-2. Espectres de RMN (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) del complex **3**: (a) ¹H, (b) COSY, (c) NOESY, i (d) HSQC ¹H-¹³C.

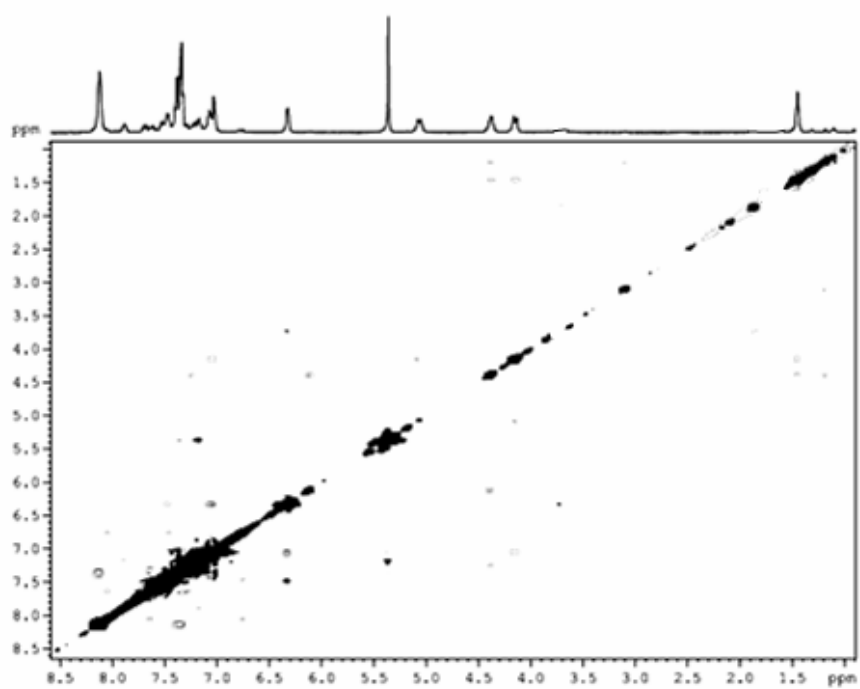
(a)



(b)



(c)



(d)

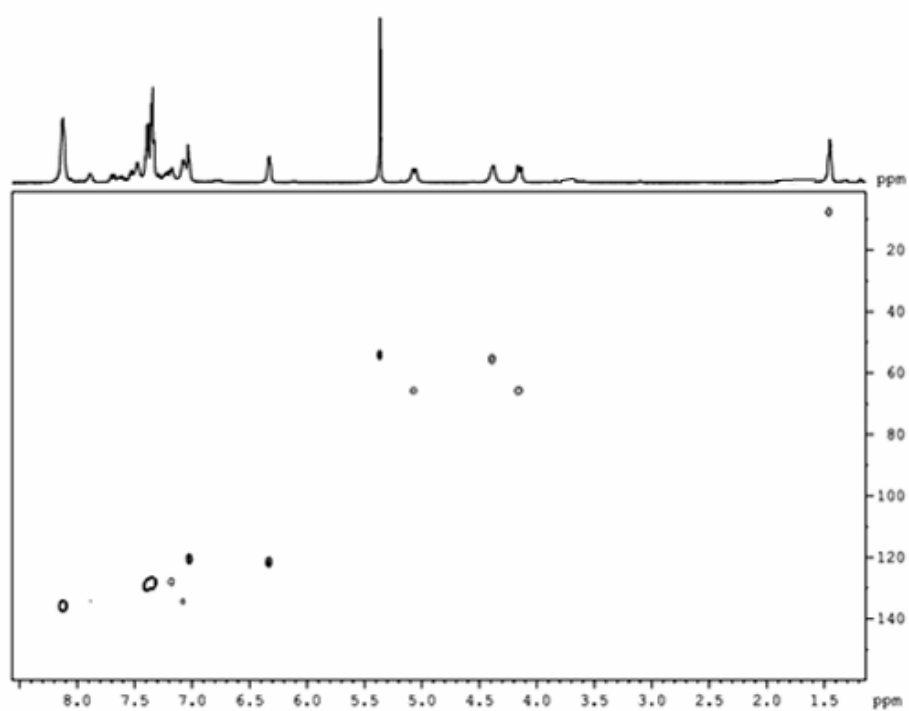
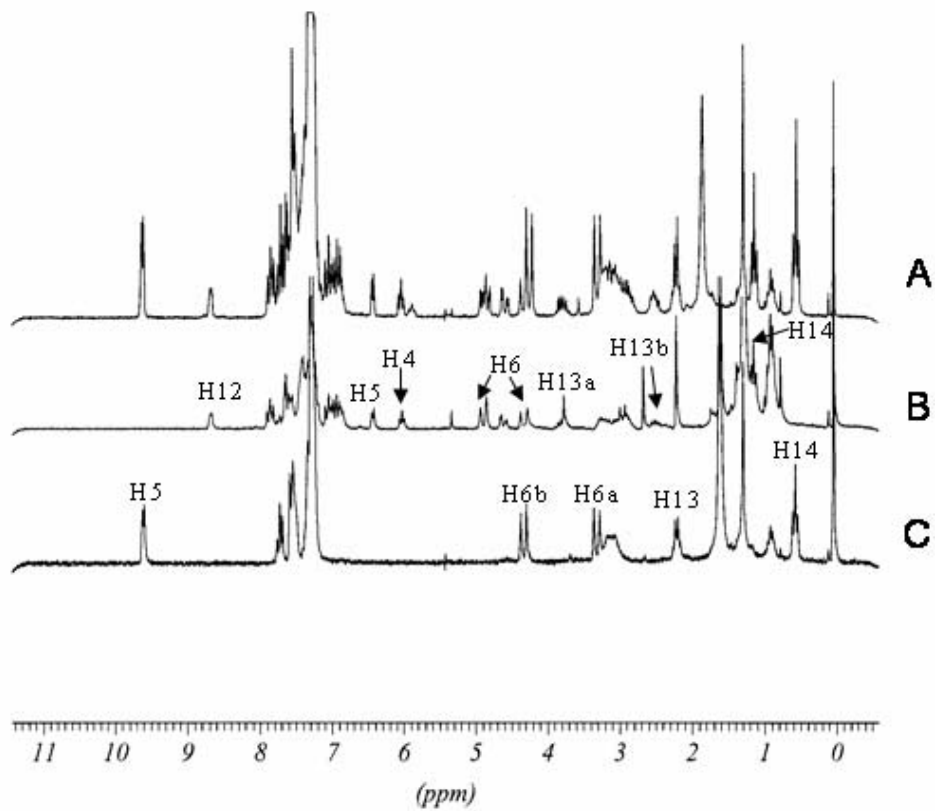


Figura S-3. Espectres de RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C) dels complexos: a) (A) mescla de **4a** i **4b**, (B) **4b**, (C) **4a**; b) Espectre de $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) del complex **4c**.

(a)



(b)

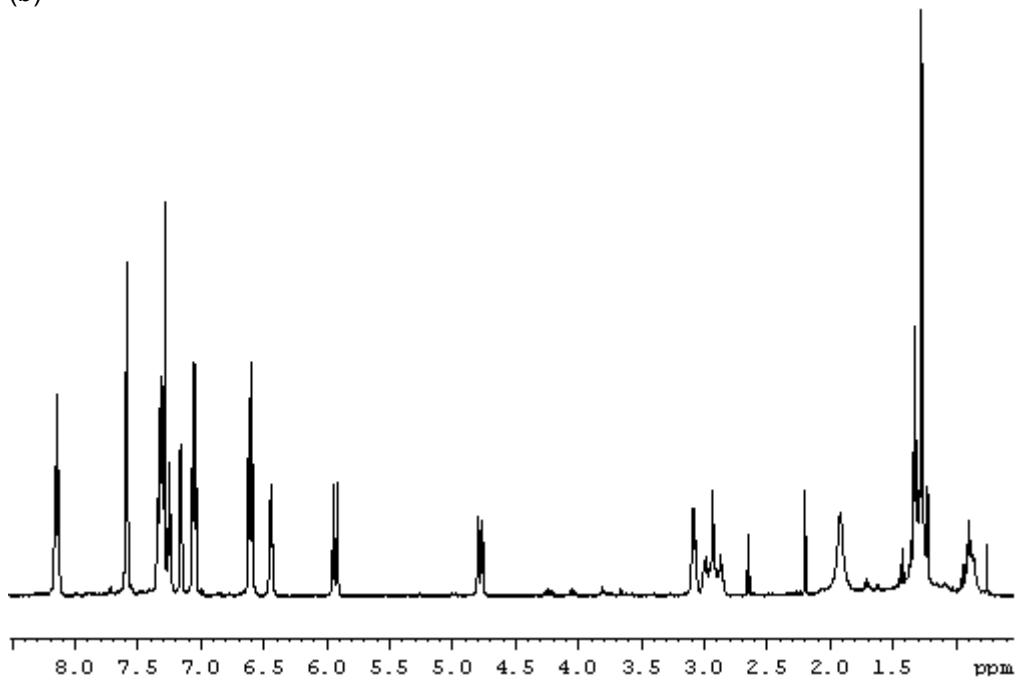
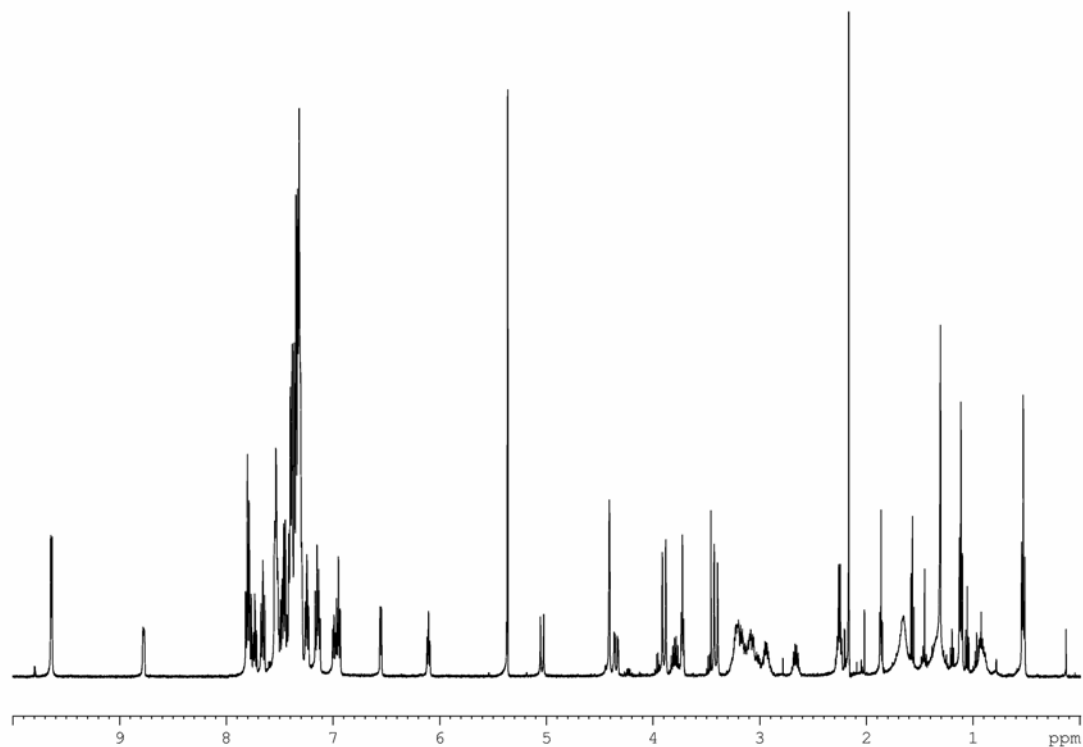
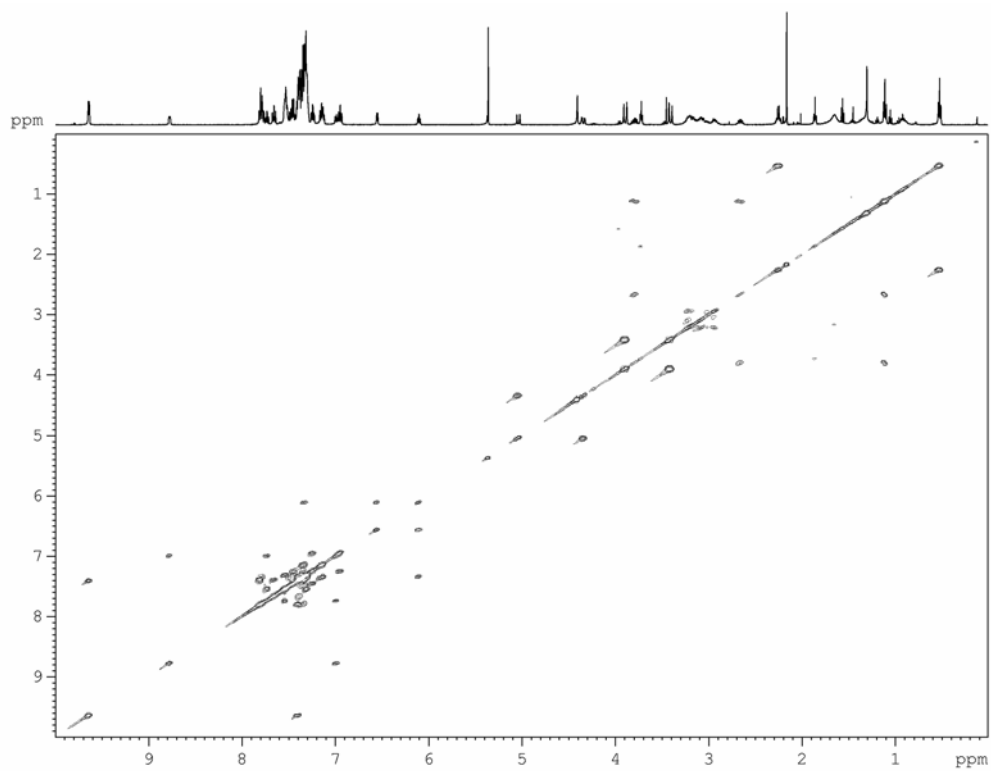


Figura S-4. Espectres de RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) de la mescla de **4a** i **4b**: (a) ^1H , (b) COSY, (c) COSY (zona aromàtica), (d) NOESY, (e) HSQC ^1H - ^{13}C , i (f) ^1H - ^{31}P HMBC.

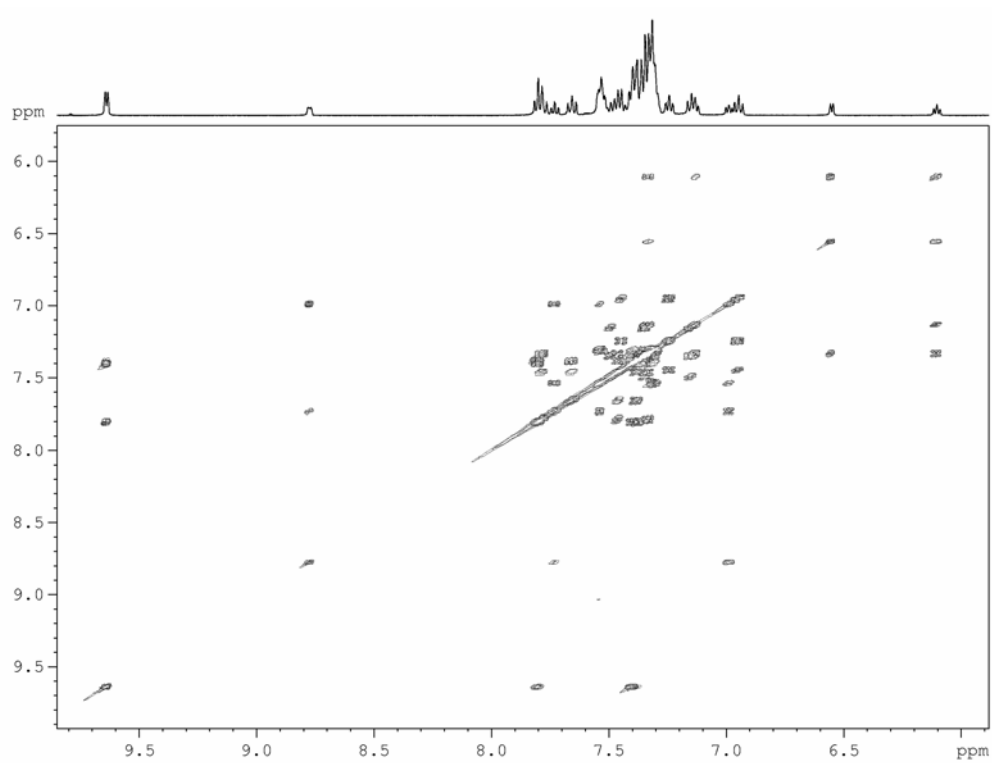
(a)



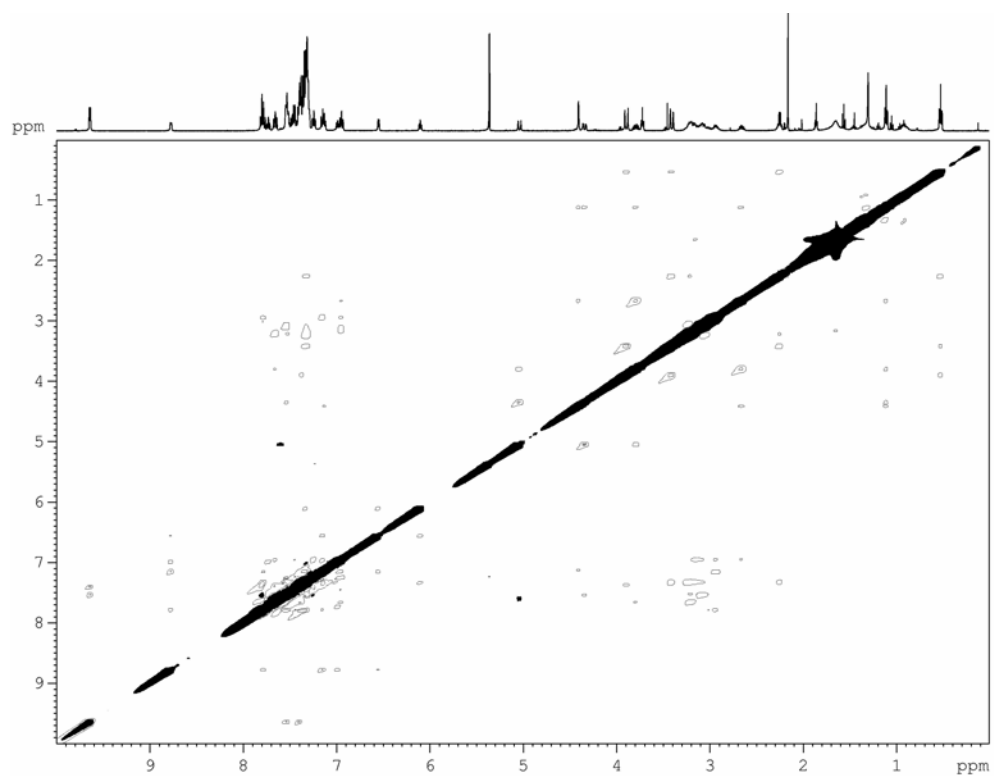
(b)



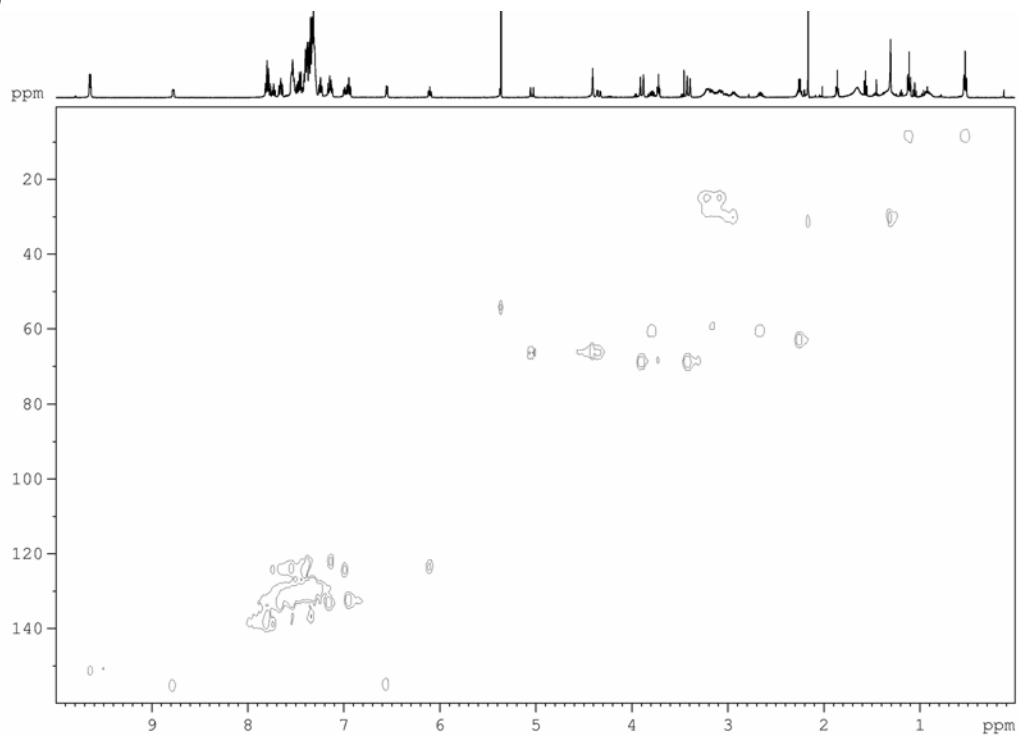
(c)



(d)



(e)



(f)

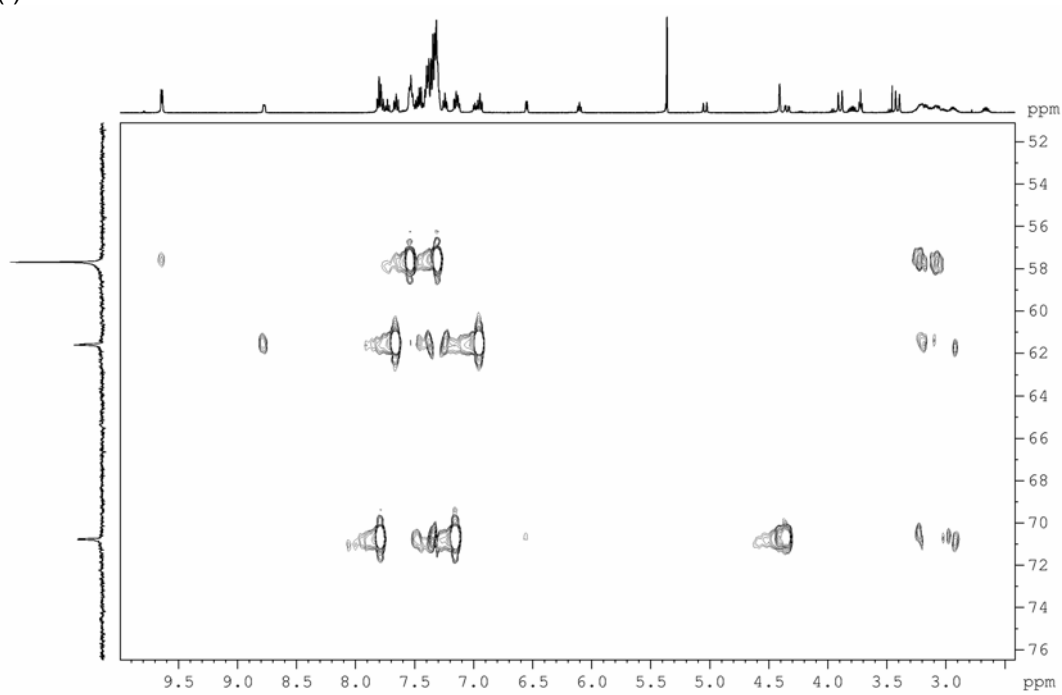
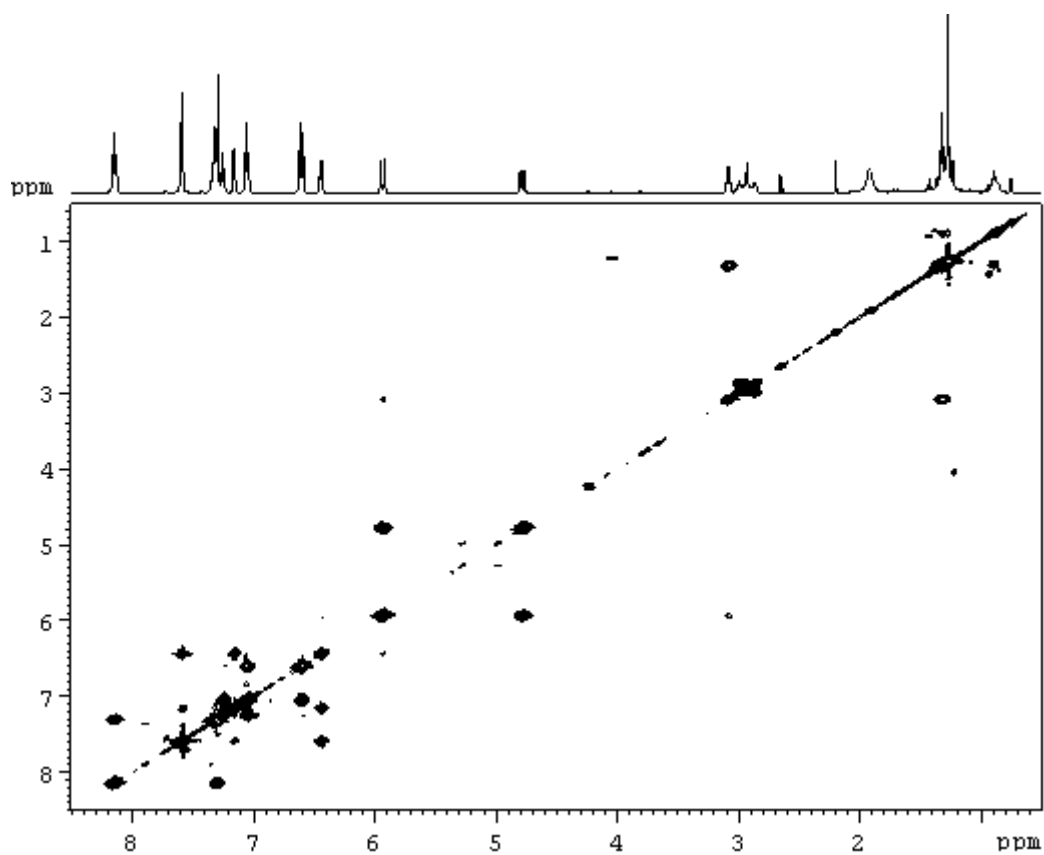
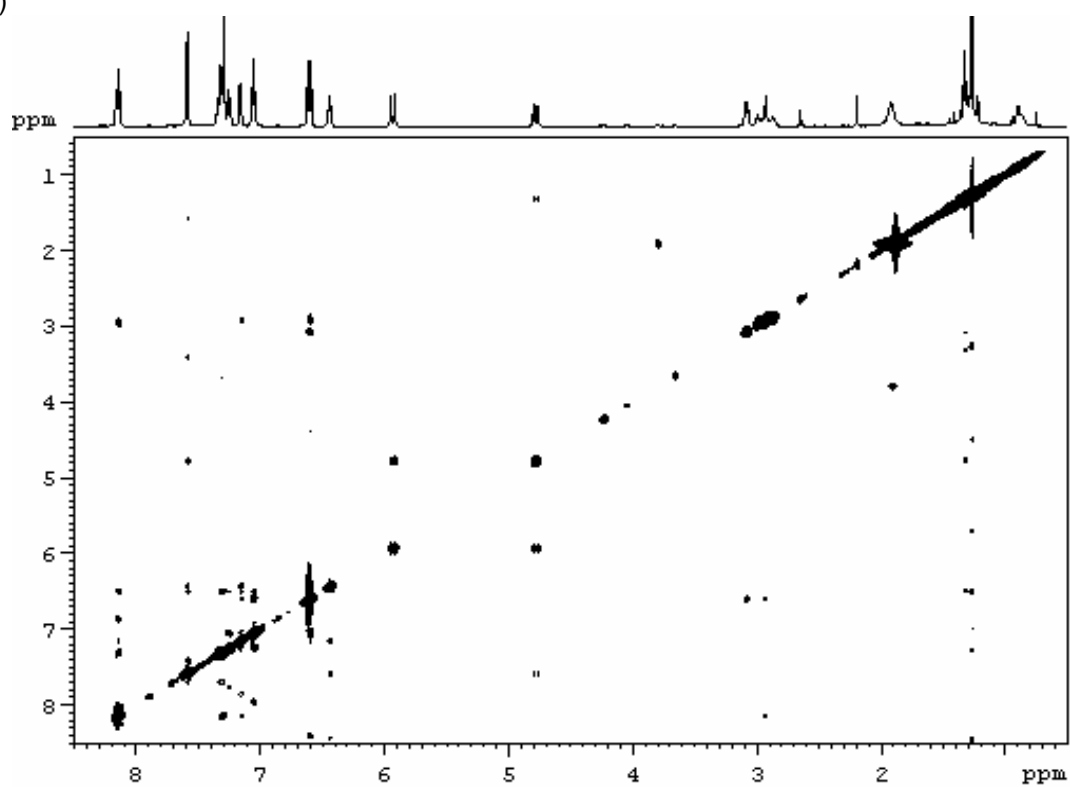


Figura S-5. Espectres de RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) del complex **4c**: (a) COSY, (b) NOESY, (c) HSQC ^1H - ^{13}C , i (d) ^1H - ^{13}C HMBC.

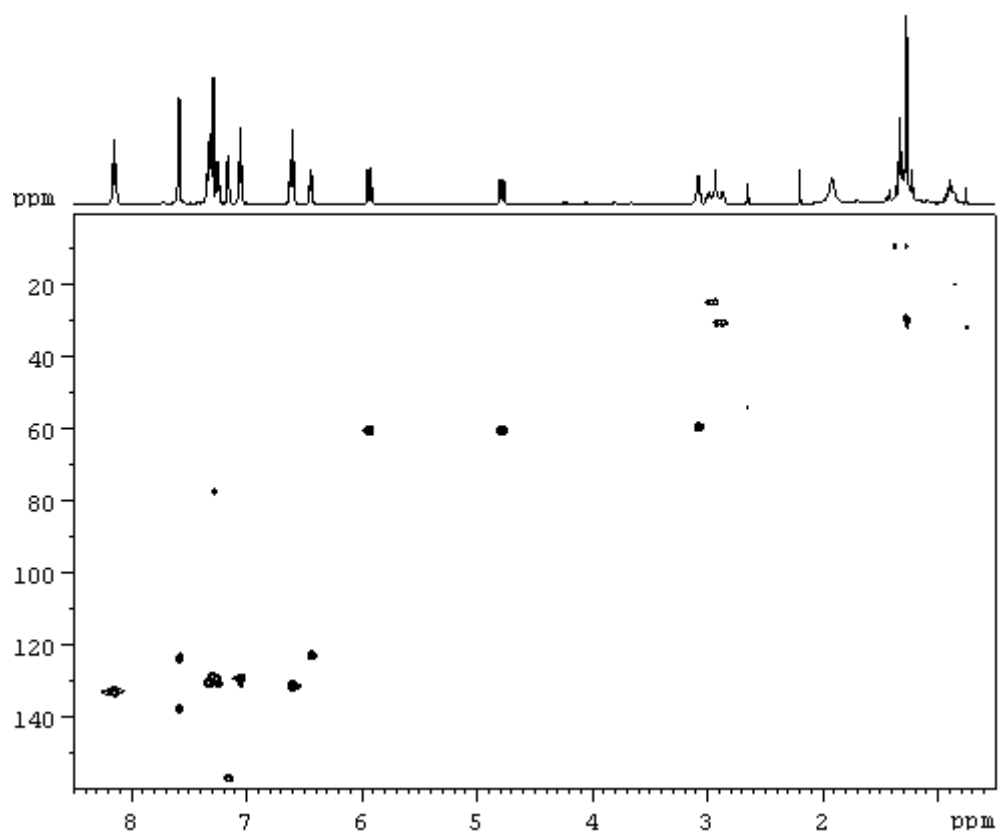
(a)



(b)



(c)



(d)

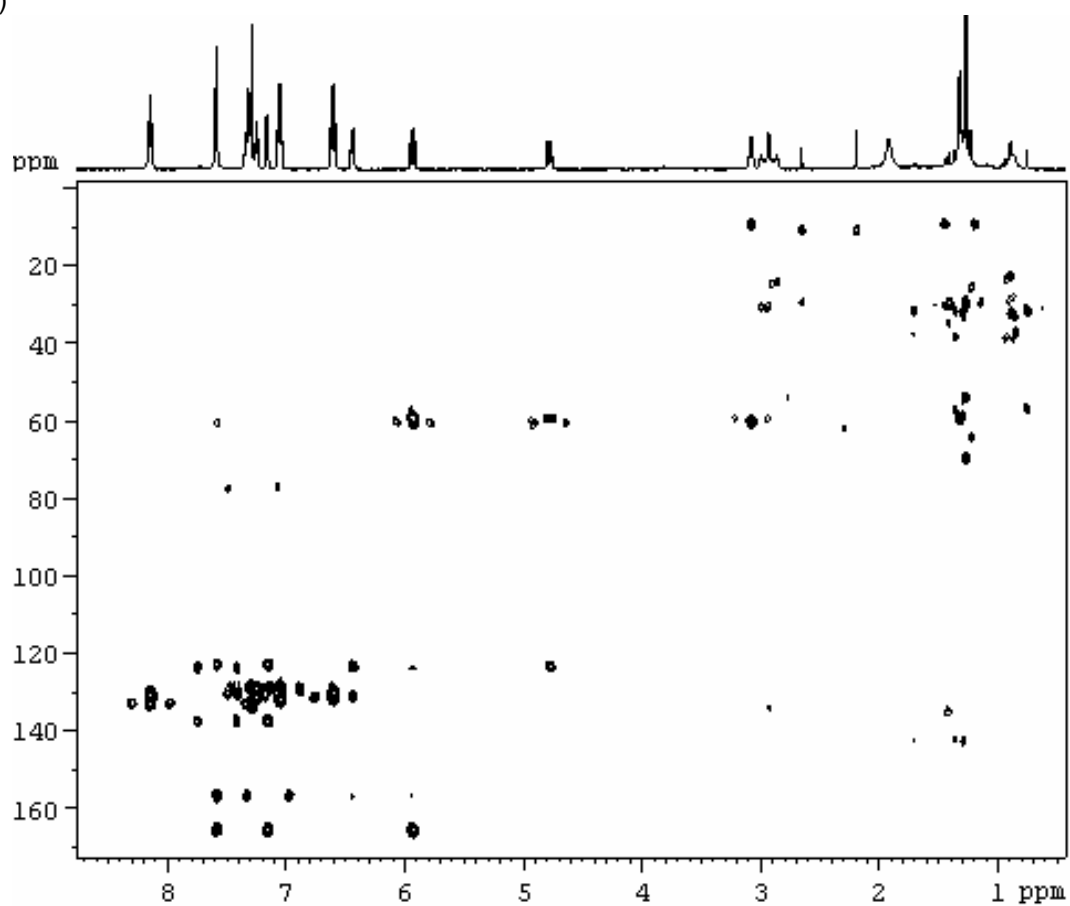
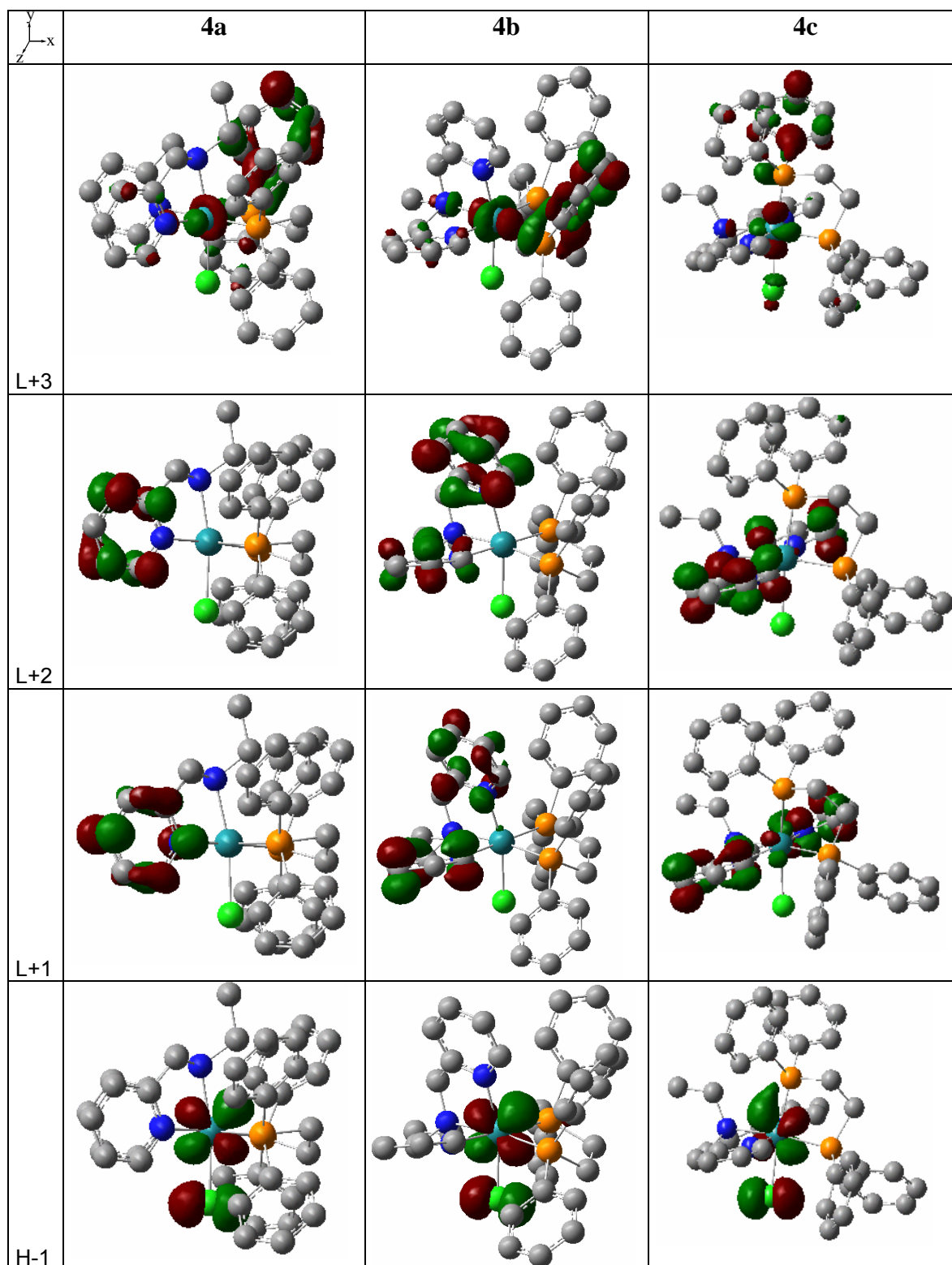


Figura S-6 Principals orbitals involucrats a les bandes MLCT dels isòmers 4a-c.



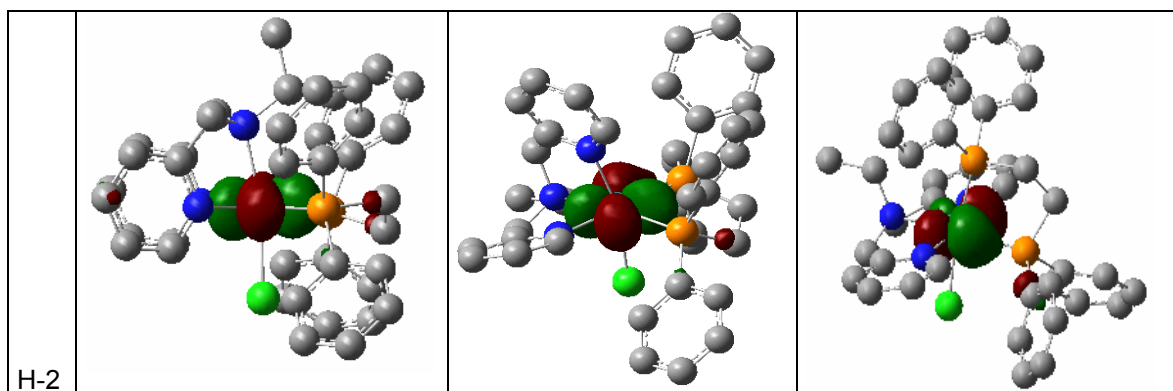


Figura S-7. Voltametries cícliques dels complexos **3** i **4** en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAH}$ 0.1 M: (a) **3**, (b) **4a** i **4b** i (c) **4c**.

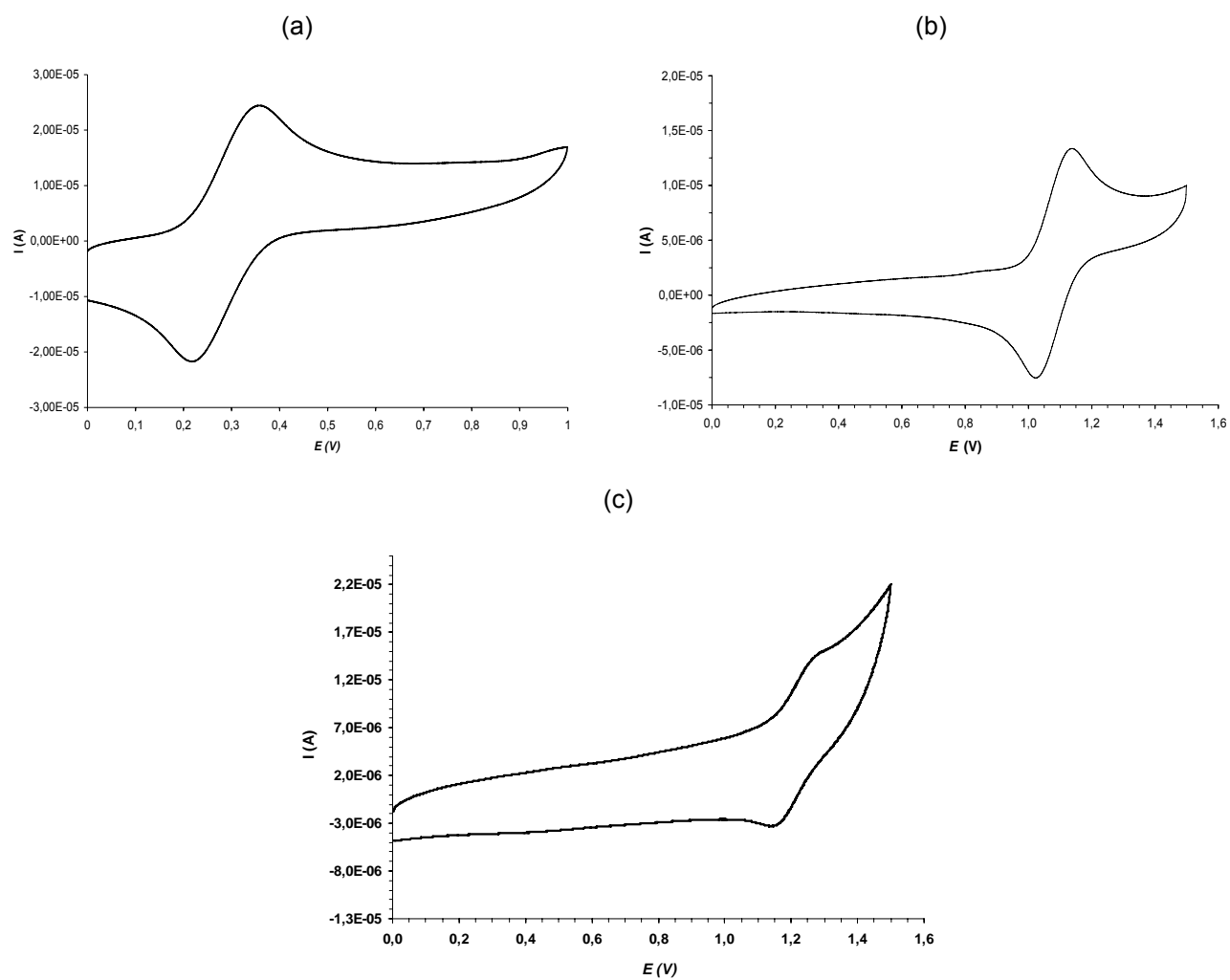
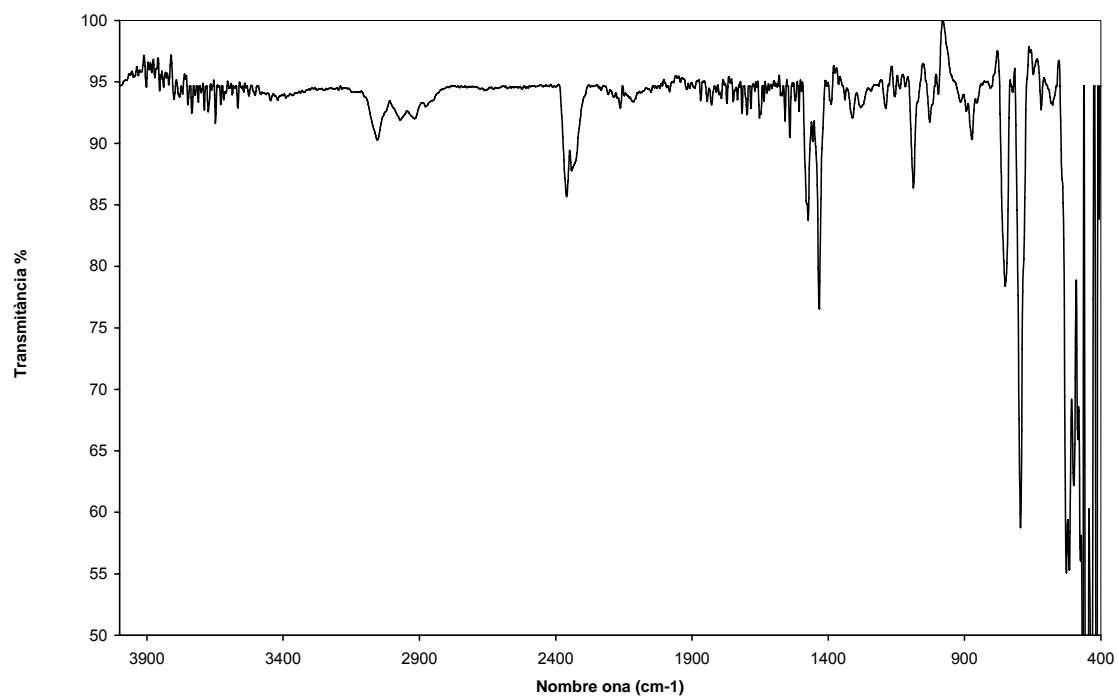
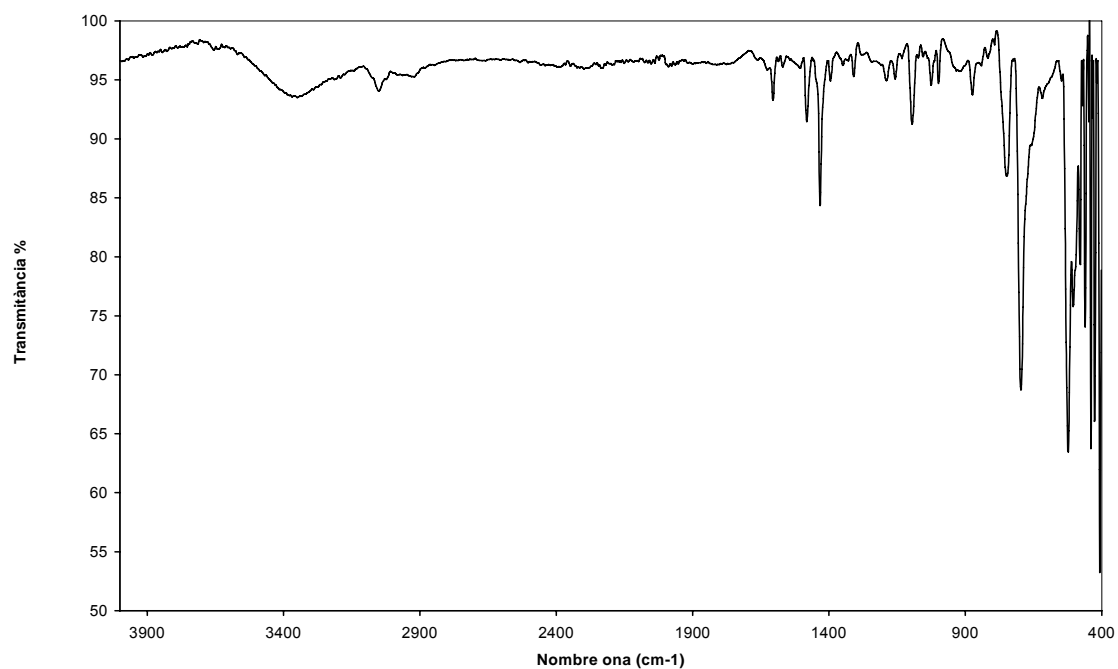


Figura S-8. Espectres IR de a) 4 b) 5a i 5b c) 5c.

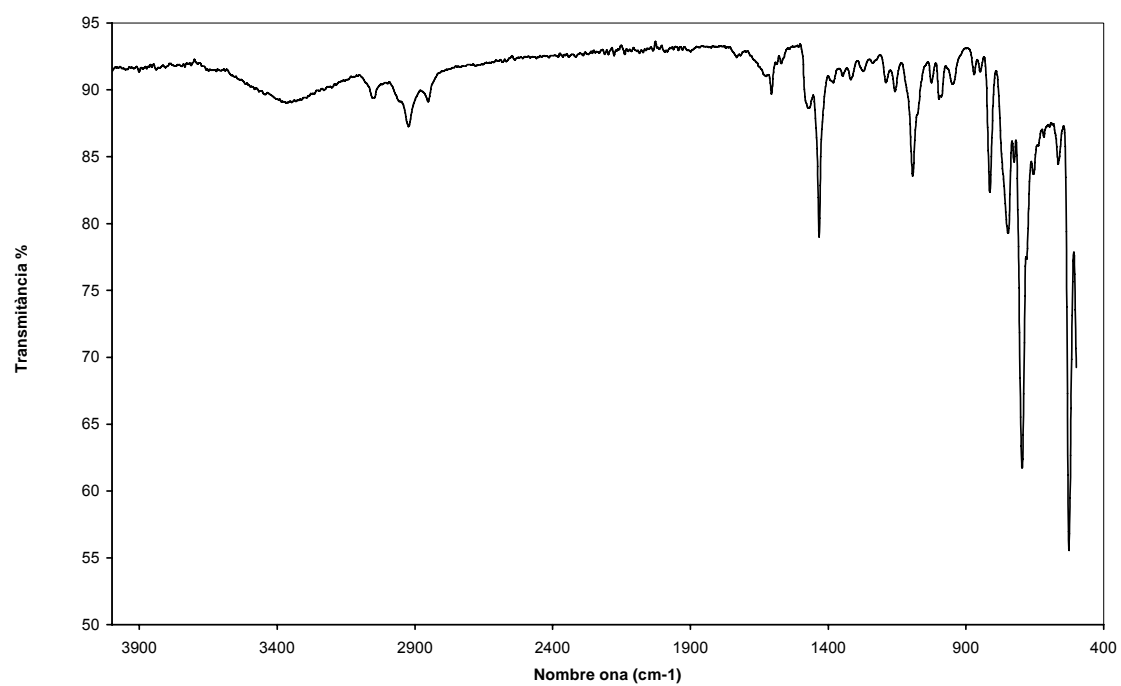
a)



b)

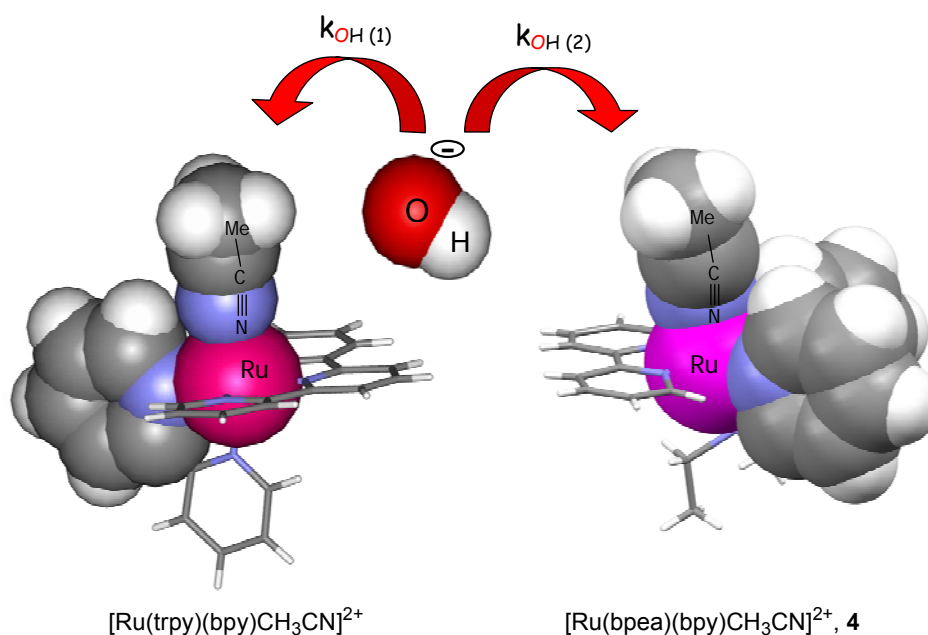
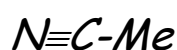


c)



Capítol V

Estudi cinètic de la hidròlisi d'acetonitril mitjançant la utilització de nous complexos polipiridílics de Ru^{II}-



En aquest capítol s'han sintetitzat i caracteritzat completament dos nous complexos de ruteni contenint el CH_3CN , $[Ru(bpea)(bpy)CH_3CN]^{2+}$, **4**, $[Ru(bpea)(dppe)CH_3CN]^{2+}$, **5**, així com també l'intermedi sintètic $[Ru(NO_3)(bpea)(dppe)]^+$, **6**. Els estudis d'hidròlisi del lligand CH_3CN amb els complexos **4** i **5**, mostren unes constants d'hidròlisi (K_{OH}) alguns ordres de magnitud superiors a la constant determinada per a la hidròlisi del lligand CH_3CN lliure. La comparació de les constants d'hidròlisi d'aquests complexos, amb les constants de diversos complexos de Ru similars descrits a la literatura, també ha permès determinar que tant els factors electrònics com els estèrics, tenen un efecte en la velocitat de reacció de la hidròlisi de l'acetonitril.

TAULA DE CONTINGUTS

V.1. Introducció.....	131
V.2. Objectius.....	132
V.3. Resultats i discussió.....	133
V.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	133
V.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	137
V.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	137
V.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.....	139
V.3.3. Química redox.....	140
V.3.4. Estudi Cinètic de la hidròlisi del lligand acetonitril.....	141
V.4. Conclusions.....	146
V.5. Secció experimental.....	147
V.5.1. Instrumentació i mesures.....	147
V.5.2. Materials.....	148
V.5.3. Preparacions.....	148
V.5.3.1. <i>trans, fac</i> -[Ru(<i>bpea</i>)(<i>bpy</i>)(CH ₃ CN)](BF ₄) ₂ , 4	148
V.5.3.2. <i>trans, fac</i> -[Ru(NO ₃)(<i>bpea</i>)(<i>dppe</i>)](BF ₄), 6	149
V.5.3.3. <i>trans, fac</i> -[Ru(<i>bpea</i>)(<i>dppe</i>)(CH ₃ CN)](BF ₄) ₂ , 5	149
V.5.4. Cristal·lització dels complexos.....	150
V.6. Material suplementari.....	151

CAPÍTOL V. Estudi cinètic de la hidròlisi d'acetonitril mitjançant la utilització de nous complexos polipiridílics de Ru^{II}-N≡C-Me

V.1. Introducció

Com ja s'ha comentat en el capítol anterior, els complexos de ruteni estan adquirint molta importància, sobretot per les seves múltiples aplicacions en molts camps científics.¹ Especialment interessant resulta la seva capacitat catalítica,² que fa possible la utilització d'aquestes espècies en reaccions tan importants per a la indústria com l'oxidació de substrats orgànics i inorgànics, epoxidació d'alquens, reaccions d'hidrogenació i de transferència d'hidrogen entre d'altres. Un d'aquests processos, de considerable interès per les seves aplicacions industrials i farmacològiques, que es descriu de forma detallada a la introducció general (*apartat 1.4.1*), és la hidròlisi de nitrils a amides catalitzada per metalls de transició.³ Dintre d'aquest tipus de processos, la hidròlisi bàsica del lligand acetonitril coordinat a complexos de Ru(II) és un camp explorat recentment⁴ i on s'ha descrit que els col·ligands amb elevades propietats π -acceptores, com les polipiridines, incrementen l'electrofilia de l'àtom de carboni insaturat del nitril, promovent així l'addició de diversos nucleòfils.^{3c} Katz i col·laboradors han observat també que els factors estèrics són importants en la reactivitat d'aquest tipus de complexos.^{4c} Tanmateix, la major part dels complexos de Ru(II) estudiats fins el moment presenten només lligands auxiliars de tipus N-donor, i no existeix a la literatura informació sobre la velocitat d'hidròlisi de nitrils en complexos de Ru(II) amb combinacions mixtes de lligands com fosfines amb N-heterocicles aromàtics.

¹ a) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Int. J. Photoenergy* **2004**, *6*, 1. b) Baranoff, E.; Collin, J. P.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215. c) Weatherly, S. C.; Yang, I. V.; Thorp, H. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1236. d) Kelly, S. O.; Barton, J. K. *Science* **1999**, *238*, 375. e) Schuster, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253.

² a) Mola, J.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Poater, A.; Duran, M.; Sola, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10520. b) Serrano, I.; Sala, X.; Plantalech, E.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Jansat, S.; Gómez, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Vidjayacoumar, B.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5381-5389. c) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306-5307.

³ a) Pombeiro, A. J.; Yu Kukushkin, V. *Comprehensive Coordination Chemistry*, McCleverty, J. A. and Meyer, T. J. Eds, **2003**, Chapter 1-34, 639-660. b) Kukushkin, V. Yu.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1-21. c) Kukushkin, V. Yu.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802.

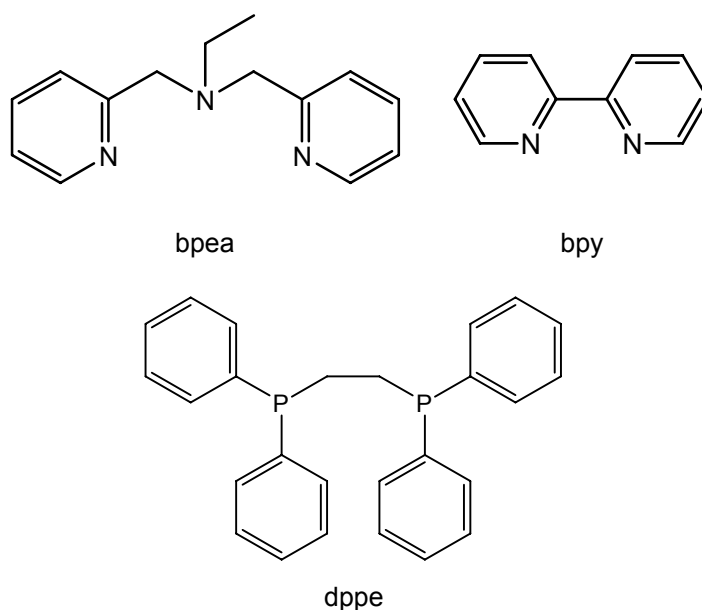
⁴ a) Fagalde, F.; Lis de Katz, N. D.; Katz, N. E. *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1921-1923. b) Rasmussen, S. C.; Ronco, S. E.; Mlsna, D. A.; Billadeau, M. A.; Pennington, W. T.; Kolis, J. W.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 821-829. c) Katz, N. E.; Fagalde, F.; de Katz, N. D. L.; Mellace, M. G.; Romero, I.; Llobet, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3019-3023.

V.2. Objectius

Tal com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, a la literatura no existeix informació sobre la velocitat d'hidròlisi de nitrils en complexos de Ru(II) amb combinacions mixtes de lligands com fosfines amb N-heterocicles aromàtics.

Tenint en compte aquests precedents, doncs, al llarg d'aquest capítol hem plantejat la síntesi de nous complexos de Ru(II)-CH₃CN amb el lligand N-tridentat bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) i els lligands bidentats bpy (2,2'-bipiridina) de tipus N-donor o dppe ((1,2-difenilfosfino)età) de tipus P-donor (veure Gràfic V-1).

Paral·lelament també s'ha plantejat l'estudi de la velocitat d'hidròlisi del lligand acetonitril en aquests complexos, uns estudis que poden proporcionar informació sobre quins són els efectes que provoquen els factors geomètrics i electrònics, imposats per la combinació mixta de lligands polipiridílics i de tipus P-donor, sobre aquesta velocitat.

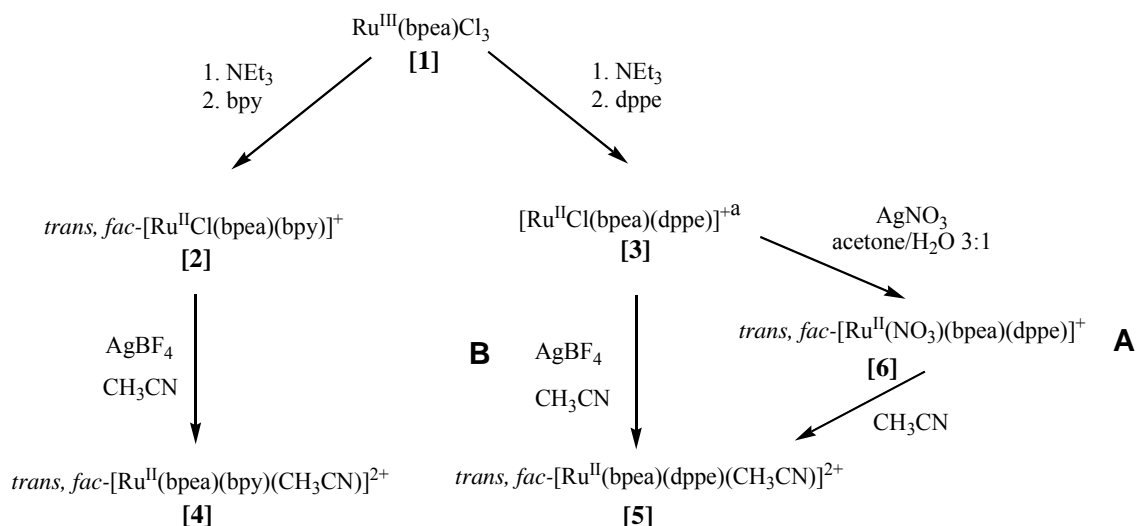


Gràfic V-1 Lligands utilitzats

V.3 Resultats i discussió

V.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid

A l'Esquema V-1 es resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per a preparar els complexos *trans, fac*-[Ru^{II}(bpea)(bpy)(CH₃CN)](BF₄)₂, **4**, i *trans, fac*-[Ru^{II}(bpea)(dppe)(CH₃CN)](BF₄)₂, **5**, i l'intermedi sintètic *trans, fac*-[Ru^{II}(NO₃)(bpea)(dppe)](BF₄), **6**. Cal destacar que en la nomenclatura utilitzada per aquests complexos, la notació *fac* fa referència a la disposició facial que presenta el lligand tridentat bpea quan es coordina al centre metàl·lic, mentre que la notació *trans/cis* fa referència a la situació de l'enllaç Ru-X (d'on X = NCCH₃, Cl⁻ o bé NO₃⁻) respecte a l'àtom de N alifàtic del lligand bpea.



^a **Ruta A.** Complex **3**: mescla d'isòmers *trans, fac* i *cis, fac*-[RuCl(bpea)(dppe)]⁺. **Ruta B.** Complex **3**: isòmer *trans, fac*-[RuCl(bpea)(dppe)]⁺, obtingut després de la separació de la mescla d'isòmers per cromatografia preparativa.

Esquema V-1

La reacció de quantitats equimolars del complex [Ru(bpea)Cl₃], **1**, sota condicions reductores (Et₃N) i en presència del lligand bidentat bpy, genera el clorocomplex *trans, fac*-[Ru^{II}Cl(bpea)(bpy)]⁺, **2**. Per la síntesi del clorocomplex [Ru^{II}Cl(bpea)(dppe)]⁺, **3**, també s'ha seguit el mateix procediment experimental que en el cas anterior, però utilitzant el lligand bidentat dppe enlloc de bpy. A diferència del que succeeix en el cas anterior, aquesta reacció genera una mescla de tres isòmers, la separació dels quals es descriu al llarg del capítol IV.

La posterior reacció del clorocomplex *trans, fac*-**2** amb un equivalent de AgBF₄ en medi CH₃CN, permet obtenir el complex *trans, fac*-[Ru^{II}(bpea)(bpy)(CH₃CN)](BF₄)₂, **4**, amb un bon rendiment (70.5 %). La reacció del clorocomplex *trans, fac*-**3**, obtingut després de la separació de la mescla d'isòmers per cromatografia preparativa en capa fina,^{2a} amb un equivalent de AgBF₄ en

medi CH₃CN (ruta **B**), també permet obtenir el complex acetonitril *trans, fac*-[Ru^{II}(bpea)(dppe)(CH₃CN)](BF₄)₂, **5**, amb un bon rendiment (74.3 %). Aquest complex també es pot obtenir directament de la mescla d'isòmers *trans, fac* i *cis, fac*-**3** (ruta **A**), que per reacció amb un equivalent de AgNO₃ en medi acetona/aigua en relació 3:1, genera la corresponent mescla d'isòmers nitrats, dels quals l'isòmer *trans, fac*-[Ru^{II}(NO₃)(bpea)(dppe)](BF₄), **6**, precipita de manera específica. Aquest complex sota condicions de reflux en medi CH₃CN, també condueix a la formació del complex *trans, fac*-[Ru^{II}(bpea)(dppe)(CH₃CN)](BF₄)₂, **5**, amb un bon rendiment (85.4 %).

Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtinguts cristalls adequats per realitzar la difracció de raig X de monocristall dels complexos **4**, **5**, i **6**. Els diagrames d'ORTEP, juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms, es mostren a la Figura V-1. Les corresponents dades cristal·logràfiques així com els angles i distàncies d'enllaç més significatius es presenten a la Taula V-1 i a la Taula V-2, respectivament.

Les estructures d'aquests complexos mostren un entorn de coordinació octaèdric distorsionat, en les quals el lligand tridentat bpea adopta una coordinació facial entorn el centre metàl·lic de ruteni, mentre que els lligands bidentats bpy i dppe actuen com a lligands quelats a través dels seus àtoms de N i P, respectivament. La sisena posició de coordinació està ocupada pel lligand CH₃CN que es situa en *trans* respecte a l'àtom de N alifàtic del lligand bpea en els complexos **4** i **5**, i pel lligand NO₃⁻ que també es situa en *trans* respecte a l'àtom de N alifàtic del lligand bpea en el complex **6**.

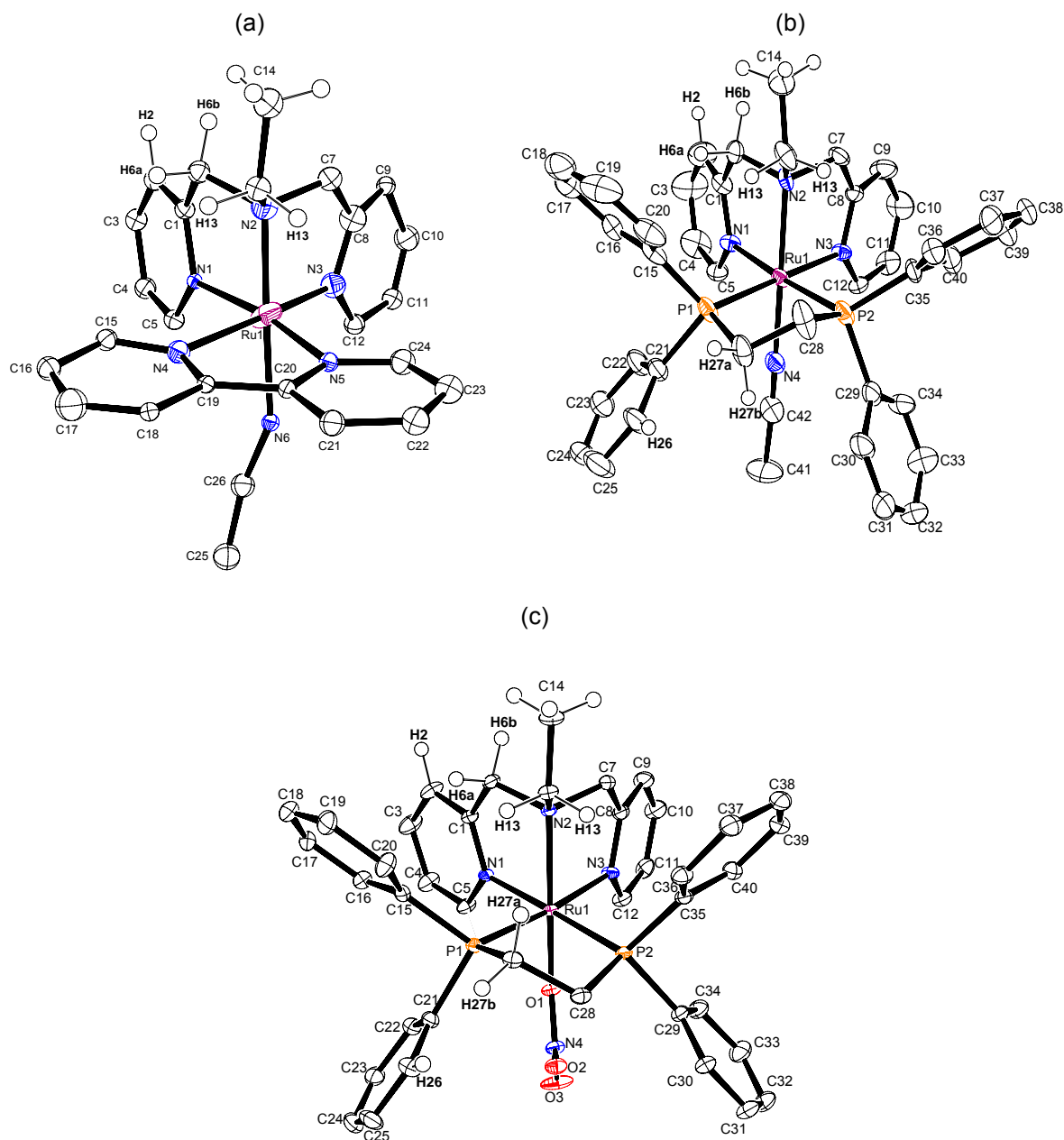
De manera general les distàncies i angles d'enllaç entre el centre metàl·lic i els lligands són comparables a d'altres complexos amb lligands similars que s'han descrit a la literatura.^{4,5,6,13} És important destacar el valor que presenta la distància d'enllaç entre el centre metàl·lic i el lligand CH₃CN en el complex **4** (Ru(1)-N(6) = 2.032 Å), un valor més proper a la distància d'enllaç Ru^{III}-N de 2.025 Å en el complex [Ru(NH₃)₅(PhCN)]³⁺, que de la distància d'enllaç Ru^{II}-N de 1.954 Å en el complex [Ru(NH₃)₅(PhCN)]²⁺.⁷ Aquest fet que indica la forta competència que exerceixen els lligands bpy i CH₃CN per la densitat electrònica del Ru^{II}, fent aquest metall més electropositiu. En el complex **5**, en canvi, el valor d'aquesta distància és inferior (Ru(1)-N(4) = 2.019 Å), la qual cosa posa de manifest la menor capacitat electroacceptora que tenen els lligands dppe i CH₃CN per la densitat electrònica del metall i que com es veurà més endavant, es veu reflectit en el valor del potencial redox d'aquest complex.

⁵ a) Eskelinen, E.; Haukka, M.; Venäläinen, T.; Pakkanen, T.; Wasberg, M.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 163-169. b) Pezet, F.; Daran, J.-C.; Sasaki, I.; Aït-Haddou, H.; Balavoine, G. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4008-4015. c) Vasquez, L. D.; Noll, B. C.; Dubois, M. R. *Organometallics*, **1998**, *17*, 976-981.

⁶ a) Nagao, H.; Hirano, T.; Tsuboya, N.; Shiota, S.; Mukaida, M.; Oi, T.; Yamasaki, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6267. b) Hotze, A. C. G.; Velders, A. H.; Ugozzoli, F.; Biagini-Cingi, M.; Manotti, A. M.; Haasnoot, G. J.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3838.

⁷ Shin, Y. K.; Szalda, D. J.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3190-3197.

Figura V-1 Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50% de probabilitat) de l'estructura molecular dels complexos: (a) **4**, (b) **5** i (c) **6**.



Taula V-1 Dades cristal·logràfiques pels complexos 4, 5 i 6.

	4	5	6
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₉ B ₂ F ₈ N ₆ Ru	C ₄₂ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₄ P ₂ Ru	C ₄₁ H ₄₃ BCl ₂ F ₄ N ₄ O ₃ P ₂ Ru
P. Molecular	700.24	941.44	960.51
Sist. cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Monoclínic
Grup espacial	P1	P1	P2(1)
a [Å]	8.4603(12)	11.1871(5)	9.3847(10)
b [Å]	10.0484(14)	12.5839(6)	19.827(2)
c [Å]	17.197(2)	16.9391(8)	11.5098(13)
α [°]	84.194(3)	92.647(2)	90
β [°]	89.756(3)	94.396(2)	98.870(2)
γ [°]	88.805(3)	110.425(2)	90
V [Å ³]	1454.1(3)	2221.35(18)	2116.0(2)
Unitats/cel·la	2	2	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.599	1.276	1.507
μ [mm ⁻¹]	0.619	0.474	0.634
R ₁ ^a , [I>2σ(I)]	0.0682	0.0643	0.0562
wR ₂ ^b [all data]	0.1780	0.1433	0.1446

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \frac{[\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{1/2}}{\text{on } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0042P)^2] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.}$$

Taula V-2 Selecció de distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç pels complexos **4**, **5** i **6**.

enllaç/angle	4	enllaç/angle	5	enllaç/angle	6
Ru(1)-N(1)	2.069(4)	Ru(1)-N(1)	2.120(4)	Ru(1)-N(1)	2.129(2)
Ru(1)-N(2)	2.122(4)	Ru(1)-N(2)	2.167(4)	Ru(1)-N(2)	2.183(2)
Ru(1)-N(3)	2.072(4)	Ru(1)-N(3)	2.120(4)	Ru(1)-N(3)	2.156(2)
Ru(1)-N(4)	2.060(4)	Ru(1)-N(4)	2.020(4)	Ru(1)-P(1)	2.2961(7)
Ru(1)-N(5)	2.046(4)	Ru(1)-P(1)	2.3134(15)	Ru(1)-P(2)	2.3207(7)
Ru(1)-N(6)	2.031(5)	Ru(1)-P(2)	2.2961(13)	Ru(1)-O(1)	2.107(2)
N(6)-C(26)	1.139(7)	N(4)-C(42)	1.123(6)		
N(1)-Ru(1)-N(2)	81.57(17)	N(1)-Ru(1)-N(2)	80.21(14)	N(1)-Ru(1)-N(2)	79.83(8)
N(3)-Ru(1)-N(2)	81.91(17)	N(3)-Ru(1)-N(2)	80.90(15)	N(3)-Ru(1)-N(2)	80.23(8)
N(6)-Ru(1)-N(1)	95.43(17)	N(4)-Ru(1)-N(1)	92.38(15)	O(1)-Ru(1)-N(1)	86.76(8)
N(6)-Ru(1)-N(2)	176.81(17)	N(4)-Ru(1)-N(2)	171.29(15)	O(1)-Ru(1)-N(2)	161.94(8)
N(6)-Ru(1)-N(3)	96.68(18)	N(4)-Ru(1)-N(3)	93.30(16)	O(1)-Ru(1)-N(3)	85.56(8)
N(1)-Ru(1)-N(4)	99.05(17)	N(1)-Ru(1)-P(1)	99.38(12)	N(1)-Ru(1)-P(1)	95.81(6)
N(2)-Ru(1)-N(4)	95.95(17)	N(2)-Ru(1)-P(1)	100.58(11)	N(2)-Ru(1)-P(1)	96.46(6)
N(3)-Ru(1)-N(4)	177.03(17)	N(3)-Ru(1)-P(1)	177.96(12)	N(3)-Ru(1)-P(1)	174.83(6)
N(6)-Ru(1)-N(4)	85.56(18)	N(4)-Ru(1)-P(1)	85.06(13)	O(1)-Ru(1)-P(1)	96.87(6)
N(5)-Ru(1)-N(4)	78.97(18)	P(2)-Ru(1)-P(1)	84.09(5)	P(2)-Ru(1)-P(1)	83.25(3)
N(1)-Ru(1)-N(5)	177.10(18)	N(1)-Ru(1)-P(2)	176.05(12)	N(1)-Ru(1)-P(2)	178.81(6)
N(2)-Ru(1)-N(5)	96.49(17)	N(2)-Ru(1)-P(2)	97.35(10)	N(2)-Ru(1)-P(2)	101.00(6)
N(3)-Ru(1)-N(5)	99.18(18)	N(3)-Ru(1)-P(2)	97.13(11)	N(3)-Ru(1)-P(2)	101.23(7)
N(6)-Ru(1)-N(5)	86.55(17)	N(4)-Ru(1)-P(2)	89.79(12)	O(1)-Ru(1)-P(2)	92.62(6)

V.3.2. Propietats espectroscòpiques

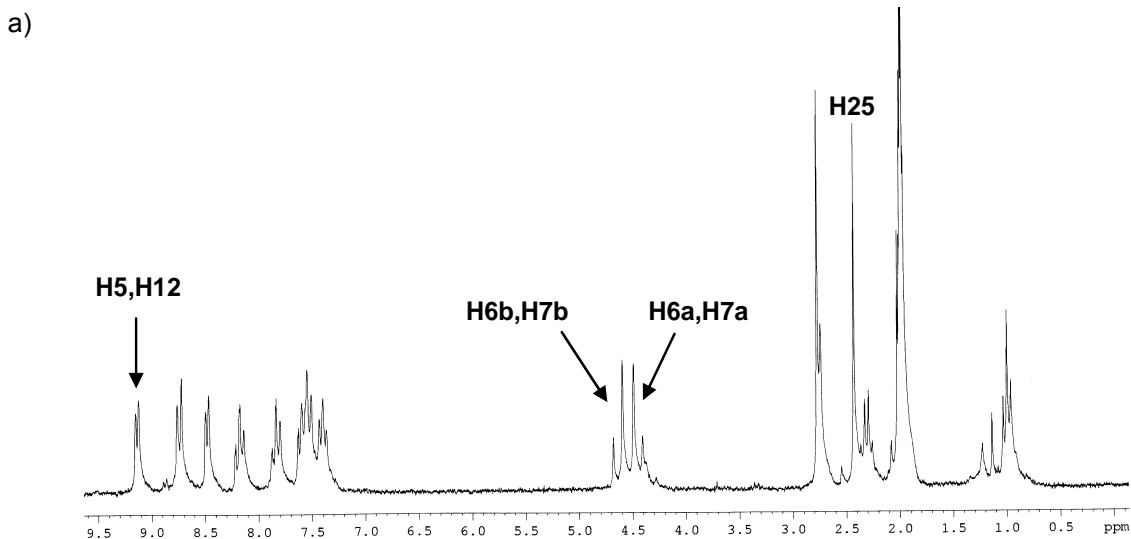
V.3.2.1. Espectroscòpia ¹H-RMN

Els espectres de RMN 1D i 2D dels complexos **4**, **5** i **6** s'han enregistrat en acetona-d₆ i CD₃CN i se'n detalla la seva assignació a la secció experimental. La numeració utilitzada per

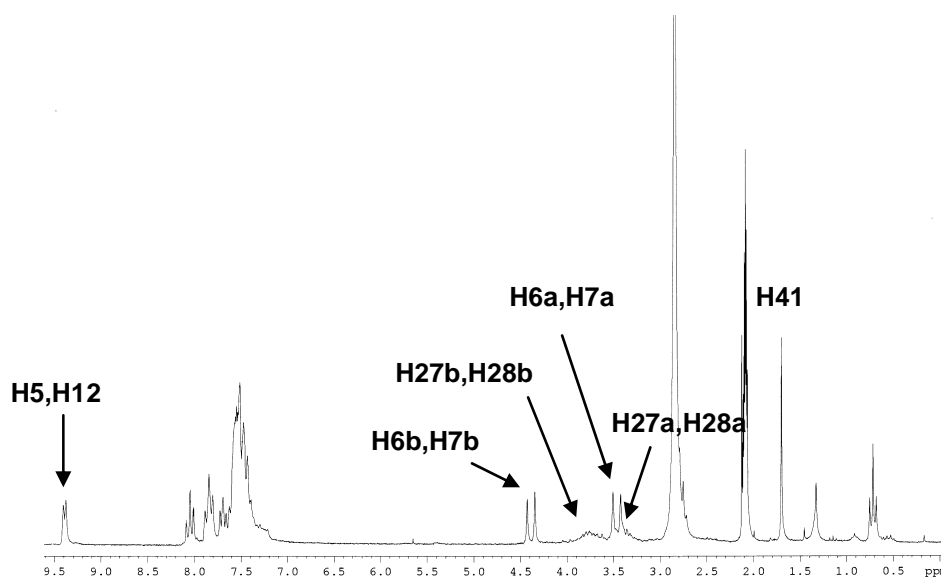
l'assignació de tots aquests espectres es detalla a la secció experimental i és la mateixa que la de les estructures cristal·lines dels complexos (veure Figura V-1).

A la Figura V-2 es mostren els espectres de ^1H -RMN dels complexos **4**, **5** i **6**. La resta d'espectres dels complexos **4** i **5** es mostren a la Figura S-1 i a la Figura S-2 del material suplementari. De la zona aromàtica d'aquests espectres destaquen els dos protons piridílics **H5** i **H12** del lligand tridentat bpea (veure Figura V-1 per l'esquema de numeració), que apareixen a desplaçaments químics elevats a causa del desapantallament que provoquen els lligands CH_3CN i NO_3^- , pròxims a aquests protons. Un altres senyals característics d'aquests complexos corresponen als àtoms d'hidrogen benzílics (**H6a** i **H6b**) del lligand bpea, uns protons que esdevenen magnèticament diferents quan el lligand es troba coordinat al metall, i que apareixen en forma de doblet en l'espectre. Aquests dos protons s'han pogut assignar gràcies als NOEs intral·ligand entre els protons H6a-H13, H6b-H2 i H6b-H14 del lligand bpea (veure Figura V-1 per l'esquema de numeració). Els protons **H27a** i **H27b** en els complexos **5** i **6** també esdevenen magnèticament diferents, i s'han pogut assignar gràcies al NOE intral·ligand entre els protons **H27b**-**H26** del lligand dppe. Per últim, convé destacar els dos singlets corresponent als tres protons **H25** i **H41** del grup metil del lligand CH_3CN , uns senyals que apareixen a 2.42 i a 1.68 ppm, respectivament, i que indiquen que la coordinació del lligand CH_3CN en els complexos **4** i **5** ha tingut lloc.

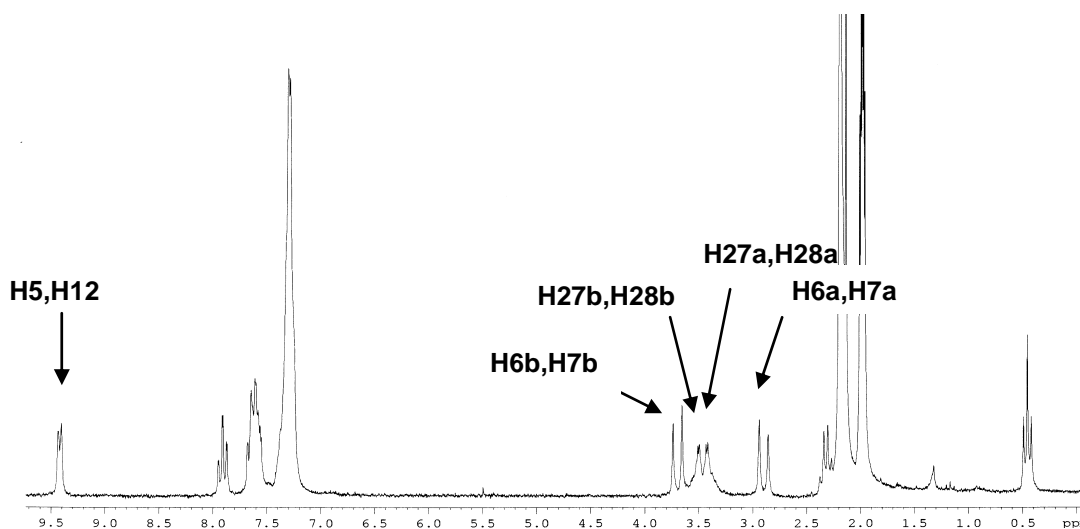
Figura V-2 Espectres de ^1H -RMN (200 MHz, acetona- d_6 , 25°C): a) complex **4**, b) complex **5**, c) complex **6** (enregistrat amb CD_3CN).



b)



c)



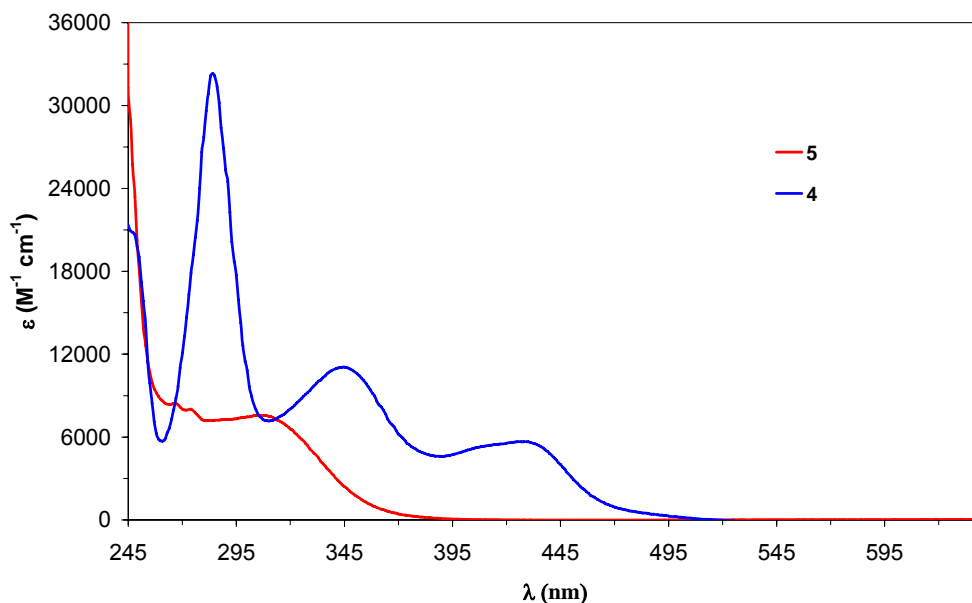
V.3.3.2. Espectroscòpia UV-vis.

A la Figura V-3 es mostren els espectres UV-vis enregistrats en CH_3CN dels complexos **4** i **5**. Pel que fa a l'espectre del complex **6**, aquest es mostra a la Figura S-3 del material suplementari.

En els espectres UV-vis es pot observar que aquests complexos presenten transicions $\pi \rightarrow \pi^*$ dels lligands a energies altes, de la zona de la regió ultraviolada. Les bandes degudes a MLCT (bandes de transferència de càrrega metall-ligand) són transicions $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{N bpea i bpy})$ ^{13b} i $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{P dppe})$,^{2a} i es troben a energies més baixes (a λ per sobre de 300 nm). Les bandes MLCT dels complexos acetonitril i nitrat apareixen a longituds d'ona menors que les dels corresponents clorocomplexos,^{13b,2a} degut a l'estabilització dels orbitals $d\pi(\text{Ru})$ provocada per la major capacitat π -acceptora dels lligands CH_3CN i NO_3^- . Aquesta estabilització dels nivells $d\pi(\text{Ru})$ és especialment important en el complex **4**, observant-se un desplaçament

hipsocròmic de fins a 75 nm (de 504 nm a 426 nm) de les bandes MLCT en l'espectre UV-vis d'aquest complex respecte les bandes MLCT del cloroderivat (veure Figura S-4a). En canvi, la comparació de l'espectre UV-vis del complex **5** amb l'espectre del seu clorocomplex anàleg no mostra una estabilització gaire important dels nivells $d\pi(\text{Ru})$ en aquest complex (veure Figura S-4b), fet que està d'acord amb el petit increment de potencial que s'observa per aquests dos complexos, tal i com es comentarà tot seguit.

Figura V-3 Espectres UV-vis dels complexos **4** i **5** enregistrats en CH_3CN .



V.3.3. Química redox

El comportament electroquímic dels complexos **4**, **5** i **6** ha estat investigat per voltamperometria cíclica (VC), en una dissolució de CH_3CN + 0.1M TBAH en el cas dels complexos **4** i **5**, i en CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH pel complex **6**. Les dades electroquímiques d'aquests complexos conjuntament amb les dels seus cloroderivats es mostren a la Taula V-3 i les seves VC es mostren a la Figura S-5 del material suplementari.

En comparar els potencials redox d'aquests complexos amb els potencials dels clorocomplexos de fórmula general $[\text{RuCl}(\text{bpea})(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{bpy}$, $E_{1/2} = 0.73 \text{ V}$; $\text{L} = \text{dppe}$, $E_{1/2} = 0.99 \text{ V}$), en tots tres casos s'observa que els lligands CH_3CN i NO_3^- produeixen un cert increment del valor de $E_{1/2}$. Aquest increment és degut al caràcter π -acceptor d'aquests lligands, que provoquen una estabilització dels orbitals $d\pi(\text{Ru})$ i per tant, fan més difícil la oxidació del metall. L'increment més acusat del $E_{1/2}$ es dona en el complex **4**, en el que s'observa un augment de fins a 530 mV respecte el valor de $E_{1/2}$ del cloroderivat. Com ja s'ha comentat a la secció de descripció estructural i espectroscòpica, aquest increment és degut a la forta competència que exerceixen

els lligands bpy i CH₃CN per la densitat electrònica del centre metàl·lic en aquest complex, fent aquest metall més pobre en electrons i, per tant, fent més difícil la oxidació del metall. En canvi, la comparació del potencial redox del complex **5** ($E_{1/2} = 1.10$ V) amb el del seu clorocomplex anàleg ($E_{1/2} = 0.99$ V), indica que els lligands dppe i CH₃CN no retiren, en conjunt, tanta densitat electrònica del centre metàl·lic, la qual cosa està d'acord amb el petit desplaçament que s'observa de les bandes MLCT d'aquest complex respecte a les del clorocomplex anàleg.

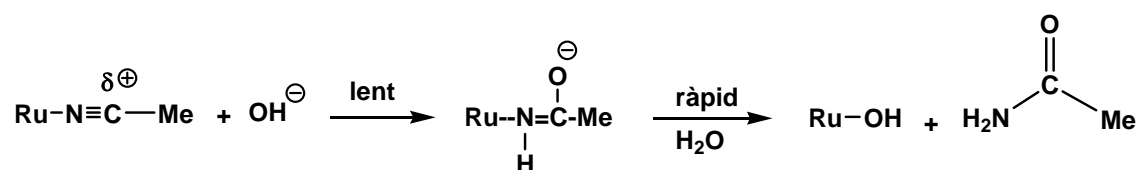
Taula V-3 Dades electroquímiques dels complexos **4**, **5** i **6**, i dels seus corresponents clorocomplexos, enregistrades en una dissolució de CH₃CN + 0.1 M TBAH i a 100 mV·s⁻¹.

Complex	$E_{1/2}$ (V) (vs.SSCE)
<i>trans, fac</i> -[Ru(bpea)(dppe)(CH ₃ CN)] ²⁺ , 4	1.26
<i>trans, fac</i> -[RuCl(bpea)(bpy)] ⁺	0.73
<i>trans, fac</i> -[Ru(bpea)(dppe)(CH ₃ CN)] ²⁺ , 5	1.10
<i>trans, fac</i> -[RuCl(bpea)(dppe)] ⁺	0.99
<i>trans, fac</i> -[Ru(bpea)(dppe)(NO ₃)] ⁺ , 6	1.27 ^[b]

^[b]Valor de potencial determinat en una dissolució de CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH.

V.3.4. Estudi cinètic de la hidròlisi del lligand acetonitril

En aquest apartat s'ha investigat la hidròlisi del lligand acetonitril pels complexos **4** i **5**, descrits al llarg d'aquest capítol, així com també pel complex de fórmula general [Ru(phen)(CH₃CN)([9]aneS₃)]²⁺, **7**, prèviament descrit a la literatura.⁸ Aquests estudis cinètics s'han realitzat a través de seguiment per UV-visible, en medi aquós basic (pH = 13) i a diferents temperatures. A l'Esquema V-2 es representa la reacció que té lloc en el procés d'hidròlisi.



Esquema V-2 Procés d'hidròlisi bàsica del lligand acetonitril

En aquest procés, es produeix un atac de tipus nucleòfil per part de l'anió hidroxil sobre el carboni del nitril enllaçat a ruteni, que presenta una certa densitat de càrrega positiva afavorida per la coordinació al metall. Es forma inicialment el complex amb el lligand amidat coordinat, que en medi aquós es protona i es descoordina ràpidament per generar el corresponent

⁸ Sala, X.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Gonzalez, G.; Martinez, M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5403.

complex hidroxó. Finalment, cal destacar que, en medi àcid l'hidroxocomplex pot patir una protonació del lligand hidroxó i passar a l'aquocomplex anàleg.

La Figura V-4 mostra la seqüència d'espectres obtinguda després de mantenir una dissolució aquosa $4 \cdot 10^{-5}$ M del complex *trans, fac*-Ru(bpea)(bpy)(CH₃CN)]²⁺, **4**, a pH = 13.0 i T = 25°C.

Aquests canvis que s'observen en l'espectre UV-visible ens indiquen que té lloc una conversió neta entre el complex acetonitril inicial i una nova espècie química, producte del procés d'hidròlisi i posterior substitució del lligand.^{4c} El producte final de la reacció d'hidròlisi en aquest cas és l'ió *trans, fac*-[Ru(OH)(bpea)(bpy)]⁺. Això s'ha pogut comprovar fàcilment en veure que els valors de $\lambda_{\text{màx}}$ que presenten les bandes de l'espectre obtingut després d'afegir una gota d'HCl concentrat, i que són de 358 i 463 nm, corresponen a les bandes de l'aquocomplex *trans, fac*-[Ru(bpea)(bpy)(OH₂)]²⁺.^{13b} A la Figura V-5 es mostren els canvis espectrals que es produeixen després d'afegir l'àcid.

Figura V-4 Espectres obtinguts en una solució bàsica del complex *trans, fac*-[Ru(bpea)(bpy)(CH₃CN)]²⁺, **4**, a temps t = 2, 45, 115, 180, 260, 340, 460, 560, 700 i 800 min ([Ru]= $4 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 13, T = 25°C). Al requadre interior es mostren els canvis d'absorbància que es produeixen a la longitud d'ona de 381 nm en funció del temps.

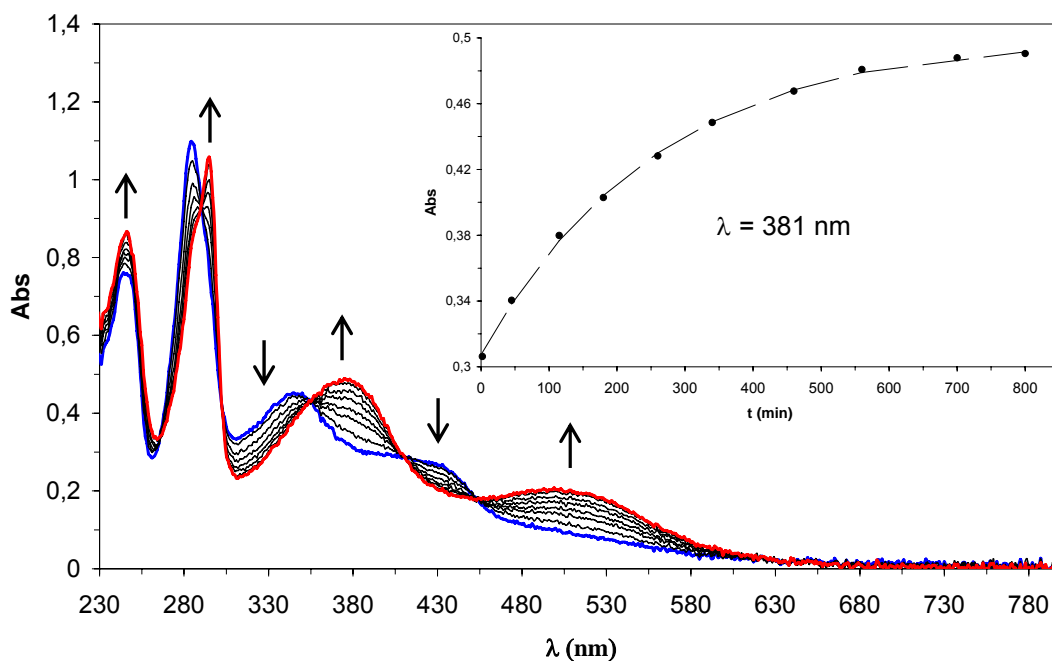
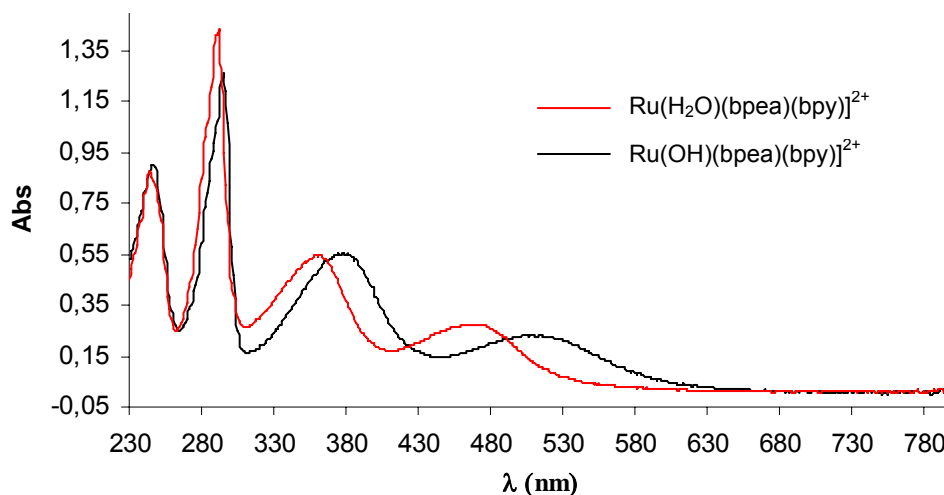


Figura V-5 Espectres UV-vis dels complexos $trans, fac-[Ru(OH)(bpea)(bpy)]^+$ i $trans, fac-[Ru(bpea)(bpy)(OH_2)]^{2+}$, resultant de l'addició d'una gota d'HCl concentrat a una solució hidrolitzada del complex **4**.



Els processos d'hidròlisi catalitzats pels complexos $trans, fac-[Ru(bpea)(dppe)(CH_3CN)](BF_4)_2$, **5**, i $[Ru(phen)(CH_3CN)([9]aneS_3)]^{2+}$, **7**, són anàlegs als descrits per al complex **4**. La seqüència d'espectres per ambdós complexos, enregistrades a 25°C i sota les mateixes condicions descrites pel complex **4**, es mostren a la Figura S-6 del material suplementari.

La velocitat de reacció per a aquests processos d'hidròlisi del lligand acetonitril segueix la relació: $v = k_{OH} [OH] \cdot [Complex]$ (on $[Complex]$ és la concentració dels complexos **4**, **5** i **7** per les seves corresponents hidròlisis). Si es treballa en condicions d'excés de base, de manera que la $[OH]$ sigui aproximadament constant al llarg de tota la reacció, es pot considerar que la reacció segueix una cinètica de pseudo-primer ordre, on la llei de velocitat compleix una expressió del tipus $v = k_{obs} \cdot [Complex]$ (amb $k_{obs} = k_{OH} [OH]$), i on k_{obs} és una constant de velocitat observada que és funció de la temperatura i de les propietats del complex de ruteni involucrat. El valor d'aquesta constant (k_{obs}) es determina observant els canvis d'absorbància que es produeixen a una longitud d'ona concreta en funció del temps. Així, en el cas del complex **4**, s'han observat els canvis espectrals que es produeixen a la longitud d'ona de 381 nm (requadre interior Figura V-4). A partir del programa "SCANNING KINETICS", i ajustant el procés a una cinètica de pseudo-primer ordre, s'obté el valor de k_{obs} per aquest complex a la temperatura de 25 °C. El valor de k_{obs} pels complexos **5** i **7** també es determina seguint el mateix procediment.

Per demostrar que la reacció segueix una cinètica de pseudo-primer ordre s'han realitzat mesures variant la $[OH]$ a temperatura constant i s'ha verificat que hi ha una dependència lineal entre les constants de velocitat de pseudo-primer ordre (k_{obs}) i $[OH]$. La Figura S-7

mostra el resultat d'aquest estudi per als complexos **4** i **5**, a una temperatura de 25°C i 35°C respectivament, i on es pot apreciar que efectivament es manté la relació lineal entre la constant de velocitat observada (en condicions de pseudo-primer ordre) i la concentració d'hidroxil.

A partir dels valors de (k_{obs}), i coneixent la $[OH^-]$, es pot determinar la constant de velocitat de segon ordre per a la hidròlisi de l'acetonitril (k_{OH}). A la Taula V-4 es mostren els valors d'aquestes constants, mesurades a 25°C, per diversos complexos de Ru i per l'acetonitril lliure, així com també els valors del potencial redox del parell Ru(II)/Ru(III) per aquests complexos. En aquesta taula es mostren també els paràmetres d'entalpia (ΔH^\ddagger) i entropia d'activació (ΔS^\ddagger) pels processos d'hydròlisi. Aquests valors s'han determinat a partir de realitzar l'estudi d'hydròlisi a diferents temperatures, i relacionar els valors de (k_{OH}) obtinguts amb el corresponent valor de temperatura a partir de l'equació d'Eyring (veure Figura S-8).⁹ Els valors que s'han obtingut després d'aplicar aquesta equació són de $\Delta H^\ddagger = 76$ kJ/mol i $\Delta S^\ddagger = -47$ J/(K·mol) per al complex **4**, de $\Delta H^\ddagger = 78$ kJ/mol i $\Delta S^\ddagger = -60$ J/(K·mol) per al complex **5**, i de $\Delta H^\ddagger = 69$ kJ/mol i $\Delta S^\ddagger = -53$ J/(K·mol) per al complex **7**. Els valors negatius de l'entropia d'activació són coherents amb el mecanisme que es proposa, de tipus associatiu i que per tant produeix una disminució del desordre.

Taula V-4 Constants de velocitat de segon ordre (k_{OH}) i paràmetres d'entalpia (ΔH^\ddagger) i entropia d'activació (ΔS^\ddagger) per a la hidròlisi d'acetonitril en diferents complexos de Ru^{II} i a una T = 25°C.

Entr.	Complex	k_{OH} (M ⁻¹ s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	Ref.
1	MeCN	1.6×10^{-6}	-	-		10
2	[Ru(NH ₃) ₅ (MeCN)] ²⁺	$< 6 \times 10^{-5}$	-	-		10
3	[Ru(bpea)(dppe)(MeCN)] ²⁺ , 5	1.1×10^{-4}	78	-60	1.09	Aquest treball
4	[Ru(bpea)(bpy)(MeCN)] ²⁺ , 4	1.0×10^{-3}	76	-47	1.26	Aquest treball
5	[Ru(tpm)(bpy)(MeCN)] ²⁺	1.3×10^{-3}	74	-54	1.28	4c
6	[Ru(trpy)(bpy)(MeCN)] ²⁺	4.6×10^{-3}	74	-42	1.29	11
7	[Ru(phen)(MeCN)([9]aneS ₃)] ²⁺ , 7	6.8×10^{-3}	69	-53	1.68	Aquest treball

⁹ Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed, VCH, Weinheim, **1991**.

¹⁰ Zanella, A. W.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1975**, 12, 42-46.

¹¹ Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. *Polyhedron*, **1994**, 13, 133-142.

Un primer anàlisi d'aquestes dades, mostra una relació directa entre els potencials redox i la constant d'hidròlisi (k_{OH}) d'aquests complexos, relació que es pot observar de manera gràfica a la Figura S-9 del material suplementari. Aquest fet és força lògic ja que en els complexos que contenen lligands fortament π -acceptors i que, com a conseqüència, presenten valors de potencial elevats, el centre metàl·lic presenta una baixa densitat electrònica que produeix una disminució de la densitat electrònica del grup nitril, augmentant així l'electrofilia de l'àtom de C on té lloc l'atac per part de l'anió hidroxil. Tanmateix, els efectes estèrics determinen també la relació entre $E_{1/2}$ i k_{OH} , tal i com es posa de manifest en les entrades 4, 5 i 6, en les quals es comparen els complexos contenen els lligands facials tpm i bpea (entrades 4 i 5) amb el complex $[Ru(trpy)(bpy)(MeCN)]^{2+}$ contenen el lligand meridional trpy. D'aquesta manera, els complexos que contenen els lligands tpm i bpea, amb uns potencials lleugerament inferiors al del complex contenen el lligand trpy, presenten unes constants d'hidròlisi fins a tres vegades més petites. Aquest salt en la tendència (veure Figura S-9) només es pot interpretar per factors estèrics donat que existeix un major efecte obstaculitzant sobre el lligand acetonitril per part dels lligands facials, fent-lo menys accessible a l'atac nucleòfil. A la Figura S-10 del material suplementari es mostren dues perspectives dels complexos contenen els lligands bpea i trpy, en què s'aprecia com l'atac nucleofílic del grup hidroxil és força més complicat en el complex contenen el lligand bpea.

Aquest efecte estèric és encara més important en el complex **5**, ja que en aquest complex els dos grups fenil del lligand dppe envolten encara més el grup $Ru-N\equiv C-Me$. Aquest fet és coherent amb el valor calculat d'entropia d'activació, que és especialment negatiu (veure entrada 3 de la Taula V-4).

V.4. Conclusions

Al llarg d'aquest capítol s'han preparat satisfactòriament tres nous complexos de ruteni amb lligands de tipus π -acceptor, *trans, fac*-[Ru(bpea)(bpy)CH₃CN]²⁺, **4**, *trans, fac*-[Ru(bpea)(dppe)CH₃CN]²⁺, **5**, i *trans, fac*-[Ru(NO₃)(bpea)(dppe)]⁺, **6**. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquestes espècies confirma que la seva estructura en dissolució és la mateixa que en estat sòlid. En tots aquests complexos l'entorn de coordinació és octaèdric distorsionat, i el lligand bpea adopta una coordinació facial entorn el centre metàl·lic de ruteni.

S'han fet estudis d'hidròlisi del lligand acetonitril amb els complexos **4** i **5**, descrits al llarg d'aquest capítol, i també amb el complex [Ru(phen)(CH₃CN)([9]aneS₃)]²⁺, **7**, prèviament descrit a la literatura.⁸ Les constants d'hidròlisi del lligand acetonitril (k_{OH}) observades per aquests tres complexos són alguns ordres de magnitud més altes que la determinada per a la hidròlisi del lligand acetonitril lliure,¹⁰ posant doncs de manifest que la coordinació de CH₃CN al centre metàl·lic augmenta el caràcter electrofílic sobre el carboni del grup nitril, accelerant així el procés d'hidròlisi.

La comparació de les constants obtingudes pels complexos **4**, **5** i **7**, amb les constants d'hidròlisi de diversos complexos de Ru similars descrits a la literatura, ha permès determinar que tant els factors electrònics com els estèrics, tenen un efecte en la velocitat de reacció de la hidròlisi de l'acetonitril. Així, els complexos que presenten valors de potencial elevats, com per exemple el complex **7** o bé el complex [Ru(trpy)(bpy)(MeCN)]²⁺, i que al mateix temps tenen el grup Ru-N≡C-Me molt accessible, són els que presenten les millors activitats en aquest procés. Per contra, els complexos amb valors de potencial menors i amb lligands voluminosos que fan poc accessible el grup Ru-N≡C-Me, com és el cas del complex **5**, són els que presenten activitats més moderades.

V.5. Secció experimental

V.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres IR s'han enregistrat en un espectrofotòmetre tipus transformada de Fourier Mattson Satellite dins un rang de freqüències entre 4000 i 400 cm^{-1} utilitzant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR System.

L'espectroscòpia UV-vis s'ha dut a terme amb un espectrofotòmetre UV-vis Cary-50 de Varian, amb cel·les de quars d'un cm.

Els experiments de VC s'han enregistrat a partir de dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i un IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i com a elèctrode de treball un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 (TBAH com a electròlit de suport), en absència de llum i en condicions d'atmosfera de nitrogen a menys que s'indiquin altres condicions. Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1mM i la velocitat d'escombrat 0.1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500MHz i també en un aparell Bruker 200MHz, en acetona- d_6 o bé CD_3CN , amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

El seguiment de la reacció d'hidròlisi del lligand acetonitril s'ha dut a terme per UV-visible Cary-50 scanning kinetics utilitzant una sonda Hellma 661.060-QX de 5mm. Com a dissolvent, s'ha utilitzat aigua doblement destil·lada per a totes les determinacions cinètiques. Les mesures de pH es realitzen amb una precisió de ± 0.05 unitats de pH utilitzant un pHmetre Metrohm 744. Les reaccions d'hidròlisi són estudiades sota condicions de *pseudo* primer ordre a temperatures entre 25°C i 45°C, i a un valor de pH de 13 (NaOH 0.1 M). Per a cadascun dels experiments, s'utilitzen solucions acabades de preparar dels complexos en aigua. Les dades d'absorbància vs temps es van registrar a $\lambda = 381$ nm en el cas del complex **4**, a $\lambda = 340$ nm en el cas del complex **5** i a $\lambda = 437$ nm en el cas del complex **7**. La constant de velocitat de pseudo primer ordre ha estat determinada per un ajust per mínims quadrats de $\ln(A_t - A_{\text{inf}})$ vs. t.

V.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

V.5.3. Preparacions

El lligand bpea¹² i els complexos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{bpea}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^{13a} *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{bpea})(\text{bpy})](\text{BF}_4)$, **2**,^{13b} *cis* i *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{bpea})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$, **3**,^{2a} i $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{MeCN})([\text{9}] \text{aneS}_3)(\text{ClO}_4)_2]^8$ ([9]aneS₃ és 1,4,7-trithiacyclononane i phen és 1,10-phenanthroline), **7**, es preparen seguint els procediments sintètics descrits a la literatura. Totes les manipulacions sintètiques s'han dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit.

V.5.3.1. *trans, fac*- $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$, **4**

Una dissolució contenint 68 mg (0.112 mmols) de *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{bpea})(\text{bpy})](\text{BF}_4)$, **2**, i 22 mg (0.112 mmols) de AgBF_4 , en 15 mL d'acetonitril, es reflueix durant 3 hores. La mescla anterior es refreda a un bany de gel i es filtra amb celite per tal d'eliminar l' AgCl format al llarg de la reacció. Després s'addiciona 1 mL de dissolució saturada de NaBF_4 en aigua i es redueix el volum fins a observar l'aparició d'un precipitat taronja que es purifica cromatografia flash en alumina neutra utilitzant la mescla d'eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en relació 2:1. La primera fracció que s'elueix correspon al producte desitjat. Rendiment: 70.5 % (55 mg). **¹H-RMN (Acetona- d_6 , 500 MHz, 25 °C):** δ 9.11 (d, $^3J_{5-4} = 6.2$ Hz, 2H, H5, H12), 8.71 (d, $^3J_{18-17} = 5.6$ Hz, 2H, H18, H21), 8.46 (d, $^3J_{15-16} = 5.6$ Hz, 2H, H15, H24), 8.14 (t, $^3J_{17-16} = ^3J_{17-18} = 5.6$ Hz, 2H, H17), 7.80 (t, $^3J_{3-2} = ^3J_{3-4} = 6.2$ Hz, 2H, H3, H10), 7.56 (t, $^3J_{16-15} = ^3J_{16-17} = 5.6$ Hz, 2H, H16, H23), 7.50 (d, $^3J_{2-3} = 6.2$ Hz, 2H, H2, H9), 7.37 (t, $^3J_{4-3} = ^3J_{4-5} = 6.2$ Hz, 2H, H4, H11), 4.60 (d, $^2J_{6b-6a} = 16.6$ Hz, 2H, H6b, H7b), 4.44 (d, $^2J_{6a-6b} = 16.6$ Hz, 2H, H6a, H7a), 2.42 (s, 3H, H25), 2.28 (q, $^3J_{13-14} = 7$ Hz, 2H, H13), 0.98 (t, $^3J_{14-13} = 7$ Hz, 3H, H14); **¹³C-RMN (Acetona- d_6 , 500 MHz, 25 °C):** δ 161.3 (C1), 157.8 (C19), 152.7 (C15), 152 (C5), 137.5 (C17), 137.2 (C3), 127.2 (C16), 126.1 (C25), 124.7 (C4), 123.9 (C18), 122 (C2), 60.3 (C6), 58.1 (C13), 6.9 (C14), 3.1 (C26) ppm. **NOEs:** H13 amb H6a; H6b amb H14, H6a i H2. Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura V-1a. **UV-vis (CH_3CN , 10^{-4}M) $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$):** 283 (32144), 344

¹² Pal, S.; Chan, M. K.; Armstrong, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398.

¹³ a) Serrano, I.; Llobet, A.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Benet-Buchholz, J.; Parella, T.; Luna, D.; Campelo, J. M.; Marinas, J. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2644. b) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150.

(11028), 427 (5656); $E_{1/2}$ (Ru^{III}/Ru^{II}) (CH₃CN + 0.1M TBAH) = 1.26 V vs SSCE; IR: ν = 3087, 2987, 1465, 1049, 1031, 759 cm⁻¹; Anàl. exp. (calc.) per C₂₆H₂₈B₂F₈N₆Ru·0.5H₂O: C, 44.20 (44.09); H, 4.20 (4.12); N, 11.75 (11.86).

V.5.3.2. *trans, fac*-[Ru(NO₃)(bpea)(dppe)](BF₄), 6

Una dissolució contenint 50 mg (0.059 mmols) d'una mescla de *cis* i *trans, fac*-[RuCl(bpea)(dppe)](BF₄), amb una relació molar de 0.4:1, respectivament, i 12 mg (0.070 mmols) de AgNO₃, en 25 mL d'una mescla de H₂O/acetona en relació 1:3, es refluxa durant 7 hores. La mescla anterior es refreda a un bany de gel i es filtra amb celite per tal d'eliminar l'AgCl format al llarg de la reacció. La dissolució resultant es manté en agitació fins a l'aparició d'un precipitat de color blanc que correspon al complex desitjat. Aquest sòlid s'aïlla per filtració, es renta amb èter dietílic (3 x 10) mL i s'asseca sota buit. Rendiment: 53% (27 mg). ¹H-RMN (CD₃CN, 200 MHz, 25 °C): δ 9.41 (d, ³J₅₋₄ = 5.4 Hz, 2H, H5, H12), 7.91 (dt, ³J₃₋₂ = ³J₃₋₄ = 6.8 Hz, ⁴J₃₋₅ = 1.25 Hz, 2H, H3, H10), 7.62 (m, 6H, H4, H11, H22-26, H30-34), 7.30 (m, 18H, H2, H9, H16-20, H17-19, H18, H23-25, H24, H31-33, H32, H36-40, H37-39, H38), 3.69 (d, ²J_{6b-6a} = 16.2 Hz, 2H, H6b, H7b), 3.49 (m, 2H, H27b, H28b), 3.41 (m, 2H, H27a, H28a), 2.90 (d, ²J_{6a-6b} = 16.2 Hz, 2H, H6a, H7a), 2.32 (q, ³J₁₃₋₁₄ = 7 Hz, 2H, H13), 0.46 (t, ³J₁₄₋₁₃ = 7 Hz, 3H, H14) ppm. Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura V-1c. UV-vis (CH₃CN, 10⁻⁴M) $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 266 (7403), 273 (7551), 293 (7889), 315 (7382); $E_{1/2}$ (Ru^{III}/Ru^{II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 1.27 V vs SSCE; IR: ν = 3070, 2960, 2937, 2867, 1436, 1311, 1288, 1270, 1056, 1000, 756, 700 cm⁻¹; Anàl. exp. (calc.) per C₄₀H₄₁BF₄N₄O₃P₂Ru·2H₂O: C, 52.54 (52.70); H, 5.15 (4.97); N, 6.02 (6.14).

V.5.3.3. *trans, fac*-[Ru(bpea)(dppe)(CH₃CN)](BF₄)₂, 5

Mètode 1. Una solució contenint 67 mg (0.079 mmols) de *trans, fac*-[RuCl(bpea)(dppe)](BF₄) i 25 mg (0.128 mmols) de AgBF₄, en 50 mL d'acetonitril, es refluxa durant 7 hores. La mescla anterior es refreda a un bany de gel i es filtra amb celite per tal d'eliminar l'AgCl format al llarg de la reacció. Tot seguit es redueix el volum de la dissolució fins a observar l'aparició d'un precipitat groc que es purifica per cromatografia flash en sílice utilitzant la mescla d'eluent CH₂Cl₂:CH₃CN en relació 2:1. La primera fracció que s'elueix correspon al producte desitjat. Rendiment: 74.32 % (55 mg). **Mètode 2.** 14 mg (0.016 mmols) de *trans, fac*-[Ru(NO₃)(bpea)(dppe)](BF₄), 6, es dissolen en 30 mL d'acetonitril i es mantenen a reflux durant 4 hores. Després de refredar la mescla anterior a temperatura ambient, s'addicionen 2 mL d'una dissolució saturada de NaBF₄ en aigua i es redueix el volum de la dissolució fins a observar l'aparició d'un precipitat groc corresponent al producte desitjat. Aquest sòlid s'aïlla per filtració, es renta amb èter dietílic (3 x 10) mL i s'asseca sota buit. Rendiment: 85.41 % (13 mg). ¹H-RMN (Acetona-d₆, 500 MHz, 25 °C): δ 9.40 (dd, ³J₅₋₄ = 5 Hz, ⁴J₅₋₃ = 1.5 Hz, 2H, H5, H12), 8.05 (dt, ³J₃₋₂ = ³J₃₋₄ = 6.8 Hz, ⁴J₃₋₅ = 1.25 Hz, 2H, H3, H10), 7.83 (dt, ³J₁₆₋₁₇ = ³J₂₀₋₁₉ = 7 Hz, ³J_{16-P1} = ³J_{20-P1} =

7Hz, 4H, H16, H20, H36, H40), 7.68 (t, $^3J_{4-5}=^3J_{4-3}=6.8\text{Hz}$, 2H, H4, H11), 7.56 (m, 4H, H22, H26, H30, H34), 7.55 (m, 4H, H23, H25, H31, H33), 7.55 (d, 2H, H2, H9), 7.52 (m, 4H, H17, H19, H37, H39), 7.48 (t, 2H, H18, H38), 7.42 (t, 2H, H24, H32), 4.38 (d, $^2J_{6b-6a}=16.62\text{Hz}$, 2H, H6b, H7b), 3.76 (m, 2H, H27b, H28b), 3.48 (d, $^2J_{6a-6b}=16.62\text{Hz}$, 2H, H6a, H7a), 3.38 (m, 2H, H27a, H28a), 2.74 (q, $^3J_{13-14}=7.15$, 2H, H13), 1.68 (s, 3H, H41), 0.70 (t, $^3J_{14-13}=7.15$, 3H, H14); **^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 500 MHz, 25 °C):** δ 160 (C1, C8), 151.5 (C5, C12), 139.2 (C3, C10), 133 (C16-40, C20-36), 132 (C15-35, C17-19, C37-39, C21-29, C22-34, C23-33, C25-31, C26-30), 131 (C24, C32), 130.8 (C42), 126 (C4, C11), 123.2 (C2, C9), 68 (C6, C7), 63.1 (C13), 23.6 (C27), 7.3 (C14); **^{31}P -RMN (Acetona- d_6 , 400.13 MHz, 25 °C):** δ , 56.7 (s) ppm; **NOEs:** H13 amb H6a; H6b amb H14, H6a i H2; H27b amb H26; Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura V-1b. **UV-vis (CH_3CN , 10^{-4}M)** $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 237 (32079), 265 (8238), 273 (7859), 307 (7418); **$E_{1/2}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$) (CH_3CN + 0.1M TBAH)** = 1.10 V vs SSCE; **IR:** ν = 2960, 2925, 2856, 1436, 1051, 1039, 700 cm^{-1} ; **Anàl. exp. (calc.)** per $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{P}_2\text{Ru}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 52.39 (52.58); H, 4.93 (4.83); N, 5.61 (5.83).

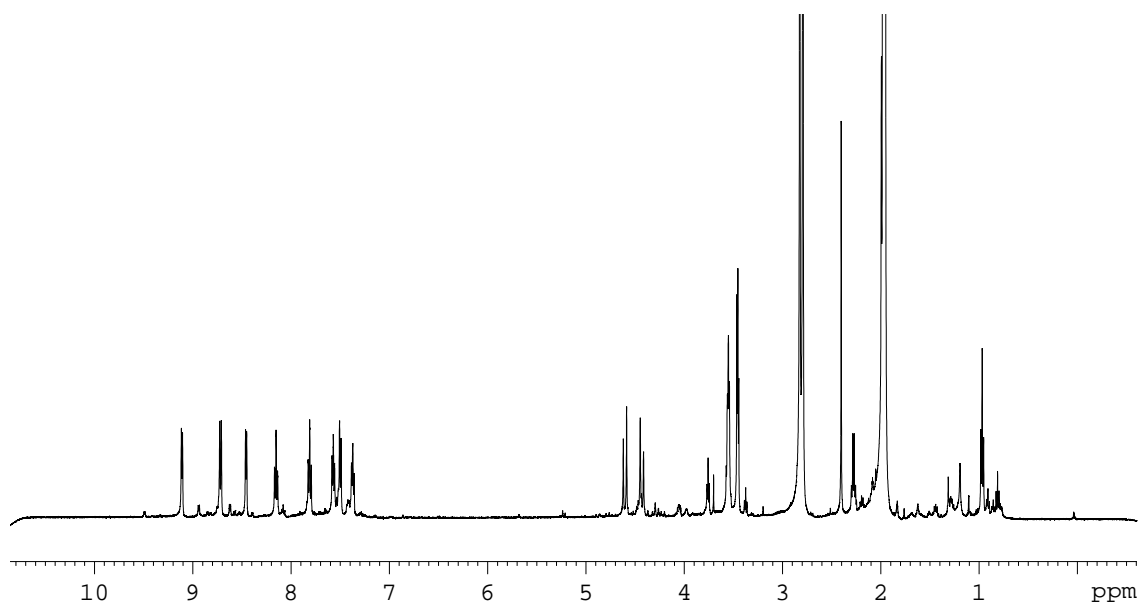
V.5.4. Cristal·lització dels complexos

Mitjançant difusió lenta d'èter dins una solució saturada del complex **6** en diclorometà, s'han obtingut uns cristalls grocs adequats per a realitzar una difracció de raig-X de monocristall. Seguint el mateix procediment experimental però utilitzant acetonitril enlloc de diclorometà, també s'han obtingut uns cristalls taronges del complex **4** i uns cristalls grocs del complex **5**. El mesurament dels cristalls s'ha dut a terme mitjançant un difractòmetre Bruker equipat amb un detector SMART Apex CCD. El refinament de l'estructura s'ha fet amb el programa SHELXTL versió 6.14 (Bruker AXS 2000-2003).

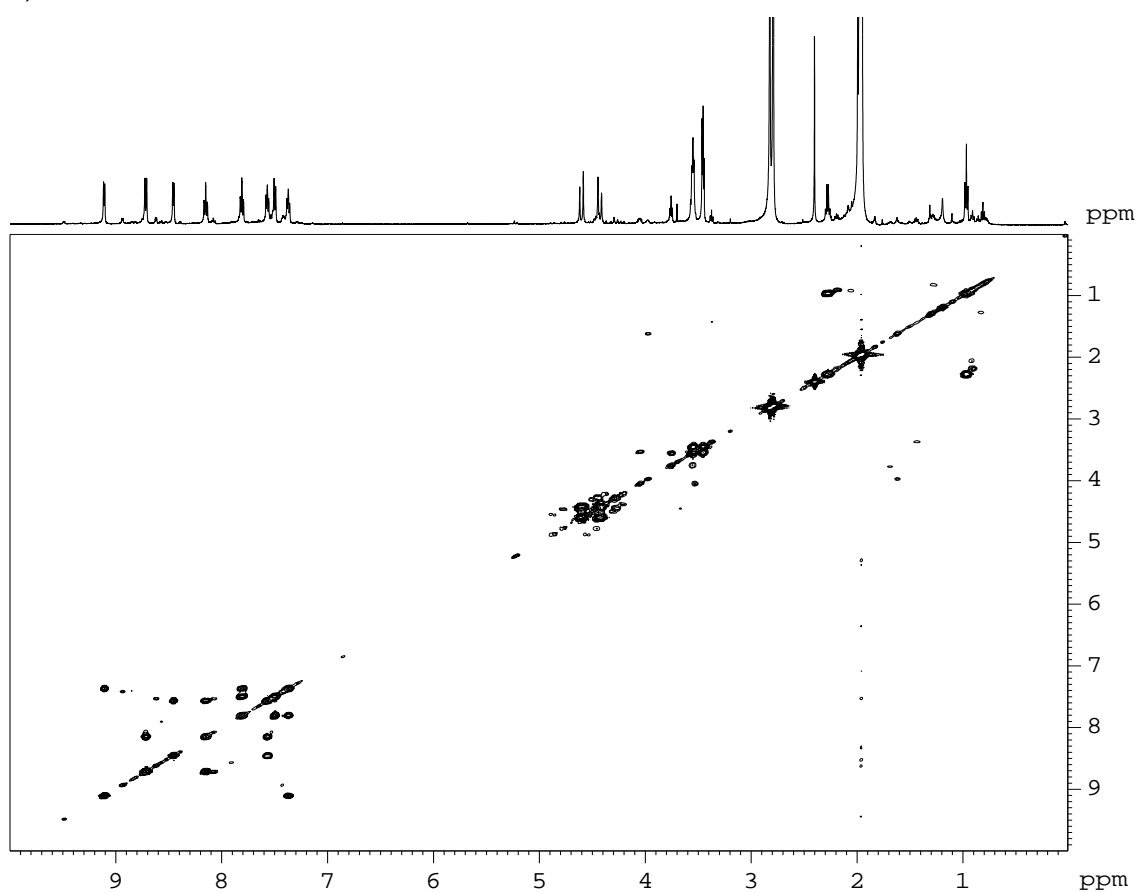
V.6 Material suplementari

Figura S-1 Espectres de RMN (500 MHz, acetona- d_6 , 25°C) del complex 4: a) ^1H , b) COSY, c) HSQC ^1H - ^{13}C , d) NOESY, e) ^1H - ^{13}C HMBC, f) ^1H - ^{15}N HMBC.

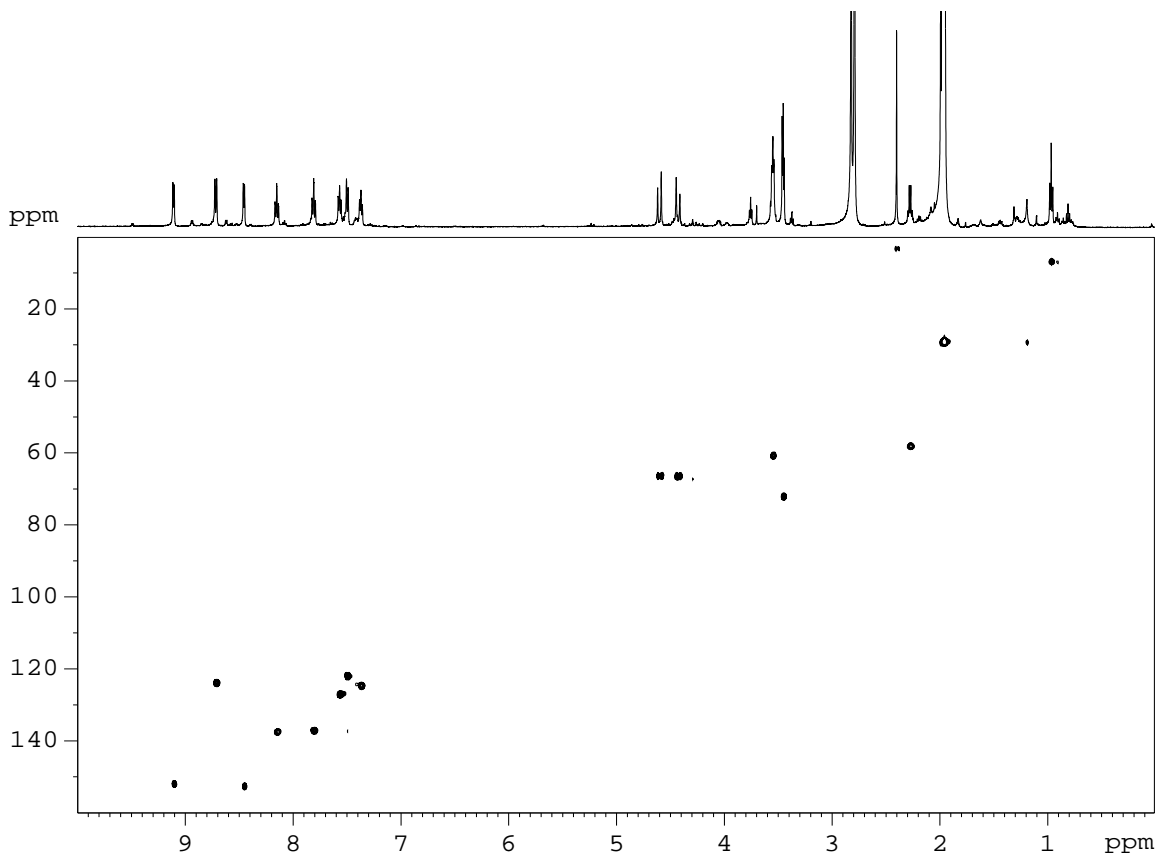
a)



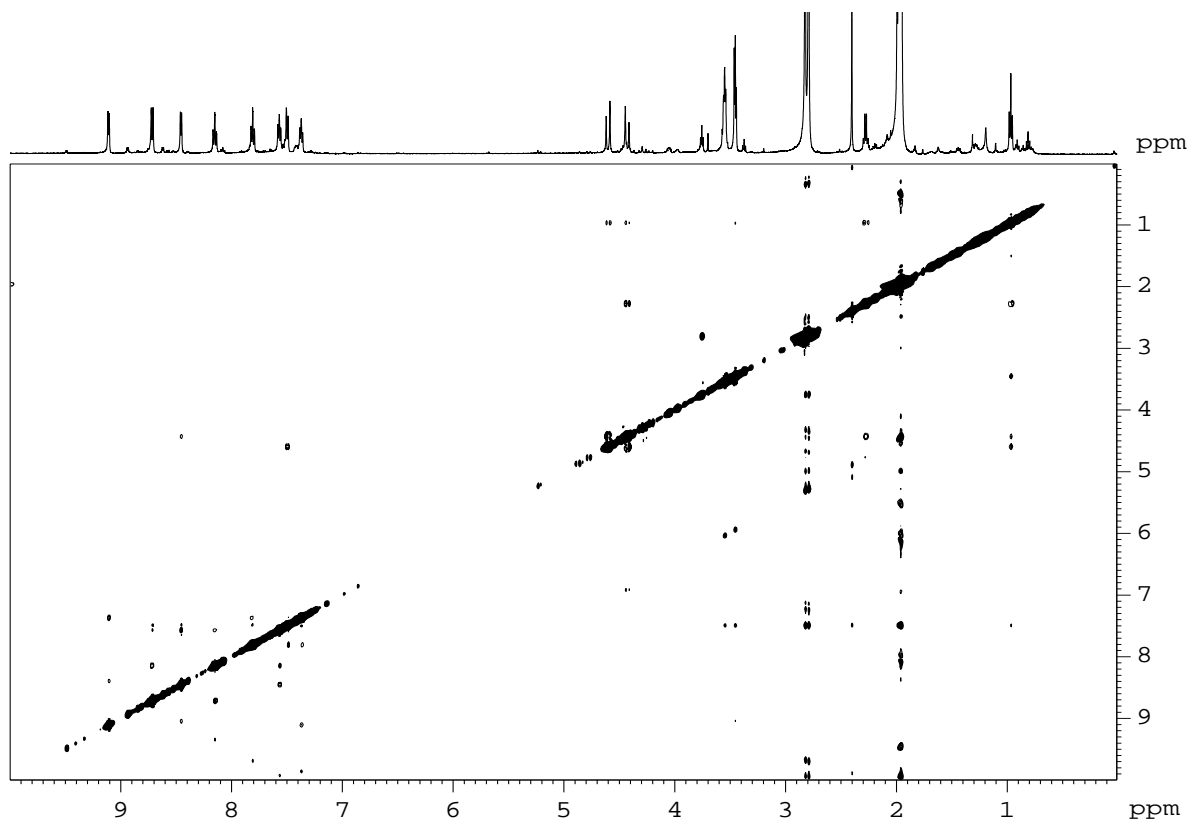
b)



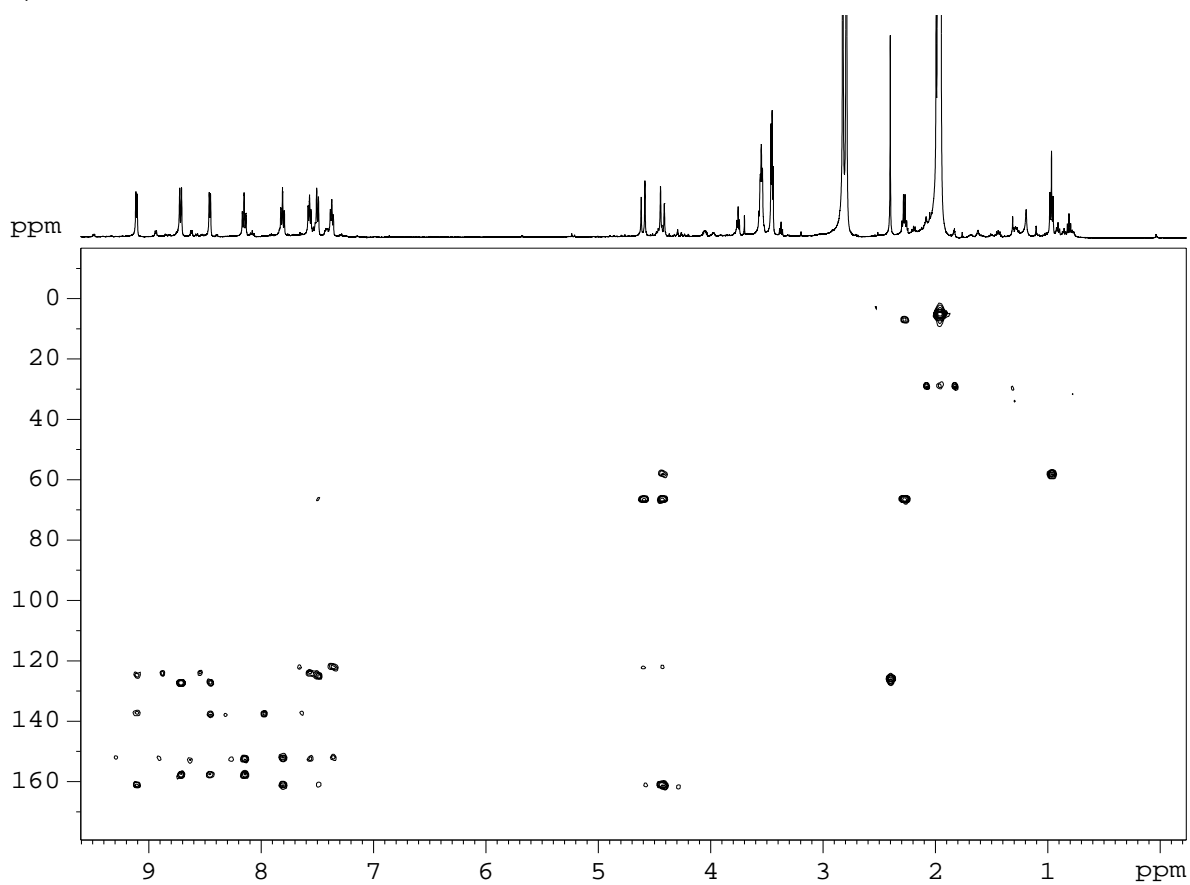
c)



d)



e)



f)

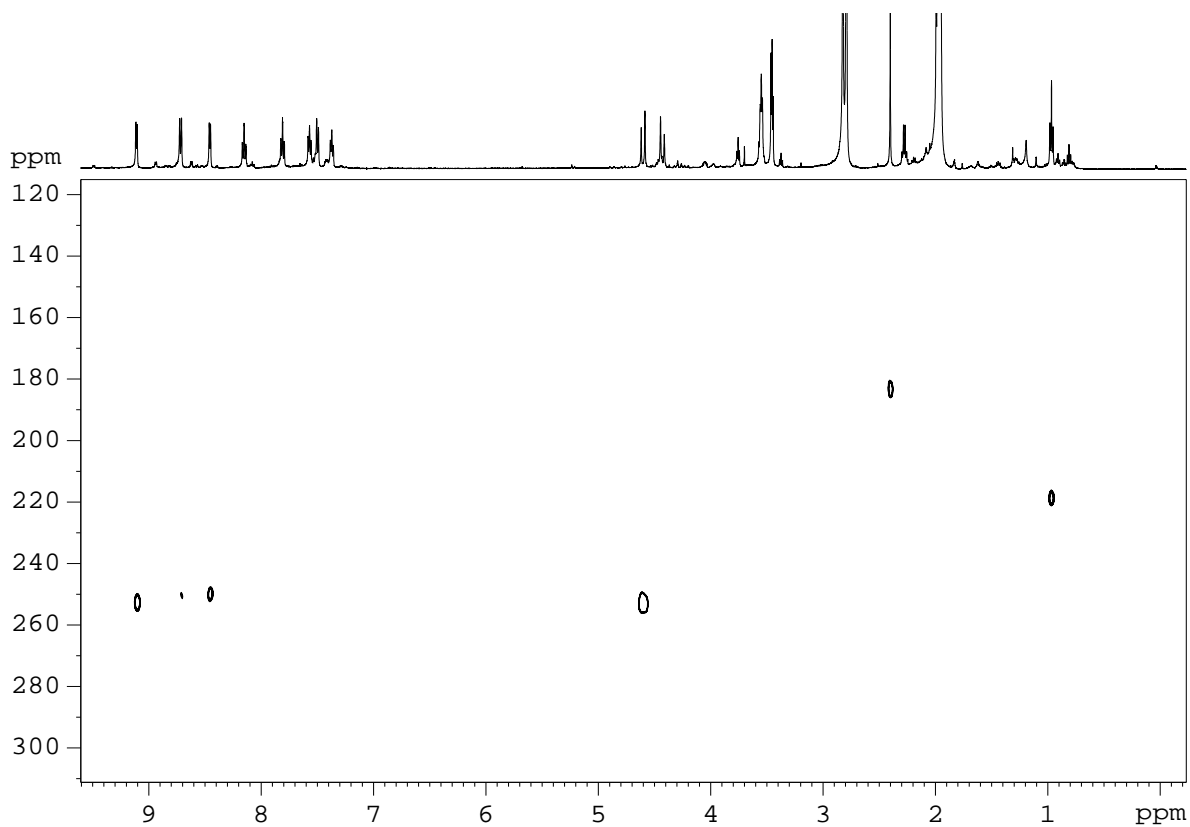
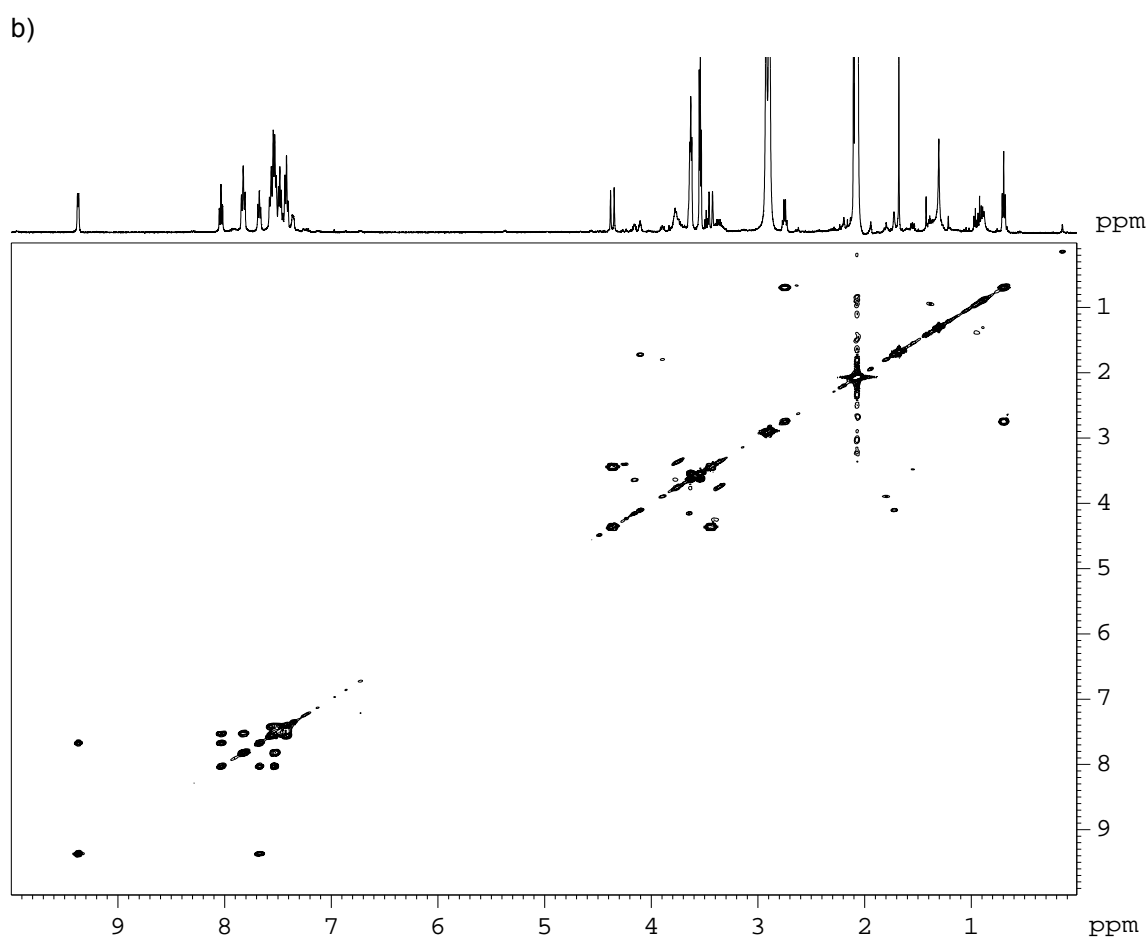
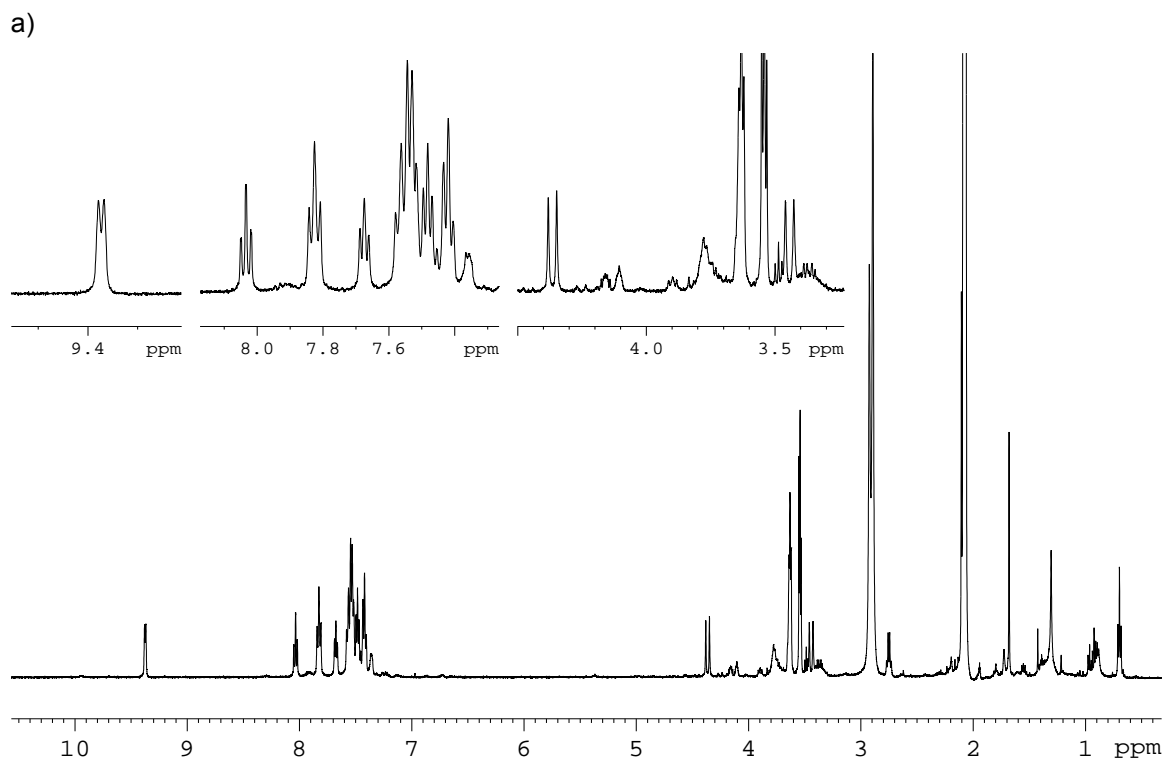
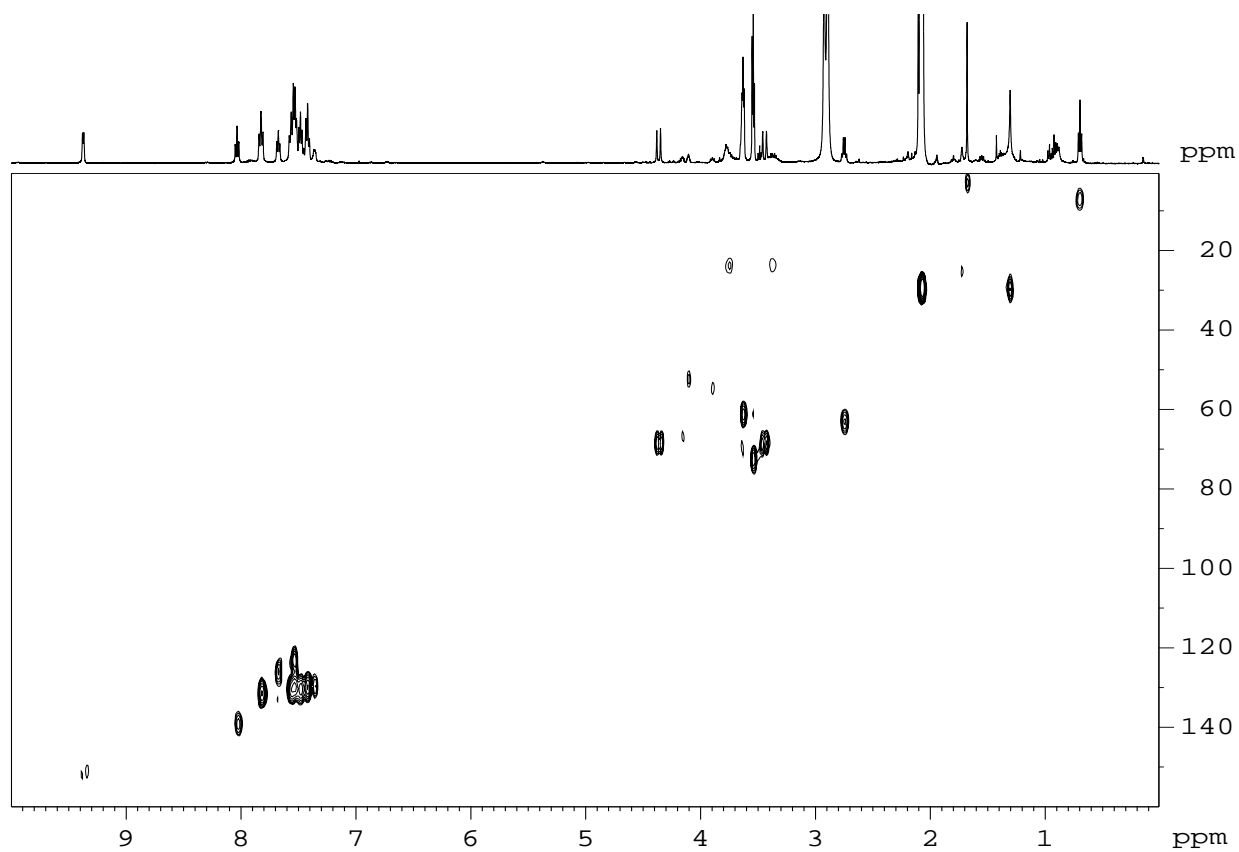


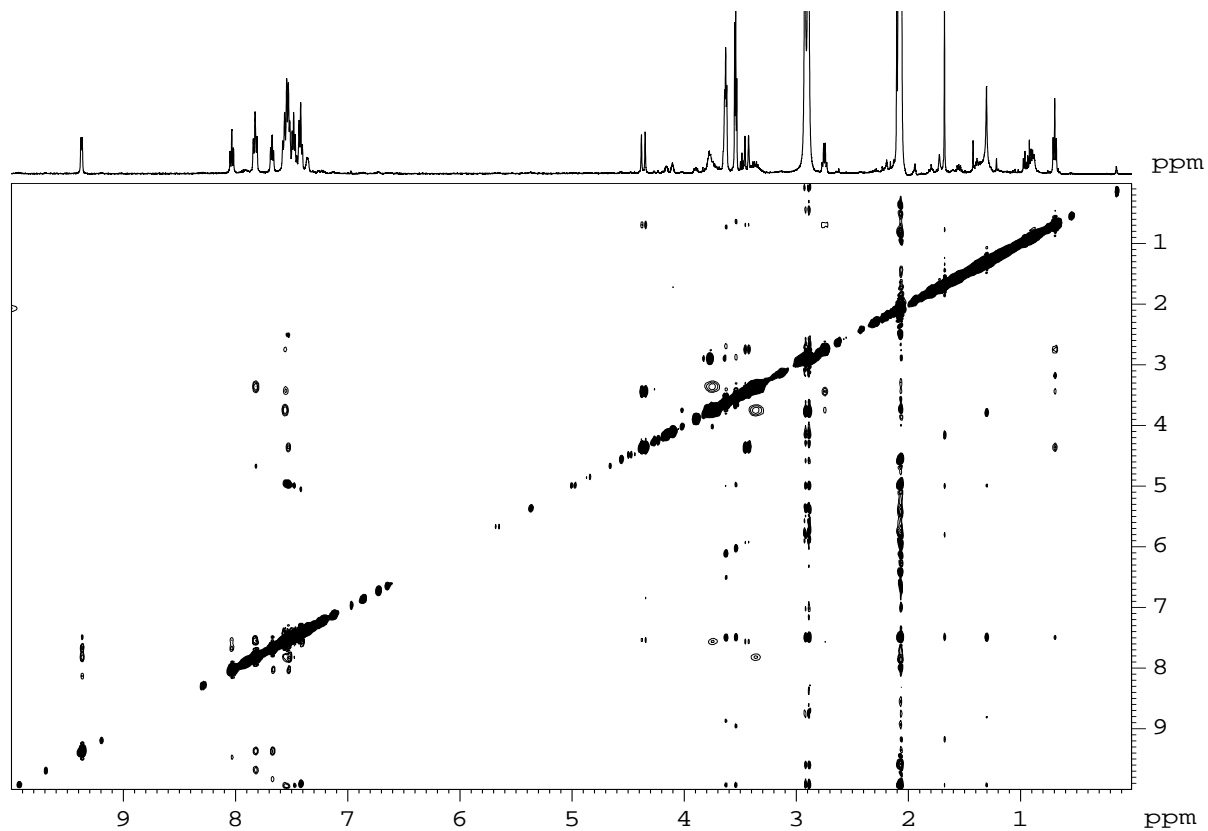
Figura S-2 Espectres de RMN (500 MHz, acetona-d₆, 25°C) del complex **5**: a) ¹H, b) COSY, c) HSQC ¹H-¹³C, d) NOESY, e) ¹H-¹³C HMBC, f) ³¹P (101.26 MHz).



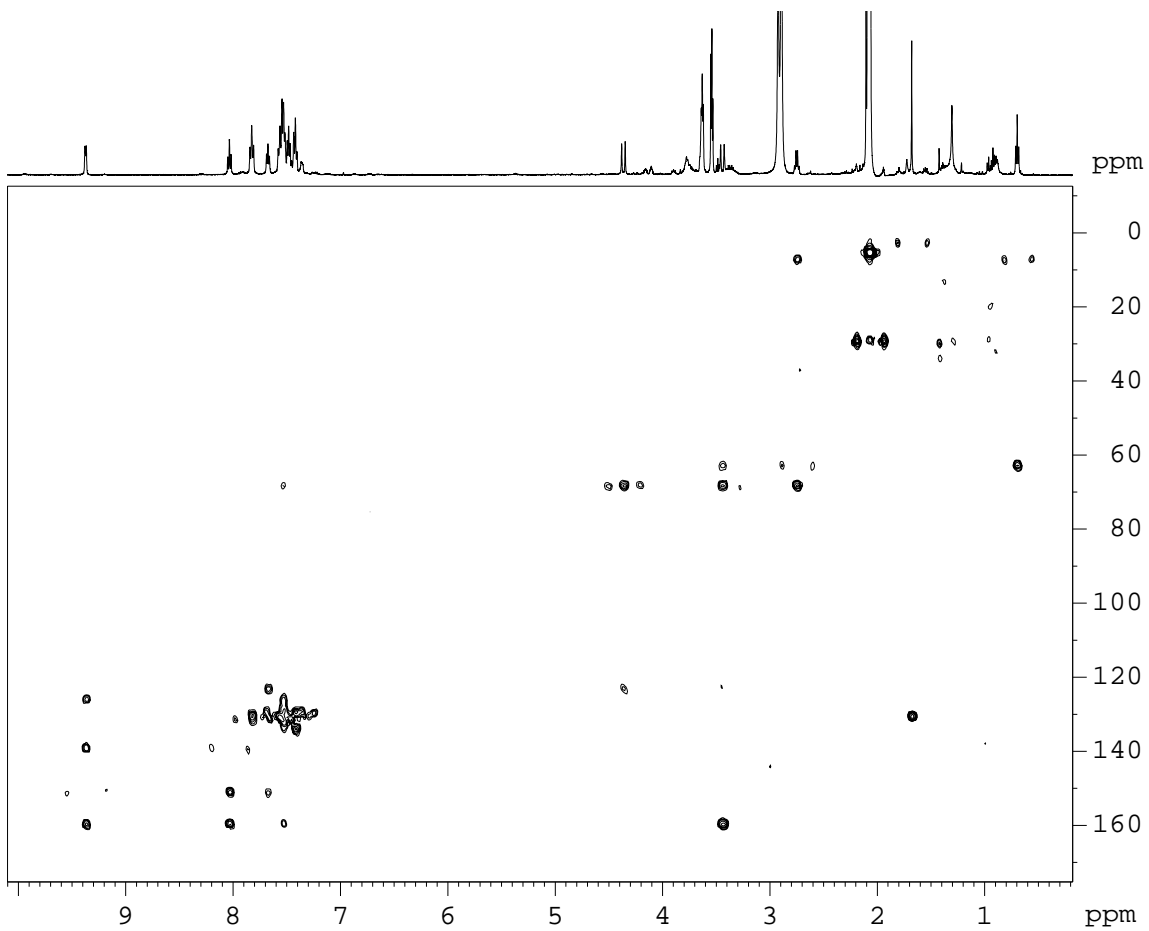
c)



d)



e)



f)

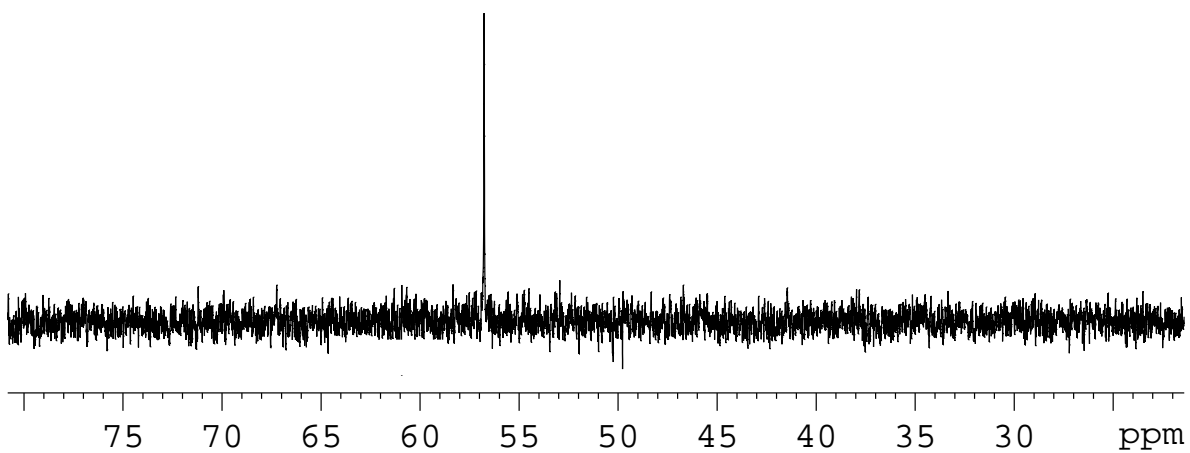


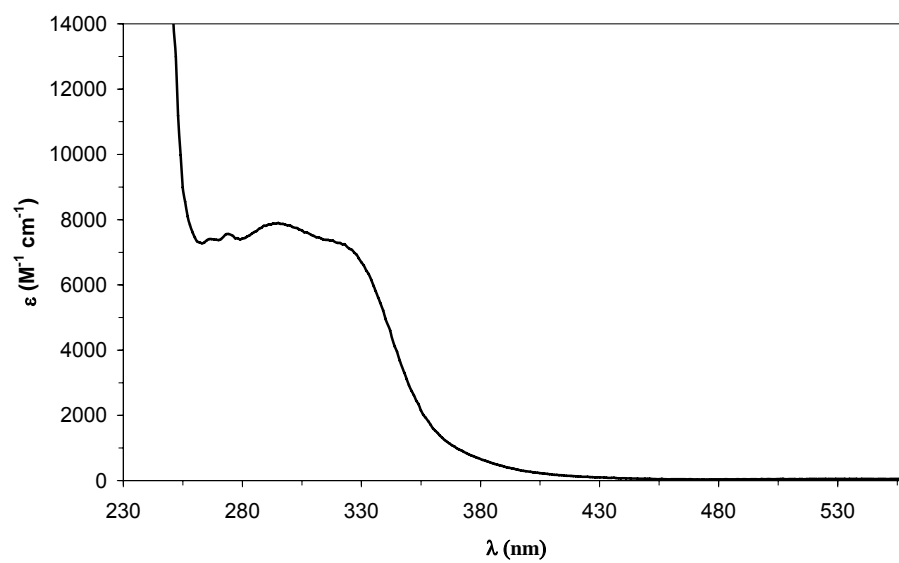
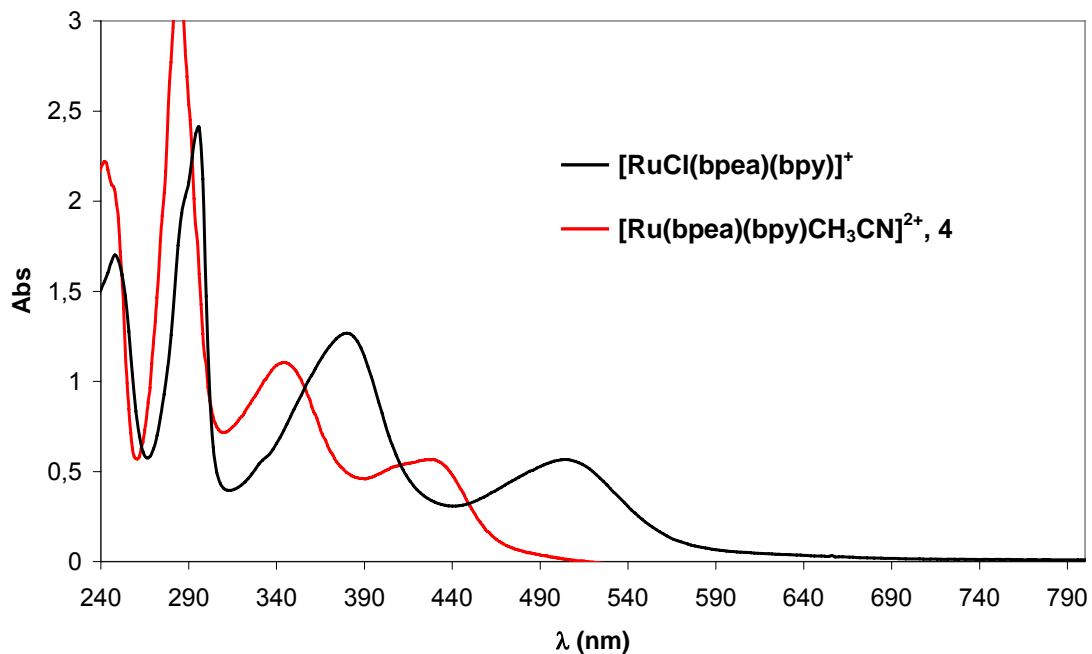
Figura S-3 Espectres UV-vis del complex **6**, enregistrat en CH₂Cl₂.

Figura S-4 Comparació dels espectres UV-vis: a) del complex **4** i del clorocomplex anàleg, b) del complex **5** i del clorocomplex anàleg.

a)



b)

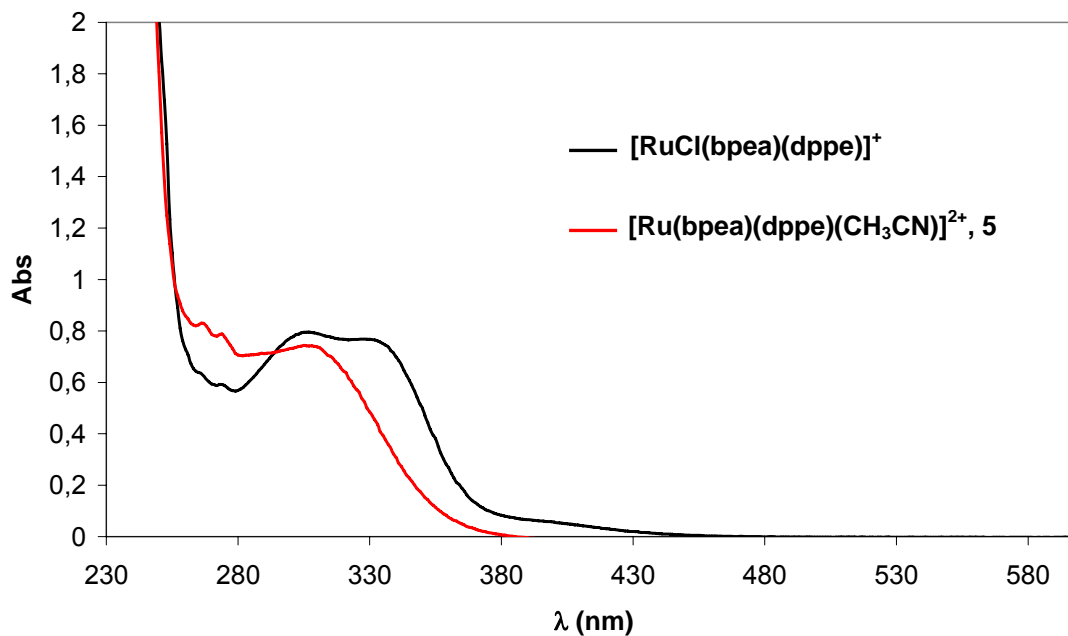


Figura S-5 VC dels complexos: a) **4**, b) **5** i c) **6**, enregistrades en CH₃CN/TBAH 0.1M pels complexos **4** i **5**, i en CH₂Cl₂/TBAH 0.1M pel complex **6**.

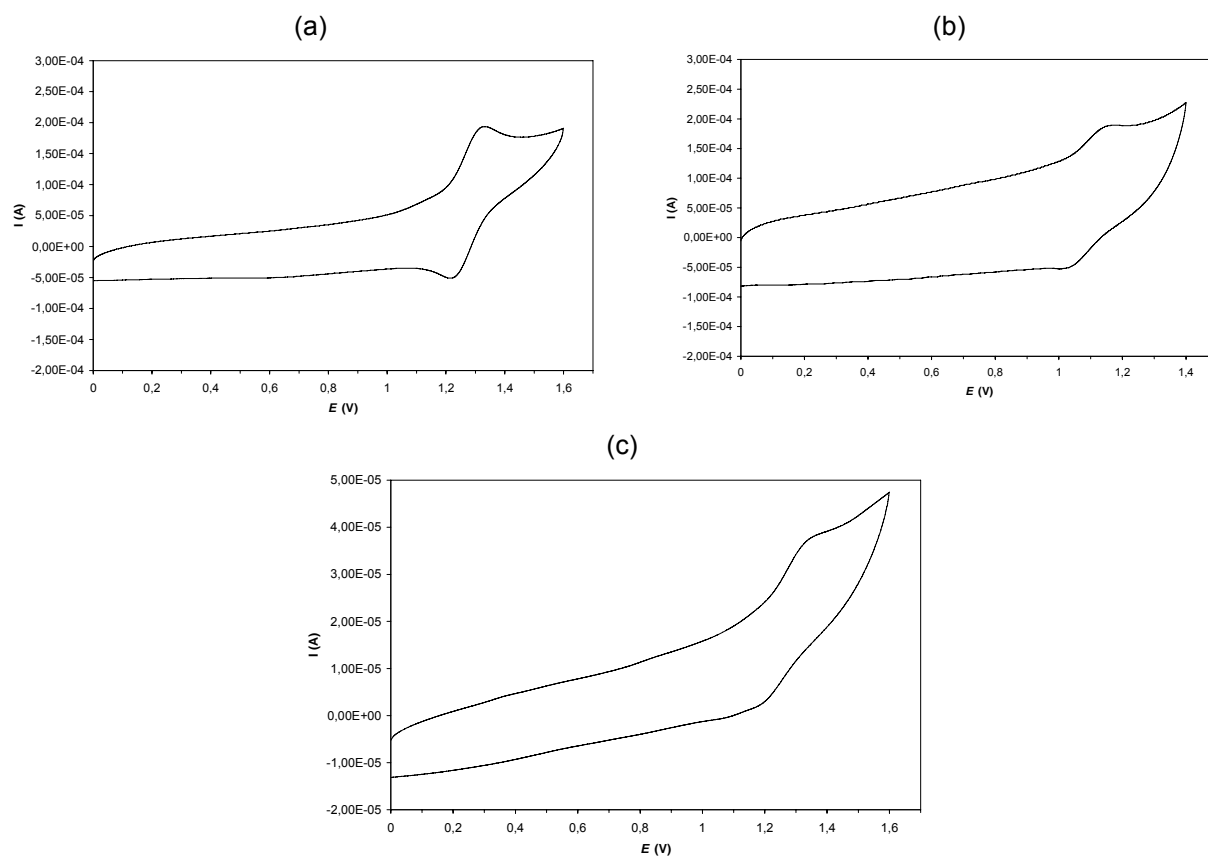
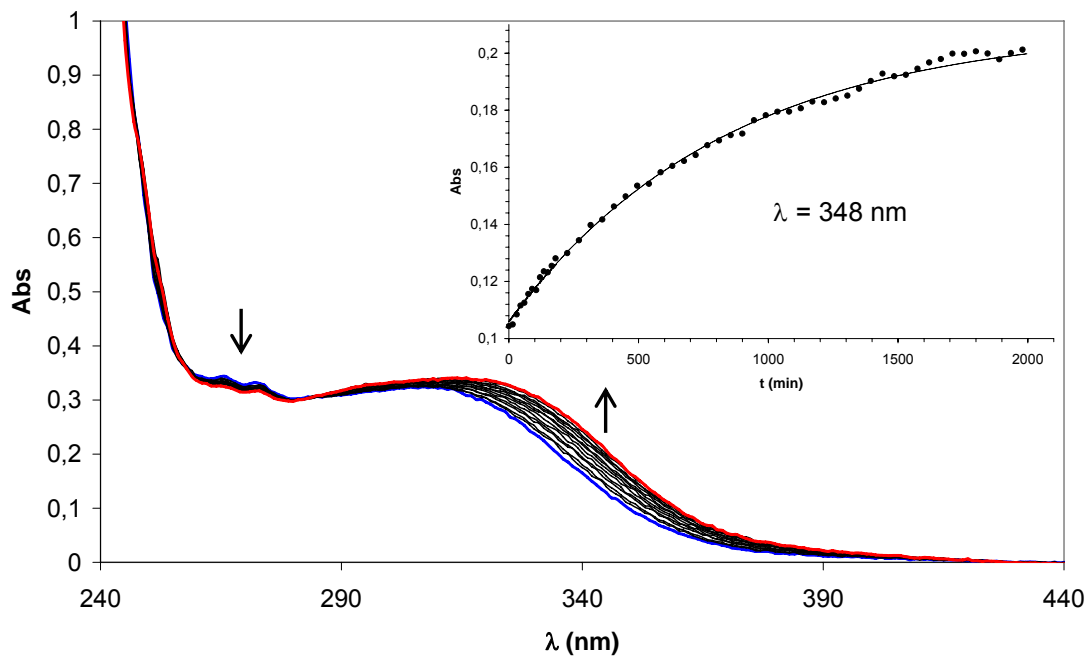


Figura S-6 Canvis espectrals observats en una solució aquosa bàsica: a) del complex *trans, fac*-[Ru(bpea)(dppe)(CH₃CN)]²⁺, **5**, ([Ru]= 4·10⁻⁵M, pH = 13, T = 25°C), b) del complex [Ru(phen)(CH₃CN)([9]aneS₃)]²⁺, **7**, ([Ru]= 4·10⁻⁵M, pH = 13, T = 25°C)

a)



b)

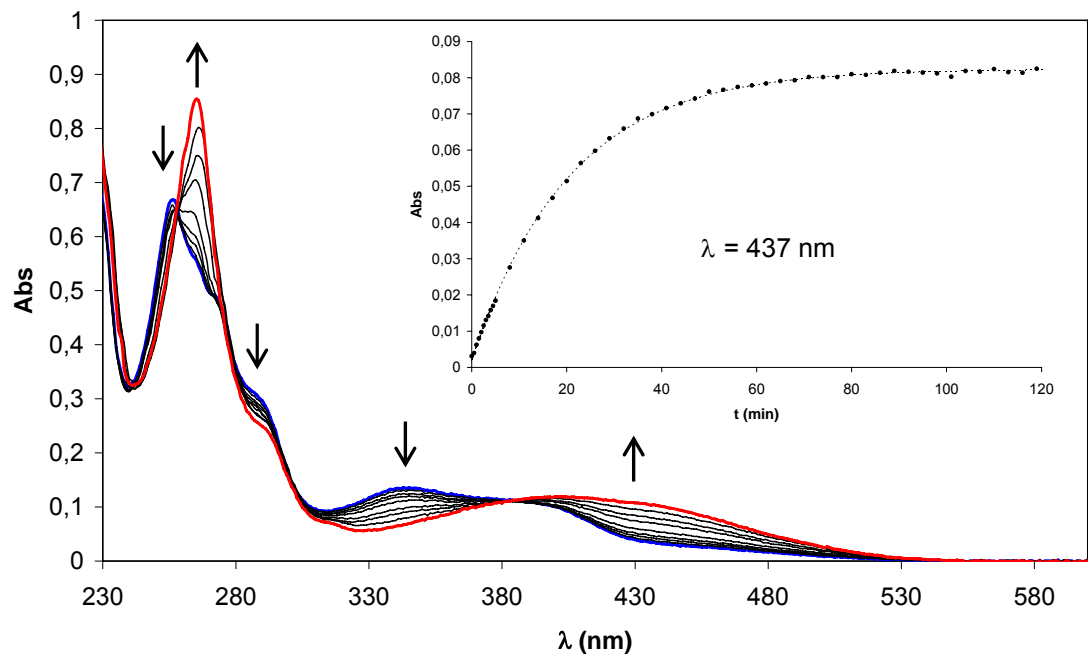
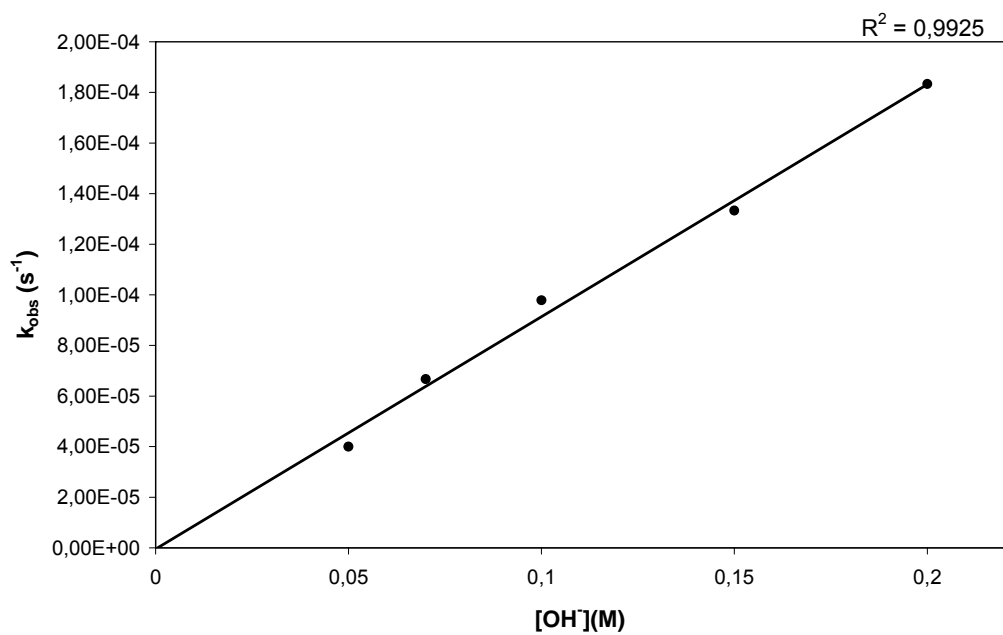


Figura S-7 Dependència de la constant d'hidròlisi (k_{obs}) amb $[OH^-]$: a) pel complex **4** a una $T = 25^\circ C$, b) pel complex **5** a una $T = 35^\circ C$.

a)



b)

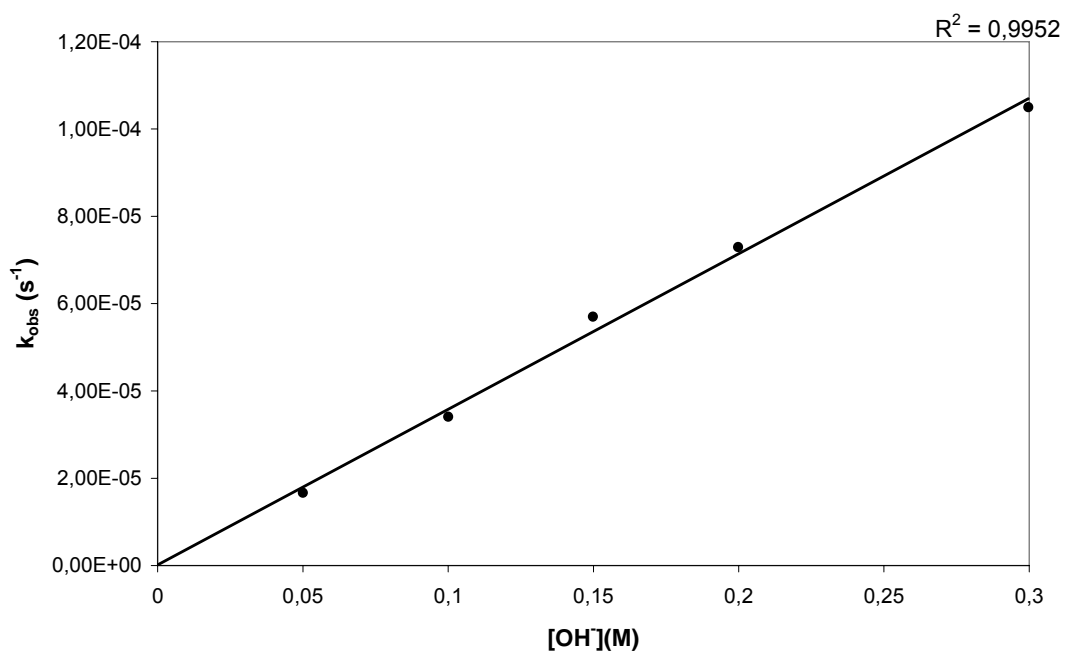
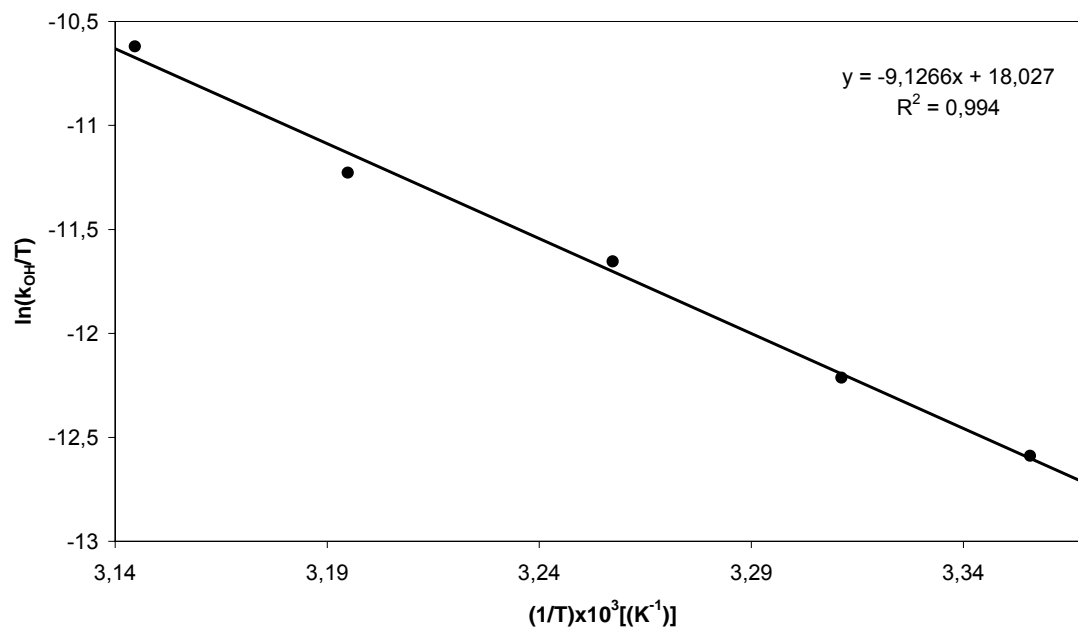
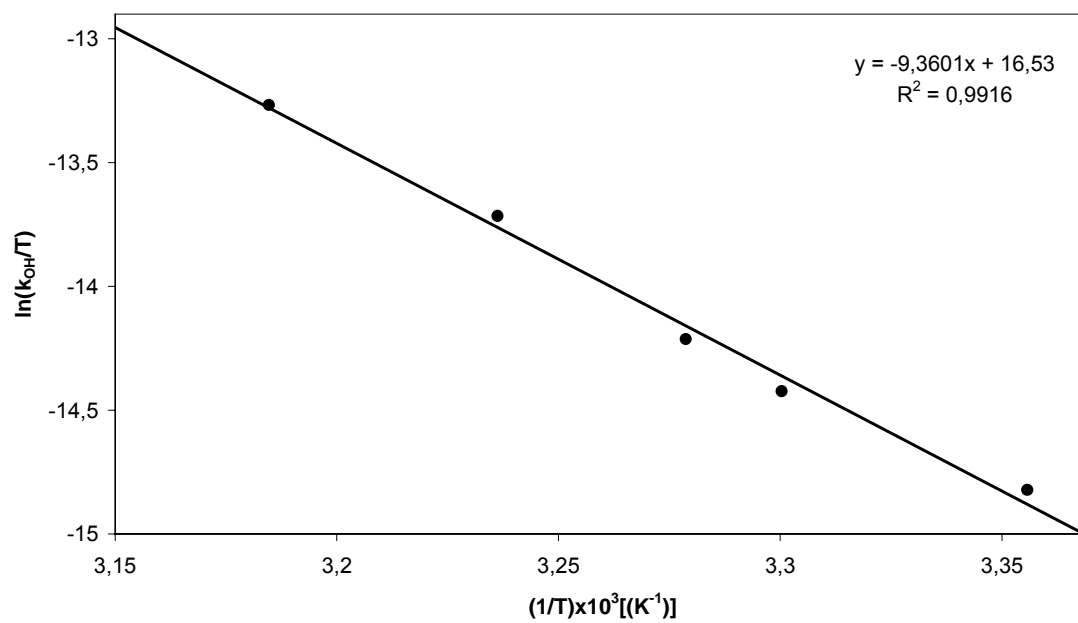


Figura S-8 Diagrames d'Eyring per a la hidròlisi bàsica d'acetonitril en una solució del complex:
a) 4, b) 5 i c) 7.

a)



b)



c)

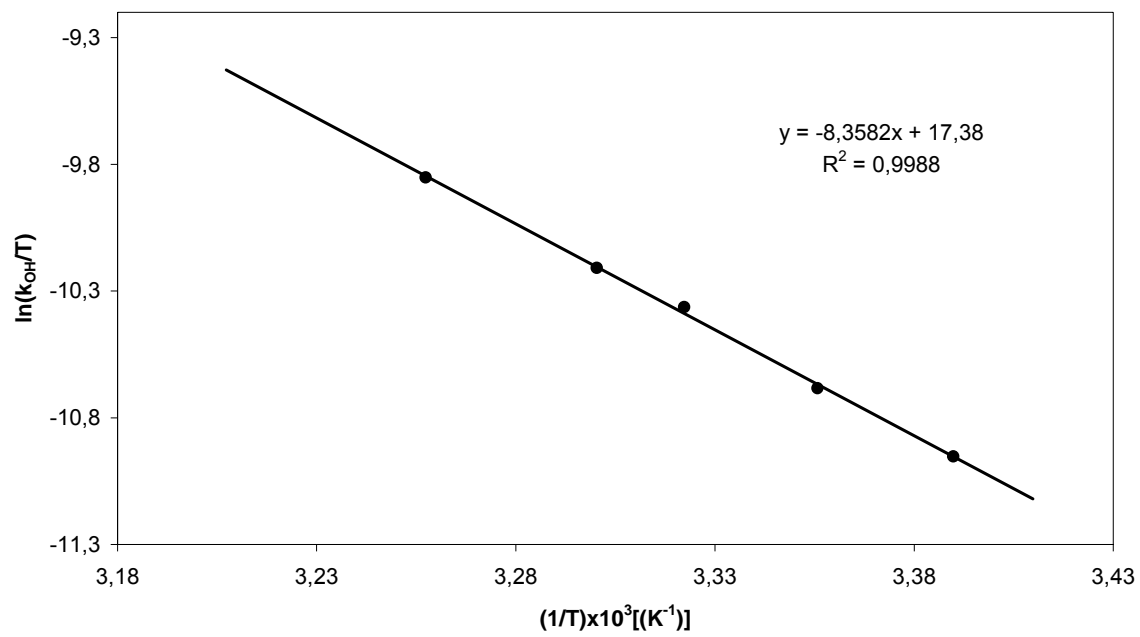


Figura S-9 Gràfica dels $E_{1/2}$ respecte les constants d'hidròlisi (k_{OH}) dels complexos que apareixen a la taula V-4. La numeració que s'utilitza per aquests punts correspon a la de les entrades d'aquesta mateixa taula.

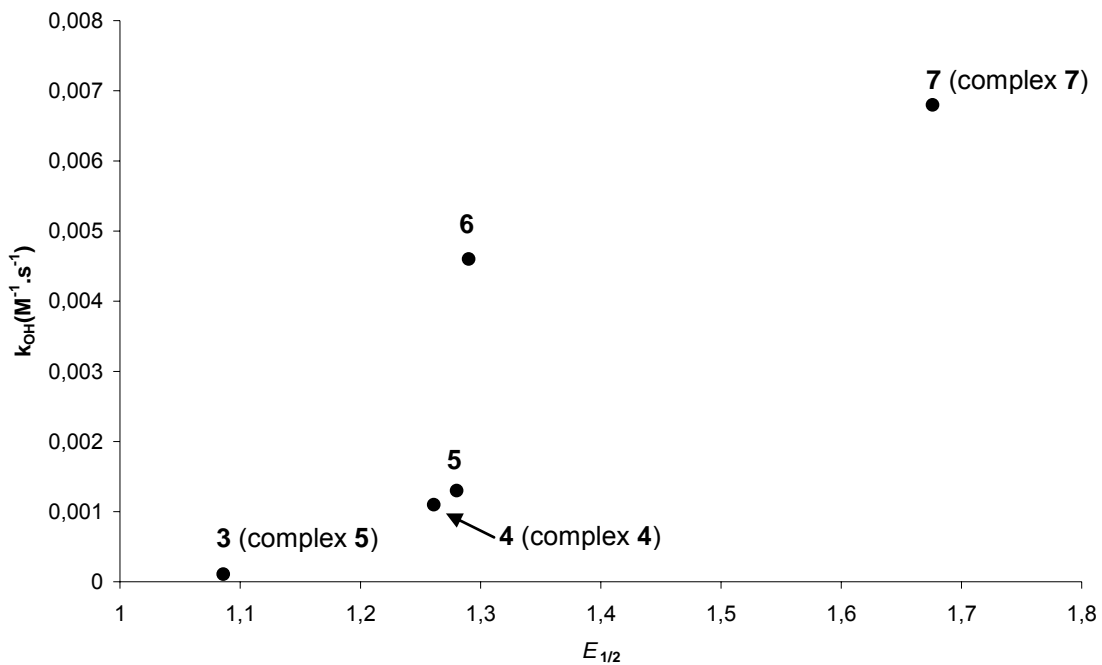
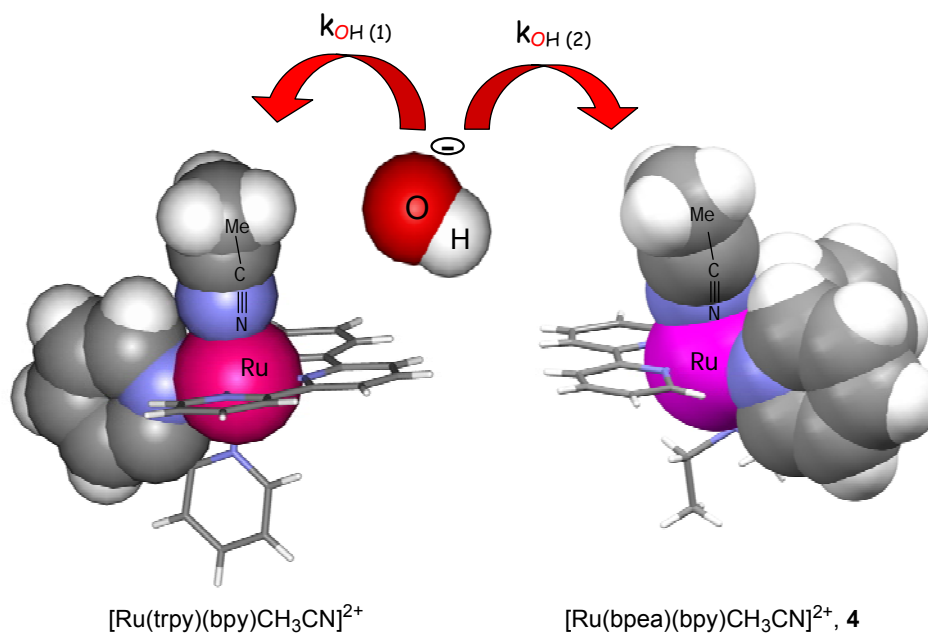
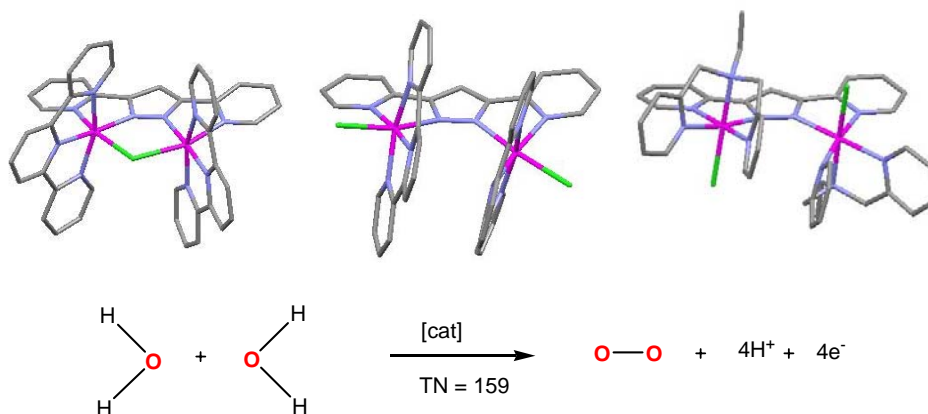


Figura S-10 Visió esquemàtica del complex 4 i del complex $[Ru(trpy)(bpy)CH_3CN]^{2+}$.



Capítol VI

Síntesi i caracterització de nous dímers de Ru amb el lligand dinucleant Hbpp. Aplicacions en la catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular



En aquest capítol s'ha sintetitzat i caracteritzat completament una nova família de complexos de Ru contenint el lligand dinucleant Hbpp i els lligands N-tridentats trpy, trpy' i bpea. L'estudi i la posterior comparació de les propietats catalítiques d'aquesta nova família de complexos amb les propietats del complex $in, in-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, ha permès determinar que la orientació propera dels dos lligands H_2O , és un factor clau en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies.

TAULA DE CONTINGUTS

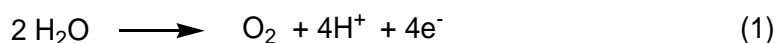
VI.1. Introducció general.....	171
VI.1.1. Catalitzadors de Ru aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.....	172
VI.1.1.1. Propietats generals.....	172
VI.1.1.2. Complexos dimèrics μ -oxo.....	173
VI.1.1.3. Complexos dimèrics contenint altres lligands pont.....	174
VI.1.1.4. Estudis mecanístics.....	175
VI.2. Objectius.....	178
VI.3. Resultats i discussió.....	179
VI.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	179
VI.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	188
VI.3.2.1. Espectroscòpia ^1H -RMN.....	188
VI.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.....	193
VI.3.3. Química redox.....	195
VI.3.3.1. Estudi electroquímic dels clorocomplexos 3a , 3a' , 3c' i 7 , i del complex 5c'	195
VI.3.3.2. Estudi electroquímic de l'aquocomplex 8 : valoració espectrofotomètrica redox a pH 1 i 2.....	197
VI.3.4. Activitat catalítica.....	199
VI.4. Conclusions.....	204
VI.5. Secció experimental.....	206
VI.5.1. Instrumentació i mesures.....	206
VI.5.2. Materials.....	206
VI.5.3. Preparacions.....	207
VI.5.3.1. Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, <i>trpy'</i>	207
VI.5.3.2. $[\text{RuCl}_3(\text{trpy})]$, 1'	208
VI.5.3.3. <i>out, out</i> - $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2]\text{PF}_6$, 3a	208
VI.5.3.4. $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_3$, 4a i 4b	208
VI.5.3.5. <i>out</i> - $[\text{RuCl}(\text{Hbpp})(\text{trpy})]\text{PF}_6$, 2'	209
VI.5.3.6. <i>out, out</i> - $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2]\text{PF}_6$, 3a'	209

VI.5.3.7. $[Ru_2(bpp)(trpy')_2(H_2O)_2](PF_6)_3$, 4a' i 4b'	210
VI.5.3.8. $[Ru_2(\mu-Cl)(bpp)(trpy')_2](PF_6)_2$, 3c'	210
VI.5.3.9. $[Ru_2(\mu-OAc)(bpp)(trpy')_2](PF_6)_2$, 5c'	211
VI.5.3.10. <i>up,down</i> - $[Ru_2Cl_2(bpp)(bpea)_2]PF_6$, 7	212
VI.5.3.11. <i>up,down</i> - $[Ru_2(bpp)(bpea)_2(H_2O)_2]PF_6$, 8	212
VI.5.4. Procediment per a la determinació d'oxigen amb un GC.....	213
VI.5.5. Procediment per a la determinació d'oxigen amb un sensor d'oxigen.....	213
VI.6. Material suplementari.....	215

CAPÍTOL VI. Síntesi i caracterització de nous dímers de Ru amb el lligand dinucleant Hbpp. Aplicacions en la catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular

VI.1. Introducció general

Com s'ha descrit al capítol I (*apartat 1.6*), la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular, segons es descriu a l'equació (1), té lloc en el fotosistema II (PSII) de les plantes verdes, i més concretament a nivell d'un complex polinuclear que conté un àtom de Ca i 4 àtoms de Mn en la seva estructura (Ca-Mn₄).



Aquesta reacció és molt complexa des d'un punt de vista mecanístic ja que involucra la transferència de 4H⁺ i 4e⁻ i la formació d'un l'enllaç O-O, a més de presentar un potencial termodinàmic molt elevat, E⁰ = 1.23 V (vs SCE) a un pH = 0.¹ Malgrat tot, la modelació d'aquesta reacció és molt important de cara a obtenir una font d'energia renovable i neta. Donada la importància d'aquesta reacció, actualment s'estan realitzant nombrosos estudis de l'estructura i dels mecanismes d'oxidació d'aigua a oxigen molecular que operen en aquest complex polinuclear,² uns estudis que han permès determinar l'estructura que presenta el centre actiu del PSII, a més de proporcionar informació útil de cara al disseny de nous catalitzadors.

Tot i que el complex responsable de la catàlisi d'oxidació de l'aigua en el PSII està format per 4 àtoms de Mn, a la literatura es descriuen pocs complexos de Mn capaços de catalitzar aquesta reacció.³ Així, la major part de les espècies capaces de catalitzar aquesta reacció, corresponen a complexos de Ru. Tot seguit es descriuen les propietats generals d'aquests complexos, a més de fer un breu repàs de la bibliografia existent en aquest sentit.

¹ Binstead, R. A.; Chronister, C. W.; Ni, J.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8464.

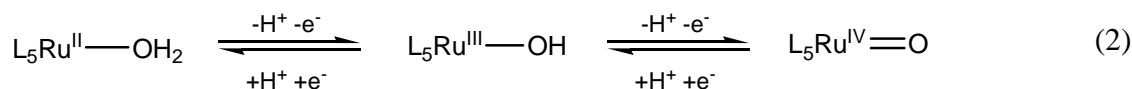
² a) Rutherford, A. W.; Boussac, A. *Science*. **2004**, 303, 1782. b) Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S. *Science*. **2004**, 303, 1831. c) Haumann, M.; Liebisch, P.; Müller, C.; Barra, M.; Gräbner, M.; Dau, H.; *Science*. **2005**, 310, 1019. d) McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4455. e) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K. *Science*. **2006**, 314, 821.

³ Naruta, Y.; Sasayama, M.-a.; Sasaki, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1839. b) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Science*. **1999**, 283, 1524. c) Shimazaki, Y.; Nagano, T.; Takesue, H.; Ye, B.-H.; Tani, T.; Naruta, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 98. d) Poulsen, A. K.; Rompel, A.; McKenzie, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6916. e) Gao, Y.; Liu, Jianhui.; Wang, M.; Na, Y.; Åkermark, B.; Sun, L. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1987.

VI.1.1 Catalitzadors de Ru aplicats en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.

VI.1.1.1 Propietats generals

La major part dels catalitzadors de Ru que participen en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular es basen en el sistema $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ descobert pel grup del professor Thomas J. Meyer.⁴ Tal i com es mostra a l'equació (2), aquest sistema es caracteritza per la capacitat de perdre protons i electrons, assolint-se així estats d'oxidació elevats.⁵



d'on L = lligand polipiridílic

Degut al fort caràcter σ - i π - donor del grup oxo, aquest grup estabilitza els estats d'oxidació elevats i els fa accessibles a potencials relativament baixos. Aquest fet confereix a aquests complexos unes característiques específiques que fan molt favorable el seu ús en la realització de processos d'oxidació de diversos substrats.⁶ Un altre avantatge addicional d'aquests complexos és el caràcter robust que presenta la primera esfera de coordinació, que es manté intacta en els diferents estats d'oxidació. Aquest fet és especialment rellevant en catàlisi, ja que fa possible la fàcil interconversió entre les espècies de Ru(II) i Ru(IV) sense que això impliqui un canvi estructural dramàtic.

Segons l'equació (2), doncs, els sistemes catalítics contenint dos grups $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ poden perdre 4H^+ i 4e^- , que és exactament el que es necessita per dur a terme la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. Per aquest motiu, doncs, la major part dels catalitzadors de ruteni que es descriuen a la literatura, i que són capaços de catalitzar la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, corresponen a complexos dimèrics de ruteni. En general, aquests complexos es poden englobar en dos grups: els que contenen els grup μ -oxo com a nexa d'unió entre els dos centres metàl·lics de ruteni (Ru-O-Ru), i els que contenen altres lligands pont com per exemple el lligand Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazola).

⁴ Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8140.

⁵ a) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 221, 125. b) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150. c) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 251, 215.

⁶ a) Bryant, J. R.; Matsuo, T.; Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1587. b) Sala, X.; Poater, A.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Solans, X.; Parella, T.; Santos, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 612. c) Yip, W. P.; Yu, W. Y.; Zhu, N.; Che, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14239. d) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5306.

VI.1.1.2 Complexos dimèrics μ -oxo

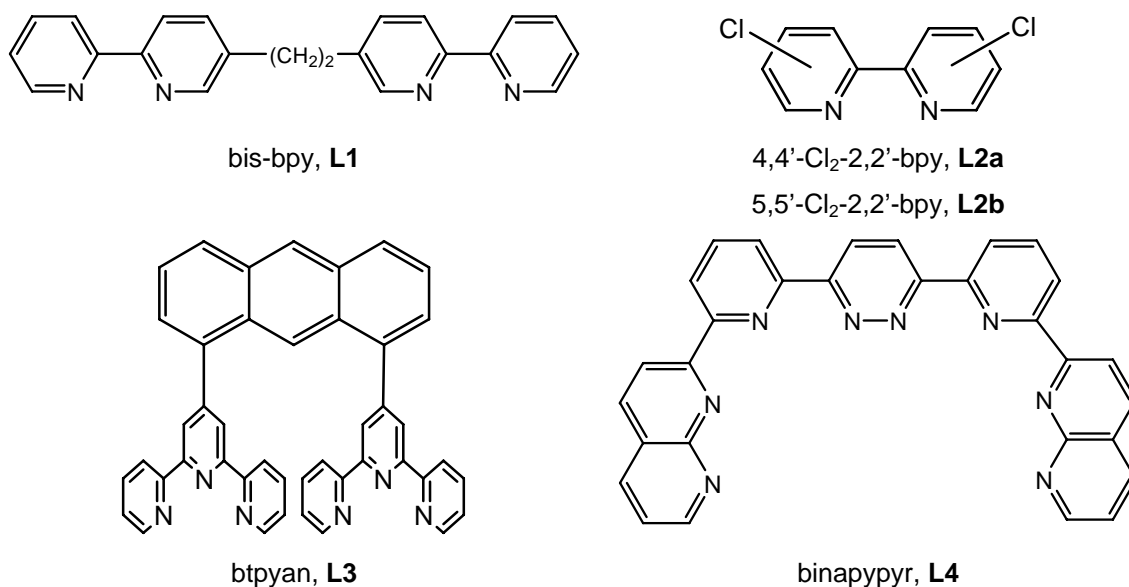
Dins d'aquest grup, un dels primers exemples que es descriu a la literatura correspon al complex dimèric de fórmula general $\text{cis,cis-}[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$, conegut també com a "blue dimer" ($\lambda_{\text{màx}} = 637 \text{ nm}$; $\epsilon = 21100$ a $\text{pH} = 1$).⁷ Aquest complex, en presència d'un oxidant químic com el nitrat de Ce(IV), és capaç de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular, realitzant un total de 13.2 cicles catalítics. Aquests resultats catalítics tan poc destacables es poden explicar a partir de la coordinació dels anions presents en el medi de la reacció, que provoquen una desactivació de les espècies catalíticament actives que intervenen en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.

A la bibliografia també es descriuen d'altres anàlegs estructurals del "blue dimer" contenint lligands bpy modificats, com per exemple el lligand bis-bpy, **L1**, unit per un grup alquil o bé els lligands 4,4'-dicloro-bpy, **L2a**, i 5,5'-dicloro-bpy, **L2b**,⁸ uns complexos que no milloren els resultats catalítics del "blue dimer" ja que també es desactiven a causa de la coordinació dels anions (veure Gràfic VI-1 per l'esquema dels lligands utilitzats). En aquest mateix grup resulta important destacar el complex de fórmula general $[(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{trpy})_2]^{4+}$, una espècie que tot i que presenta dos lligands H_2O per cada centre metàl·lic de ruteni, tan sols és capaç de realitzar 0.97 cicles catalítics.⁹ Una explicació per aquesta baixa activitat catalítica és la descomposició que pateix l'espècie dimèrica al llarg del procés d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, que genera el complex monomèric $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{trpy})(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

⁷ a) Gestern, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 104, 4029. b) Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, W. R.; Geselowitz, D. A.; Gestern, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3855.

⁸ a) Petach, H. H.; Elliot, M. J. *Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 2217. b) Lai, Y. K.; Wong, K. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 380, 193.

⁹ Lebeau, E. L.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6476.



Gràfic VI-1 Esquema dels lligands.

VI.1.1.3 Complexos dimèrics contenint altres lligands pont

Més recentment, però, ha augmentat l'interès en sintetitzar nous complexos dimèrics contenint lligands pont més rígids i resistent que els lligands μ -oxo. La utilització d'aquests lligands elimina la possibilitat del trencament de l'enllaç μ -oxo provocat per la reducció d'aquestes espècies dimèriques, a més de retenir els dos grups Ru-OH₂ a una distància i orientació òptimes, que afavoreixen un acoblament intramolecular O-O (veure Esquema VI-1A).

Un dels primers exemples que apareixen a la literatura corresponen al complex de fórmula general [(bpy)₂(H₂O)Ru(μ -btpyan)Ru(H₂O)(bpy)₂]⁴⁺, contenint el lligand μ -btpyan, **L3** (Gràfic VI-1).¹⁰ Aquest complex és capaç de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular, assolint fins a un total de 21 cicles catalítics, uns resultats que milloren els sistemes descrits a l'apartat anterior. Malgrat tot, l'elevat valor de potencial a aplicar (1.70 V vs Ag/AgCl) per tal d'observar generació d'oxigen, fa que aquest complex resulti poc interessant de cara a possibles aplicacions catalítiques. Més interessant resulta el complex dimèric de fórmula general *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺, sintetitzat pel nostre grup de recerca,¹¹ una espècie que en presència d'un oxidant químic com el nitrat de Ce(IV), és capaç de realitzar fins a un total de 157 cicles catalítics. El valor excepcionalment elevat de cicles catalítics pot ser degut a diverses raons: a) a la disposició favorable dels grups Ru=O, que tal i com s'ha comentat afavoreix un acoblament intramolecular O-O, b) a l'absència del grup μ -oxo, que evita la descomposició d'aquestes espècies i c) al fet de que la coordinació d'anions en els centres metàl·lics de ruteni, tingui lloc amb menor mesura, donada la càrrega inferior que presenta aquesta espècie dimèrica (3+)

¹⁰ a) Wada, T.; Tsuge, K.; Tanaka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1479. b) Wada, T.; Tsuge, K.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 329.

¹¹ Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798.

respecte als anàlegs estructurals del “blue dimer” (4+). Seguint aquesta estratègia, el grup del professor Thummel ha publicat una nova família de complexos dimèrics de ruteni amb el lligand hexadentat binapypyr, **L4** (Gràfic VI-1), uns complexos que assoleixen un total de 538 cicles catalítics, uns resultats que converteixen aquests espècies dimèriques amb els millors catalitzadors homogenis publicats fins al moment.¹²

Després d'avaluar la bibliografia existent per als complexos de Ru capaços de catalitzar la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, i donat que aquest capítol se centra amb la síntesi de nous catalitzadors dimèrics de Ru contenint el lligand Hbpp, resulta interessant fer un breu repàs als estudis mecanístics que s'han portat a terme amb aquest tipus de catalitzadors. Aquests estudis poden aportar informació sobre els diferents mecanismes que operen en aquestes reaccions, una informació de gran utilitat alhora de dissenyar noves espècies catalíticament actives.

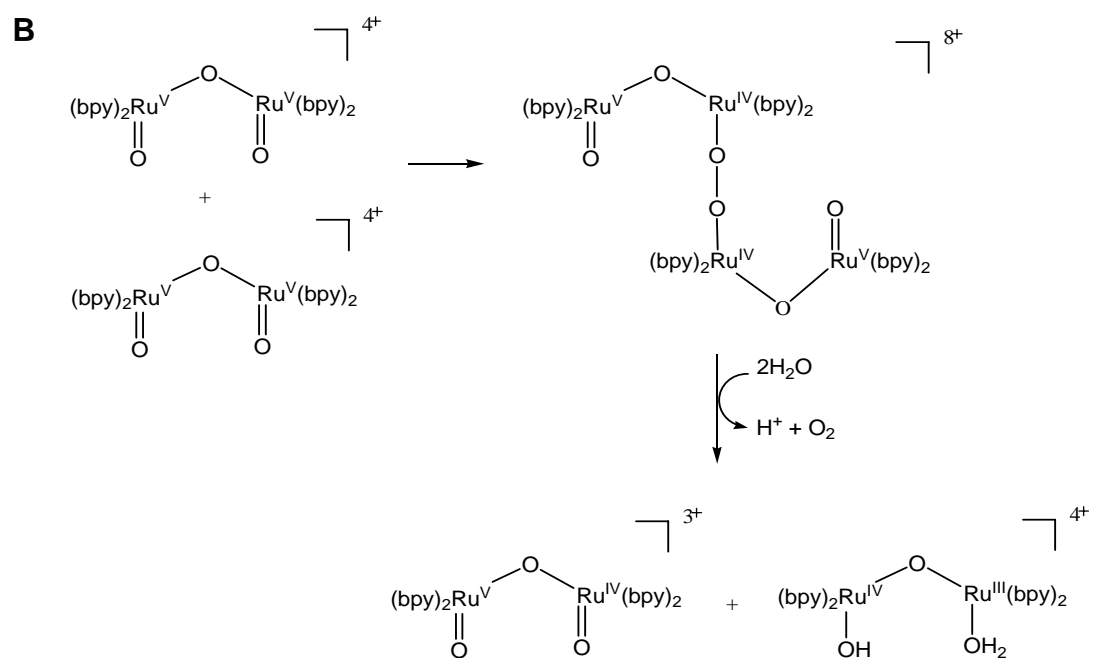
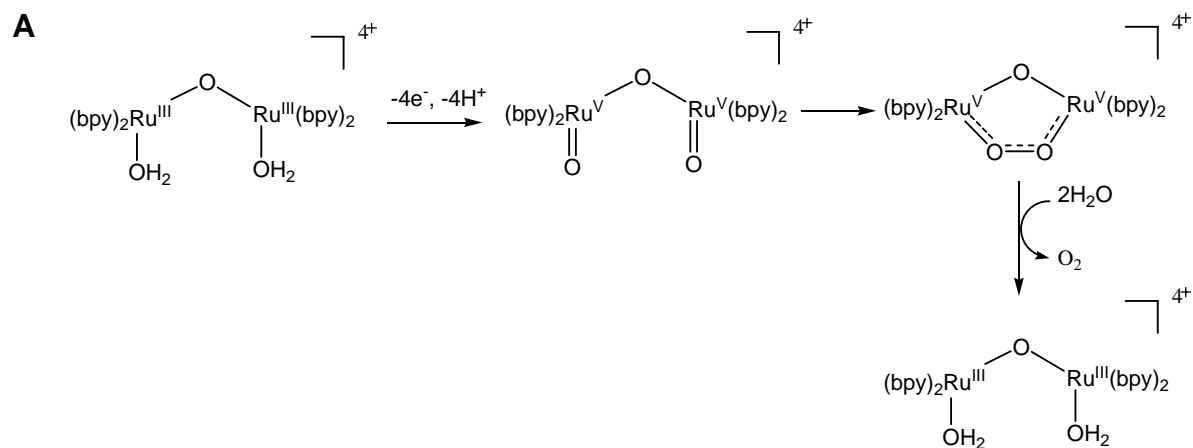
VI.1.1.4 Estudis mecanístics

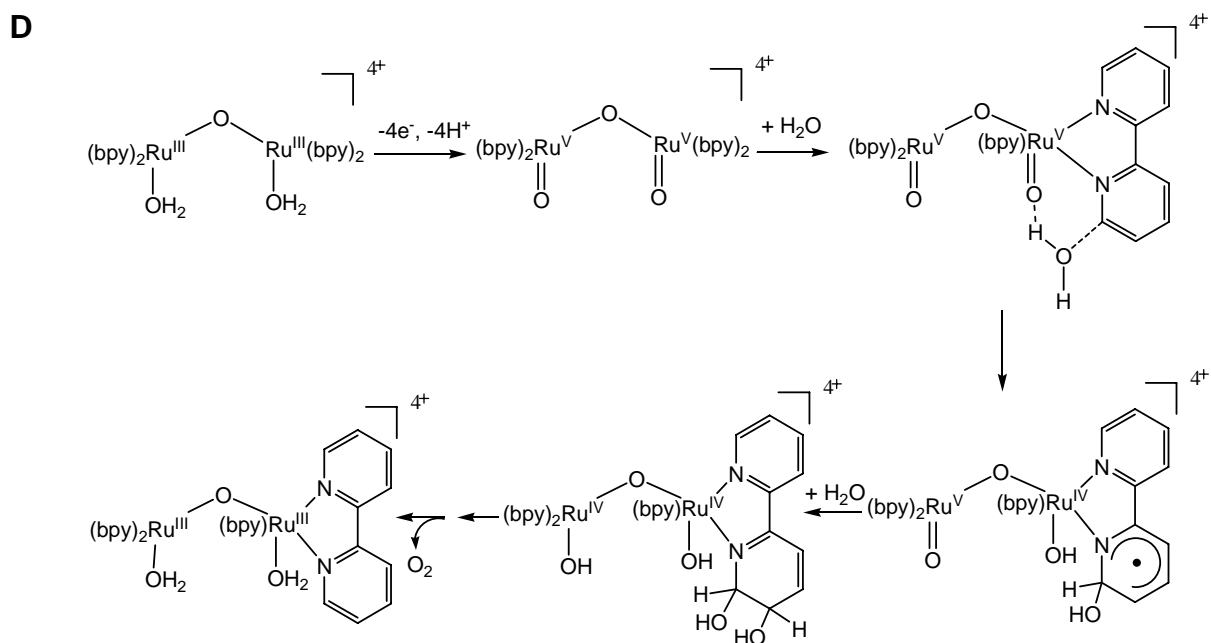
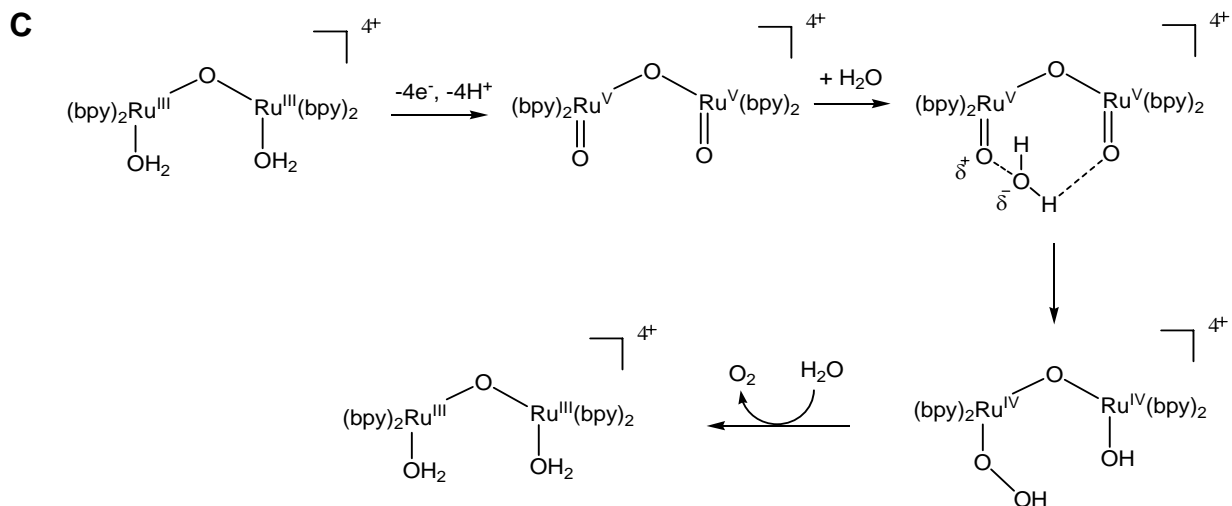
La major part dels estudis mecanístics presents a la literatura han estat realitzats amb el complex “blue dimer”, i utilitzant aigua marcada isotòpicament ($^{18}\text{OH}_2$).¹³ La generació d'oxigen per part d'aquest complex, així com també per la resta d'espècies dimèriques descrites al llarg de la introducció, pot tenir lloc seguint diferents mecanismes de reacció. Aquests mecanismes poden ser: a) intramoleculars, que impliquen una interacció entre dos grups $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ propers tal i com es mostra a l'Esquema VI-1A i b) bimoleculars, que impliquen una interacció entre dos grups $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ de dos molècules de complex diferents (Esquema VI-1B),⁴ o bé una interacció entre una espècie dimèrica i una molècula d'aigua del medi de la reacció (Esquema VI-1C). Cal destacar que també existeix la possibilitat que els lligands polipiridílics participin en aquest procés d'oxidació (Esquema VI-1D), un camí de reacció que ha estat intensament estudiat pel grup del professor Hurst.¹⁴ Els estudis mecanístics realitzats amb el complex “blue dimer”, però, mostren que la contribució del mecanisme que implica una interacció intramolecular entre els dos grups $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ és poc important comparada amb la contribució del mecanisme que implica la interacció bimolecular entre el complex i l'aigua present en el medi de la reacció. Aquest fet és força lògic ja que, tal i com ja s'ha comentat anteriorment, la interacció intramolecular tan sols és possible quan els grups $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ es troben a una distància i orientació òptimes, una condició que en aquest complex no es dona a causa de la rotació de l'enllaç Ru-O-Ru que provoca un allunyament d'aquest dos grups.

¹² Zong, R.; Thummel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12802. b) Zong, R.; Wang, D.; Hammit, R.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 167.

¹³ Geselowitz, D.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3894. b) Chronister, C. W.; Binstead, R. A.; Ni, J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3814. c) Binstead, R. A.; Chronister, C. W.; Ni, J.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8464. d) Hurst, J. K.; Zhou, J.; Lei, Y. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1010. e) Lei, Y.; Hurst, J. K. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4460. f) Lei, Y.; Hurst, J. K. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 226, 179. g) Yamada, H.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5303. h) Yamada, H.; Koike, T.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12775.

¹⁴ Yamada, H.; Siems, W. F.; Koike, T.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9786.





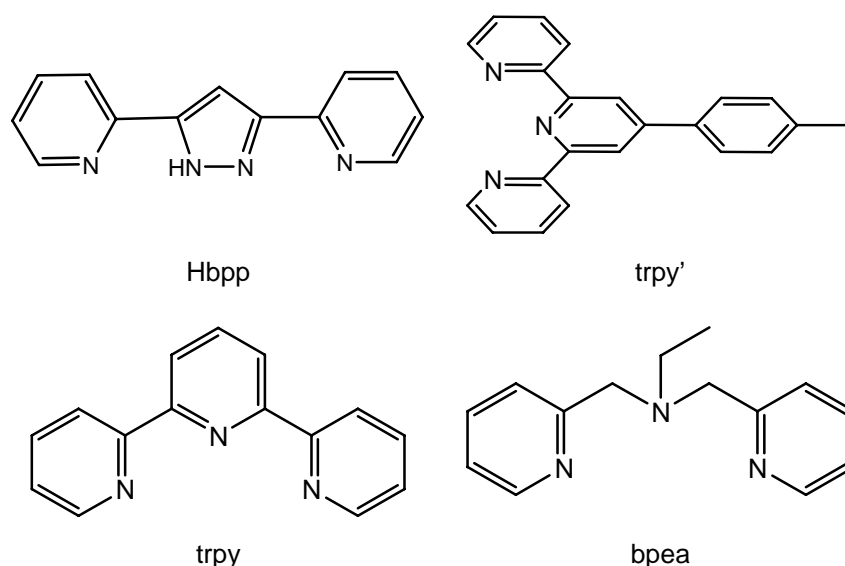
Esquema VI-1 Mecanismes de reacció per a la formació d'oxigen molecular.

VI.2. Objectius

Un dels complexos de ruteni que mostra una major capacitat catalítica enfront la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular correspon al complex de fórmula general *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺, sintetitzat pel nostre grup de recerca. Com ja s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, l'elevada activitat catalítica d'aquest complex és deguda principalment al lligand pont bpp⁻, un lligand força més resistent al trencament que el lligand μ-oxo, i també a l'orientació dels grups Ru^{IV}=O, una orientació que facilita l'acoblament intramolecular entre aquests grups.

Tenint en compte aquests precedents, doncs, al llarg d'aquest capítol ens hem plantejat la síntesi i la caracterització d'una nova família de complexos dinuclears de ruteni contenint el lligand dinucleant Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazola) i els lligands N-tridentats, trpy (2,2':6',2''-terpiridina), trpy' (4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina) i bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) (Gràfic VI-2), uns complexos en els quals s'espera que la orientació relativa dels dos lligands aquo sigui diferent a la orientació que presenten en el complex *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺.

L'estudi de les propietats catalítiques d'aquests nous complexos i la posterior comparació amb les del complex *in, in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺, permetrà avaluar quina és la contribució dels mecanismes intramoleculars i bimoleculars en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies, a més d'estudiar l'efecte que provoca la coordinació de dos nous lligands N-tridentats (bpea i trpy'), sobre l'activitat catalítica d'aquests complexos.



Gràfic VI-2 Lligands utilitzats

VI.3 Resultats i discussió

VI.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid

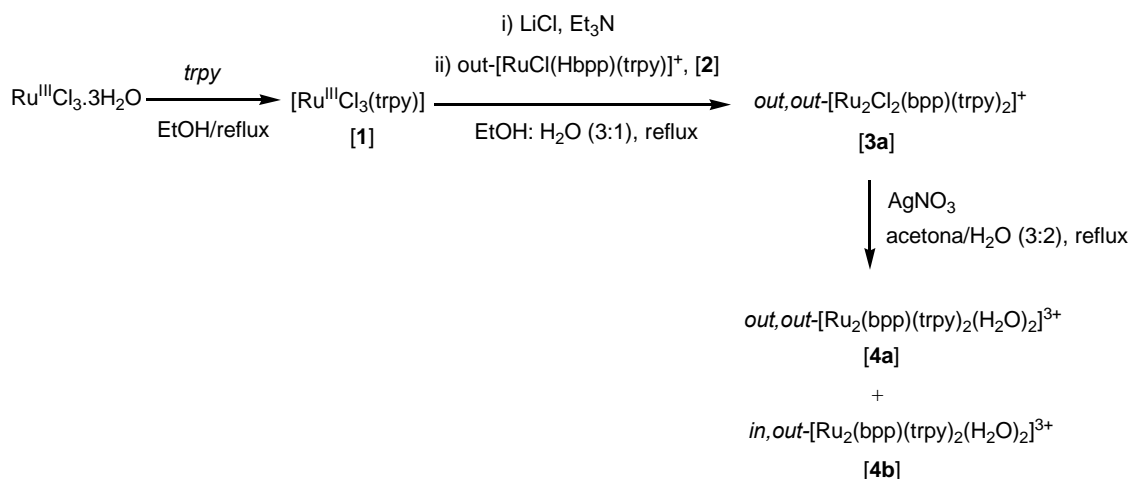
A l'Esquema VI-2 es resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per a la preparació del complex $out, out-[Ru_2^{II}(Cl)_2(bpp)(trpy)_2]^+$, **3a**, i dels aquocomplexos $out, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4a**, i $in, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4b**. L'estratègia sintètica que s'ha seguit per a la preparació dels anàlegs estructurals contenint el lligand trpy modificat 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina (trpy'), es resumeix a l'Esquema VI-3, mentre que la preparació dels complexos dimèrics contenint el lligand tridentat N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina (bpea), es resumeix a l'Esquema VI-4. Cal destacar que la numeració dels diferents compostos determina la isomeria mitjançant les lletres a, b i c, referint-se a: (a), *out, out*; (b), *in, out* i (c) *in, in* o bé lligand pont (veure més endavant la descripció estructural dels diferents isòmers), i la notació (') fa referència als compostos contenint el lligand trpy modificat (trpy').

El complex $[Ru^{III}Cl_3(trpy)]$, **1**, s'ha preparat utilitzant $Ru^{III}Cl_3 \cdot 3H_2O$ com a material de partida, tal i com es descriu a la literatura.¹⁵ La reacció d'un equivalent del complex **1**, amb un equivalent del complex $out-[RuCl(Hbpp)(trpy)]^+$, **2**,¹⁶ en absència de llum, genera l'isòmer $out, out-[Ru_2^{II}Cl_2(bpp)(trpy)_2]^+$, **3a**, amb un rendiment del (58.63%). La posterior reacció d'aquest complex amb un excés de $AgNO_3$, en medi acetona/ H_2O en relació (3:2) i en absència de llum, condueix a la formació d'una mescla d'isòmers aquo de fórmula general $out, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4a**, i $in, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4b**, amb una relació molar de (1:4), respectivament, i amb rendiment del (64.38%). Cal destacar que la separació d'aquests isòmers per tècniques cromatogràfiques no ha estat possible ja que aquests complexos són extremadament fotosensibles.

Per aquest motiu, doncs, es va intentar veure si la introducció d'un lligand més voluminós que el lligand trpy, com per exemple el lligand trpy modificat (trpy'), conduïa a la formació preferent de l'isòmer $in, out-[Ru_2^{II}Cl_2(bpp)(trpy')_2]^+$, desfavorint l'isòmer $out, out-[Ru_2^{II}Cl_2(bpp)(trpy')_2]^+$, **3a'**, a causa de l'impediment estèric. Malgrat tot, aquesta idea no va resultar ser efectiva ja que el lligand dinucleant Hbpp pot patir una forta distorsió que permet la coordinació propera dels dos lligands trpy modificats (trpy'), i per tant, el seguiment del procediment sintètic amb aquest lligand, també condueix a la formació de l'isòmer $out, out-[Ru_2^{II}Cl_2(bpp)(trpy')_2]^+$, **3a'**. La posterior reacció d'aquest complex amb un excés de $AgNO_3$, en medi acetona/ H_2O en relació (3:2) i en absència de llum, també condueix a la formació de la mescla d'isòmers aquo $out, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy')_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4a'**, i $in, out-[Ru_2^{II}(bpp)(trpy')_2(H_2O)_2]^{3+}$, **4b'**.

¹⁵ Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404.

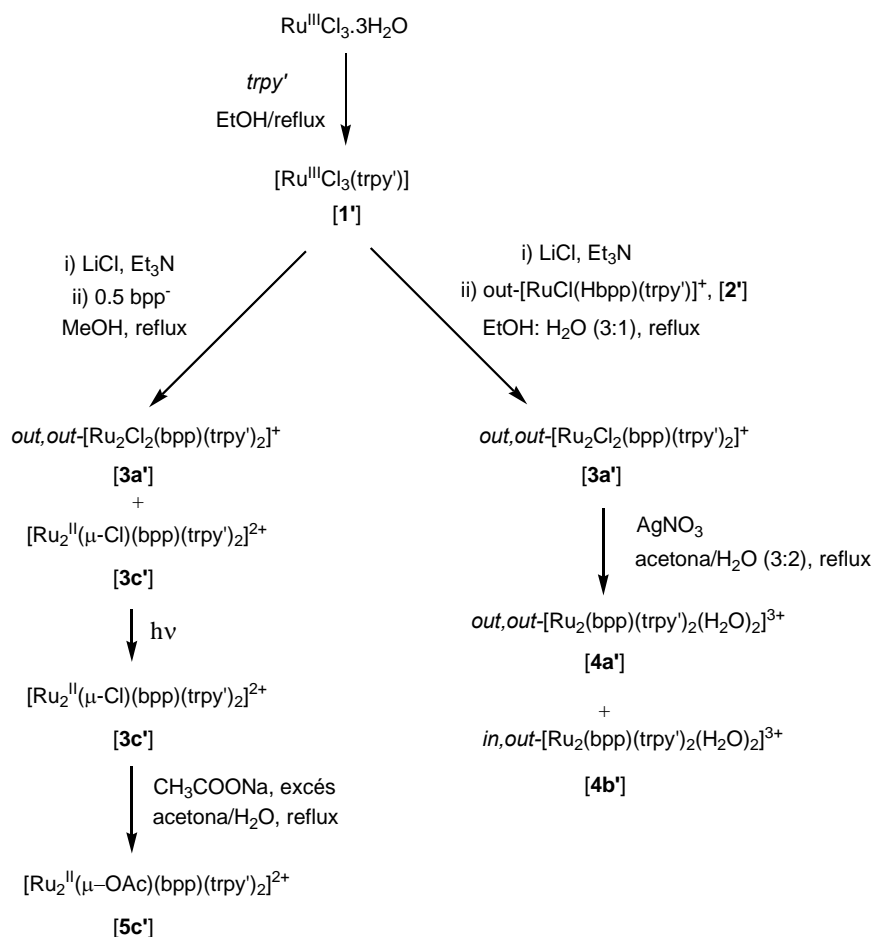
¹⁶ Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8385.



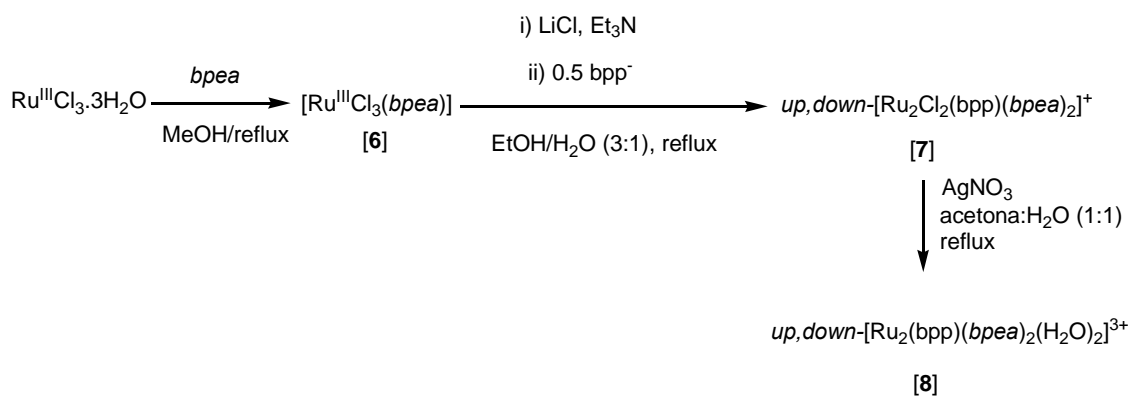
Esquema VI-2

Amb aquest lligand també s'han preparat els complexos de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy}')_2]^{2+}$, **3c'**, i $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{trpy}')_2]^{2+}$, **5c'**. La síntesi d'aquests complexos té lloc a partir de la reacció d'un equivalent del complex $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{trpy}')]^+$, **1'**, amb mig equivalent del lligand desprotonat 3,5-bis(2-piridil)pirazolot (*bpp*⁻), sota condicions reductores (Et_3N) i amb presència d'un excés de LiCl. Cal destacar que aquesta reacció genera una mescla de dos productes corresponents als complexos $out, out\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{trpy}')_2]^+$, **3a'**, i $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy}')_2]^{2+}$, **3c'**, i que la posterior irradiació amb llum visible d'aquesta mescla condueix a una transformació total del complex monocarregat **3a'** al complex **3c'**. Després d'una etapa de purificació per cromatografia flash en alumina neutra, s'obté el complex **3c'** amb un rendiment moderat (34.22%). La posterior reacció d'aquest complex amb un excés d'acetat de sodi en medi acetona/ H_2O condueix a la formació del complex **5c'** amb un bon rendiment (77%).

Finalment, la reacció d'1 equivalent del complex $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{bpea})]$, **6**, amb mig equivalent del lligand desprotonat 3,5-bis(2-piridil)pirazola (*bpp*⁻), sota condicions reductores (Et_3N) i amb presència d'un excés de LiCl, genera el complex monocarregat $up, down\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{bpea})_2]^+$, **7**. Com en el cas anterior, la posterior etapa de purificació per cromatografia flash en alumina neutra, permet obtenir el producte desitjat amb un rendiment del (47.61%). La posterior reacció d'aquest complex amb un excés de AgNO_3 , en 20 mL d'una mescla acetona: H_2O en relació (1:1), permet substituir els dos lligands Cl⁻ per lligands H_2O , generant així l'aquocomplex $up, down\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{bpea})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, **8**, amb un rendiment del (57.49%).



Esquema VI-3



Esquema VI-4

Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtingut cristalls adequats per realitzar la difracció de raig X de monocristall per als complexos **3a**, **4b**, **2'**, **3a'**, **4b'**, **5c'** i **7**. Els diagrames d'ORTEP dels complexos **3a**, **4b**, **3a'**, **4b'** i **7**, juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms, es mostren a la Figura VI-2. Els diagrames d'ORTEP dels complexos **2'** i **5c'** es mostren a la Figura S-1 del material suplementari. Les corresponents dades cristal·logràfiques així com els

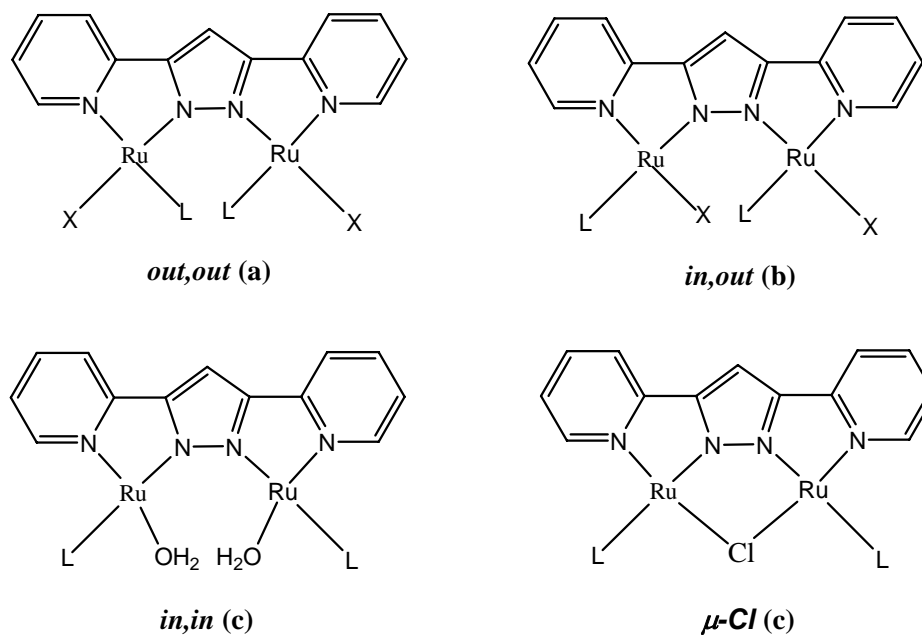
angles i distàncies d'enllaç més significatius es presenten a la Taula VI-1 i Taula VI-2, respectivament. Amb la finalitat de realitzar una comparació, a la Taula VI-2 també s'inclouen les distàncies i els angles d'enllaç per al complex de forma general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c**, un complex que ha estat prèviament sintetitzat pel nostre grup de recerca.¹¹

En totes les estructures, el centre metàl·lic de Ru presenta un entorn de coordinació octaèdric distorsionat. Les distàncies d'enllaç Ru-N dels complexos dimèrics **3a**, **3a'**, **4b** i **4b'** són similars a les obtingudes per altres complexos de Ru(II) contenint el mateix tipus de lligands,^{17,11} excepte algunes petites diferències que tenen a veure amb la diferent isomeria que poden presentar aquestes espècies. Així doncs, tenint en compte que aquests complexos contenen els lligands N-tridentats trpy i trpy', uns lligands que únicament poden adoptar una coordinació meridional entorn el centre metàl·lic de Ru, per aquest conjunt de complexos tan sols existeixen tres isòmers, que apareixen esquematitzats al Gràfic VI-3. Tal i com es mostra en aquest gràfic, les notacions *out,out*, *in,out* i *in,in* o bé lligand pont (μ), fan referència a la posició que ocupen els lligands monodentats en la pròpia estructura del complex. Així, quan els dos lligands monodentats estan orientats cap a l'exterior, el complex s'anomena *out,out*, quan un d'aquests lligands es dirigeix cap a l'interior, el complex s'anomena *in,out* i quan els dos lligands s'orienten cap a l'interior, el complex s'anomena *in,in*. Un cas especial correspon a l'isòmer *in,in* del clorocomplex, en què enlloc d'existir dos lligands Cl⁻ dirigits cap a l'interior, es forma un complex amb un únic lligand Cl⁻ actuant de pont entre els dos centres metàl·lics de Ru.

Des d'un punt de vista sintètic, doncs, s'han obtingut els tres isòmers del complex de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, **4a-c**, així com també els anàlegs estructurals contenint el lligand trpy', **4a'-c'**, mentre que quan el lligand és el Cl⁻, s'han obtingut els isòmers *out,out*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^+$, **3a**, i *out,out*-**3a'**, a més dels complexos que presenten els lligands pont Cl de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c** i $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy}')_2]^{2+}$, **3c'** (veure referència 11 per a la descripció de l'isòmer *in,in*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, **4c**, i del complex $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c**). El complex **7**, en canvi, pot presentar molts més isòmers estructurals ja que tal i com es descriu a la literatura,¹⁸ el lligand tridentat bpea pot adoptar una coordinació meridional o facial entorn el centre metàl·lic de ruteni. De totes maneres, des d'un punt de vista sintètic tan sols s'aïlla el clorocomplex de fórmula general *up,down*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{bpea})_2]^+$, **7**, i l'aquocomplex *up,down*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{bpea})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, **8**. La notació *up,down* també fa referència a la posició que ocupen els lligands monodentats Cl⁻ o H₂O, els quals es troben dirigits l'un cap amunt i l'altre cap avall. Una vegada vistos els diferents isòmers que poden presentar aquestes espècies dimèriques, es passen a analitzar amb més detall els seus paràmetres estructurals.

¹⁷ a) Sens, C.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Sullivan, B. P.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2040. b) Sens, C.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8385.

¹⁸ a) Mola, J.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Poater, A.; Duran, M.; Sola, M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10520. b) Mola, J.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Bozoglian, F.; Poater, A.; Sola, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Llobet, A. *Inorg. Chem.*, **2007**, ASAP Article

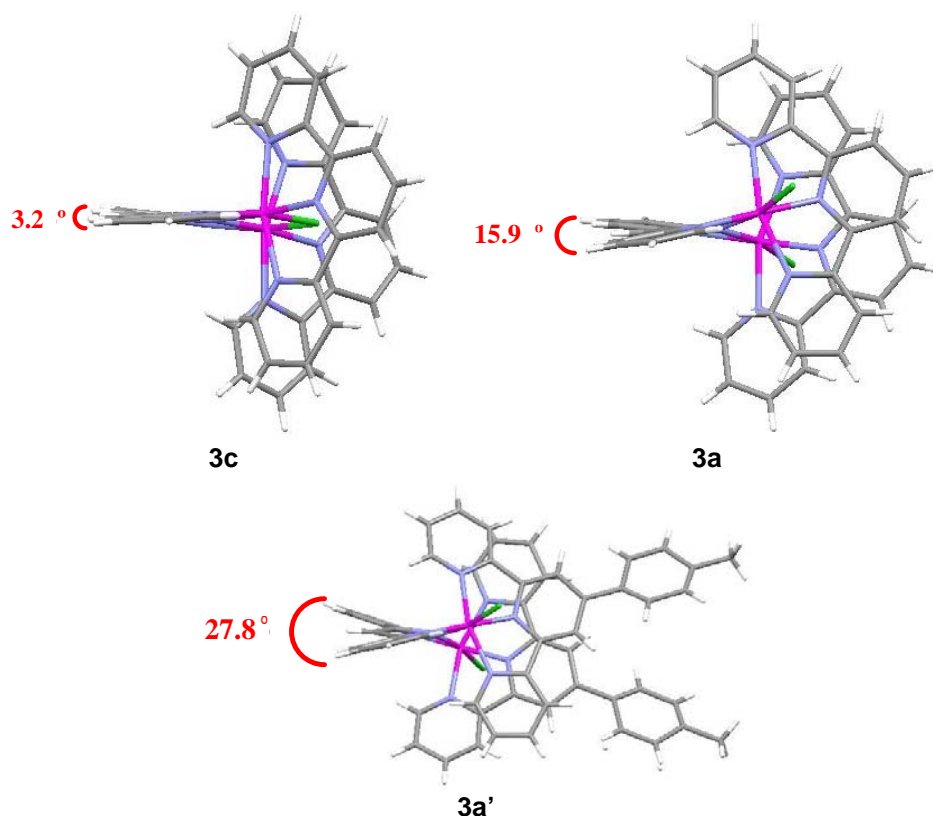


d'on X= H₂O i Cl⁻; L= trpy o bé trpy'

Gràfic VI-3 Representació esquemàtica dels isòmers: (a), *out,out*; (b), *in,out* i (c), *in,in*, i del complex amb el lligand pont Cl de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$.

En l'estructura cristal·lina dels isòmers *out,out-3a* i *out,out-3a'*, el lligand dinucleant bpp^- mostra una important distorsió que és deguda a l'impediment estèric provocat pels dos lligands trpy i trpy' , que en ambdós complexos se situen molt propers. Tal i com es mostra a la Figura VI-1, aquesta proximitat fa que els angles dièdrics existents entre els dos anells piridílics del lligand bpp^- augmentin de forma considerable, essent de 15.9° pel complex **3a** i de 27.8° pel complex **3a'**, uns valors força més elevats que el que presenta el complex de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c** (3.2°), prèviament descrit a la literatura.¹¹ Aquesta distorsió també provoca variacions en les distàncies de l'enllaç Ru(1)-N(2) (veure Figura VI-2 per l'esquema de numeració), que en els complexos **3a** i **3a'** són de 2.088 Å i 2.081 Å, respectivament, mentre que en el complex **3c** aquesta distància d'enllaç és més curta, de 1.999 Å. Els lligands trpy i trpy' també presenten un cert grau de torsió, que es posa de manifest en la magnitud de l'angle Ru(1)-N(6)-C(15) dels complexos **3a** (163.2°) i **3a'** (163.3°). En l'isòmer **3c**, aquest valor és de 174.8°, un angle força més proper al valor teòric de 180°, que indica que els dos lligands trpy en aquest complex estan poc distorsionats.

Figura VI-1 Estructures de RX dels complexos **3a**, **3a'** i **3c**, a on es mostra la distorsió que pateix el lligand dinucleant bpp^- .

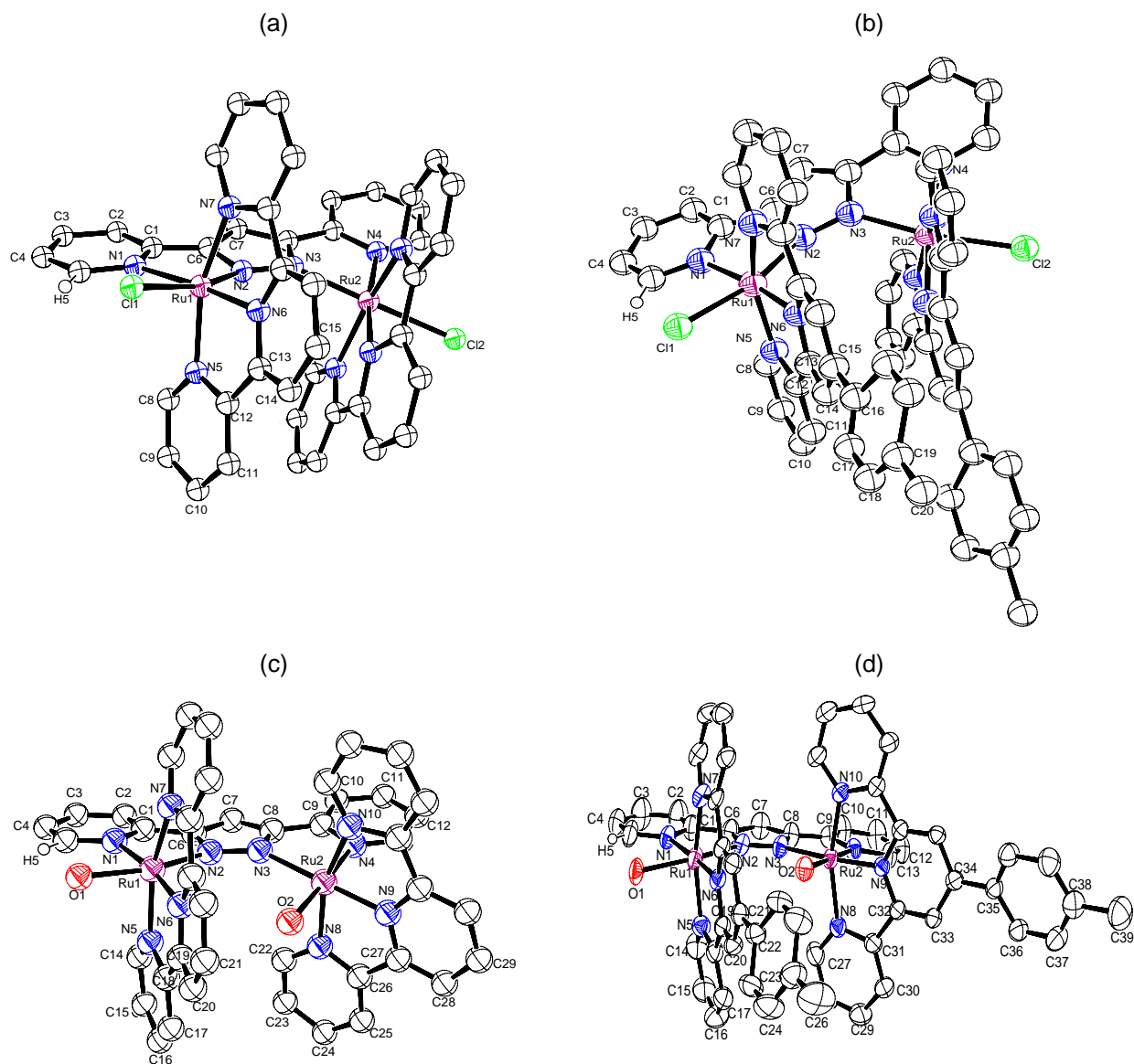


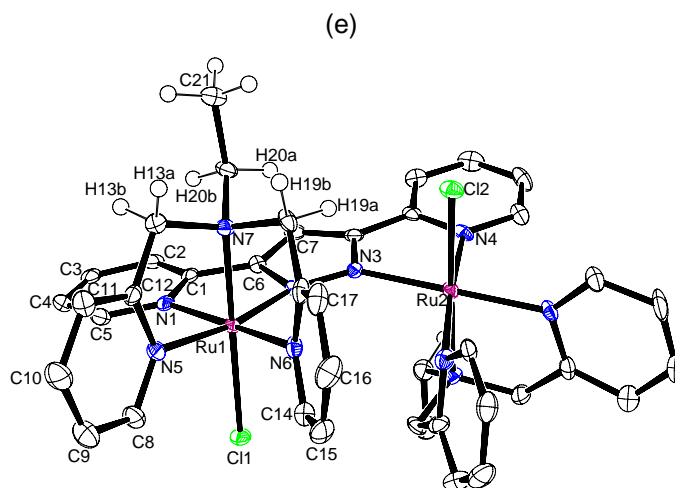
En les estructures dels aquocomplexos *in,out* **4b** i **4b'**, en canvi, no s'observa una interacció tan important entre els lligands trpy i trpy' ja que en aquests complexos ambdós lligands no es troben encarats l'un respecte l'altre. Aquest fet fa que els angles $\text{Ru}(1)\text{-N}(6)\text{-C}(21)$ i $\text{Ru}(2)\text{-N}(9)\text{-C}(29)$ presentin valors lleugerament superiors, de 169.2° i 179.5° per al complex **4b**, i de 170.8° i 174.8° per al complex **4b'**. A més, cal destacar que degut a l'asimetria que presenten aquests complexos, cada lligand tridentat presenta un grau de torsió diferent. Així, en ambdós complexos, els lligands trpy i trpy' que es troben encarats amb el lligand monodentat H_2O , presenten plegaments superiors, i per tant, angles més petits i allunyats del valor teòric de 180° (**4b**, 169.2° ; **4b'**, 170.8°). La distorsió que pateix el lligand dinucleant bpp^- en aquests complexos, mesurada per l'angle dièdric existent entre els dos anells pirídics que conté aquest mateix lligand, també és més petita, de 14.5° en el complex **4b** i de 3.7° en el complex **4b'**. Cal destacar que la petita disminució que s'observa en el complex **4b** (de 15.9° a 14.5°) és deguda a l'enllaç per pont d'hidrogen existent entre un àtom de carboni d'un dels anells de piridina del lligand bpp^- i un contraíon PF_6^- [$\text{C}14\text{-H}14\text{-F}3\text{A}$ (0.950 \AA , 2.337 \AA , 3.201 \AA , 150.8°)], una interacció que no es dona en el complex **4b'**.

En l'estructura del complex **7**, el lligand bpp^- també pateix una distorsió força important ja que en aquest complex, dos dels anells pirídics del lligand tridentat bpea estan força propers en l'espai. Aquesta proximitat també provoca que un dels anells pirídics d'aquest lligand presenti

un cert grau de torsió. Així, l'angle existent entre un dels àtoms d'un dels anells de piridina d'aquest lligand i el centre metàl·lic de ruteni, Ru(1)-N(6)-C(16), és de 155.5° , mentre que per l'anell que no pateix aquesta torsió, l'angle definit pels àtoms Ru(1)-N(5)-C(10) és clarament superior, de 169.4° .

Figura VI-2 Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50% de probabilitat) de l'estructura molecular dels complexos: (a) **3a**, (b) **3a'**, (c) **4b**, (d) **4b'** i (e) **7**.




 Taula VI-1 Dades cristal·logràfiques pels complexos **3a**, **3a'**, **4b**, **4b'** i **7**.

	3a	3a'	4b	4b'	7
Fór. empírica	C ₄₅ H ₃₉ Cl ₂ F ₆ N ₁₀ O ₂ PRu ₂	C ₅₇ H ₄₃ Cl ₂ F ₆ N ₁₀ PRu ₂	C ₅₉ H ₆₉ F ₁₈ N ₁₀ O ₇ P ₃ Ru ₂	C ₅₇ H ₄₅ F ₁₈ N ₁₀ O ₂ P ₃ Ru ₂	C ₄₁ H ₄₃ Cl ₂ F ₆ N ₁₀ PRu ₂
P. Molecular	1169.87	1286.02	1667.29	1539.08	1093.86
Sist. cristal·lí	tetragonal	monoclínic	monoclínic	monoclínic	triclínic
Grup espacial	P4(3)2(1)2	C2/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P-1
a [Å]	13.7385(7)	16.6266(18)	23.4720(14)	12.768(2)	12.193(2)
b [Å]	13.7385(7)	25.911(3)	12.5109(8)	47.474(8)	13.033(2)
c [Å]	26.168(3)	15.3355(17)	24.0786(14)	14.603(3)	16.319(3)
α [°]	90	90	90	90	113.015(3)
β [°]	90	112.462(2)	102.1000(10) ^o	114.235(2)	103.473(3)
γ [°]	90	90	90	90	99.218(3)
V [Å ³]	4939.1(6)	6105.5(12)	6913.7(7)	8071(2)	2227.7(6)
Unitats/cel·la	4	4	4	4	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.573	1.399	1.602	1.267	1.631
μ [mm ⁻¹]	0.823	0.670	0.612	0.514	0.902
θ _{max} [°]	39.58	28.27	39.71	28.30	28.39
Final R ₁	0.0436	0.0507	0.0495	0.0832	0.0551
wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	0.1133	0.1540	0.1297	0.2069	0.1114
Final R ₁	0.0555	0.0761	0.0770	0.1075	0.1081
wR ₂ ^b [all data]	0.1252	0.1669	0.1521	0.2171	0.1242

$${}^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$${}^b wR_2 = \left[\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)^2\}} \right]^{1/2}, \text{ on } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0042P)^2] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Taula VI-2 Selecció de distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç pels complexos **3a**, **3a'**, **4b**, **4b'** i **7**.

	3c ^[a]	3a	3a'	4b	4b'	7
Ru1-N1	2.056(3)	2.106(2)	2.093(3)	2.087(2)	2.096(5)	2.050(4)
Ru1-N2	1.999(3)	2.0890(19)	2.081(3)	2.063(2)	2.063(4)	2.107(4)
Ru2-N3				2.129(2)	2.140(4)	
Ru2-N4				2.047(9)	2.035(4)	
Ru1-N5	2.080(3)	2.055(2)	2.042(3)	2.061(9)	2.069(5)	2.064(4)
Ru1-N6	1.967(3)	1.962(2)	1.958(3)	1.954(1)	1.948(5)	2.077(4)
Ru1-N7	2.060(3)	2.075(2)	2.066(3)	2.068(1)	2.056(5)	2.111(4)
Ru2-N8				2.064(3)	2.058(4)	
Ru2-N9				1.942(3)	1.946(3)	
Ru2-N10				2.060(3)	2.053(4)	
Ru1-Cl1	2.4469(6)	2.4140(5)	2.3985(1)			2.4525(1)
Ru2-Cl1						
Ru1-O1				2.124(1)	2.210(4)	
Ru2-O2				2.127(1)	2.122(4)	
Ru1-N5-C10						169.43
Ru1-N6-C15	174.89	163.20	163.38			
Ru1-N6-C16						155.59
Ru1-N6-C21				169.21	170.88	
Ru2-N9-C29				178.58		
Ru2-N9-C34					174.86	

^[a] Els valors que apareixen a la taula corresponen al complex de forma general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c**, descrit a la literatura.¹¹

VI.3.2. Propietats espectroscòpiques

VI.3.2.1 Espectroscòpia ^1H -RMN

Els espectres de RMN 1D i 2D dels complexos **3a**, **3a'**, **3c'** i **5c'** s'han enregistrat en CD_3CN , mentre que els espectres 1D de la mescla d'aquocomplexos **4a-b** i **4a'-b'**, s'han enregistrat en acetona- d_6 . Cal destacar que donada la fotosensibilitat dels complexos **3a**, **3a'**, **4a-b** i **4a'-b'**, els tubs de RMN contenint aquests productes dissolts s'han de guardar de la llum abans de la realització dels experiments. Pel que fa als espectres de RMN dels complexos **7** i **8**, aquests s'han enregistrat en CD_2Cl_2 i en $\text{dmsO}-d_6$, respectivament. La numeració utilitzada per l'assignació de tots aquests espectres es detalla a la secció experimental i és la mateixa que la de les estructures cristal·lines dels complexos (veure Figura VI-2 i Figura S-1). Donat que dels aquocomplexos **4a** i **8** no s'han obtingut cristalls adequats per a realitzar la seva difracció de raigs X, per l'assignació dels espectres s'ha utilitzat la mateixa numeració que apareix en les estructures cristal·lines dels complexos **3a** i **7**, respectivament.

A la Figura VI-3 es mostren els espectres de ^1H -RMN dels complexos **3a** i **3a'**. La resta d'espectres d'aquests complexos es mostren a la Figura S-2 i a la Figura S-3 del material suplementari. Donat que els dos complexos són anàlegs estructurals i la única diferència que presenten correspon als lligands tridentats trpy o bé trpy' , la zona aromàtica d'aquests espectres presenta poques variacions. A més, per ambdós complexos, el nombre de senyals presents a l'espectre indica la presència d'un pla de simetria que bisecta la molècula. Pel que fa al complex **3a**, cal destacar el doblet corresponent als dos protons piridílics **H5** del lligand dinucleant bpp^- (veure Figura VI-2 per l'esquema de numeració), uns protons que apareixen fortament desapantallats a causa de la proximitat dels lligands Cl^- . Un altre senyal característic correspon al singlet corresponent al protó **H7** d'aquest mateix lligand, que apareix al voltant dels 7.8 ppm. L'espectre del complex **3a'** també presenta aquests dos senyals característics (**H5** i **H7**), a més dels singlets que apareixen al voltant dels 8.13 ppm i 2.54 ppm, corresponents als quatre protons, **H14**, dels lligands trpy' i els sis protons, **H20**, dels dos grups metils d'aquest mateix lligand, respectivament.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la mescla d'isòmers corresponent als aquocomplexos *out, out-4a* i *in, out-4b*, no s'ha pogut separar per tècniques cromatogràfiques donada la fotosensibilitat d'aquestes espècies. L'espectre de ^1H -RMN d'aquesta mescla d'isòmers (Figura VI-4) posa de manifest que l'isòmer *out, out-4a* presenta un pla de simetria, ja que els protons corresponents als dos anells piridílics del lligand dinucleant bpp^- en aquest complex són equivalents. Aquest fet es confirma amb el senyal corresponent als dos protons piridílics **H5**, que apareixen conjuntament a 8.82 ppm. L'isòmer *in, out-4b*, en canvi, no presenta cap mena de simetria, la qual cosa provoca que els protons dels dos anells piridílics del lligand bpp^- deixin de ser equivalents i per tant, que apareixin a desplaçaments químics diferents. Així, per

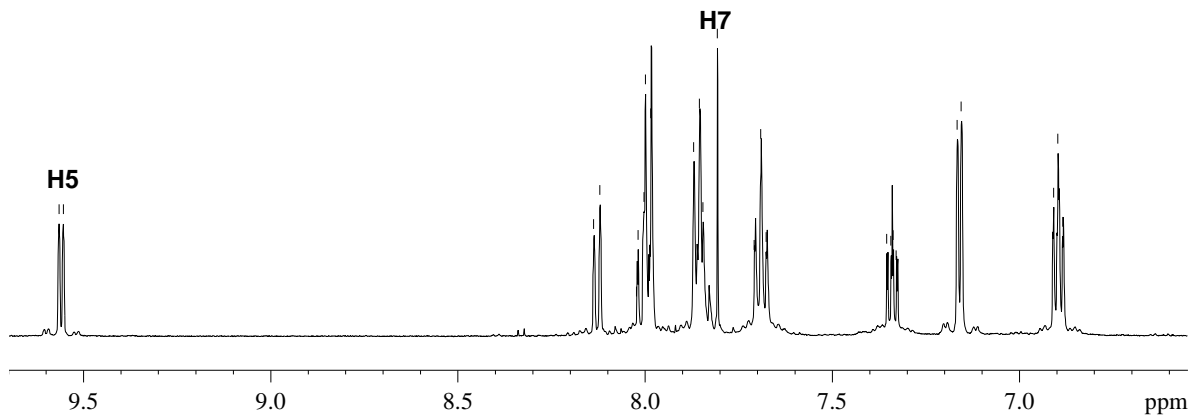
exemple, els protons **H5** i **H13** que en l'isòmer *out,out* són equivalents (veure Figura VI-4), en l'isòmer *in,out* apareixen a uns desplaçaments químics de 9.40 i 6.53 ppm, respectivament, la qual cosa indica l'asimetria de la molècula. Cal destacar que l'enorme diferència existent entre els desplaçaments químics d'aquests dos protons també té a veure amb la proximitat de l'àtom d'oxigen del lligand H₂O, que al ser un àtom electronegatiu provoca un desapantallament dels protons més propers. L'assignació de la resta de senyals que presenta aquest isòmer així com també els de l'isòmer simètric *out,out-4b* es detalla a la secció experimental. En el cas dels anàlegs estructurals contenint el lligand modificat *trpy'*, també s'obté una mescla d'isòmers corresponents als aquocomplexos *out,out-4a'* i *in,out-4b'*. L'espectre d'aquesta mescla es mostra a la Figura S-4 del material suplementari.

A la Figura VI-5 es mostren els espectres de ¹H-RMN dels complexos **3c'** i **5c'**. La resta d'espectres d'aquests complexos es mostren a la Figura S-5 i a la Figura S-6 del material suplementari. Donat que els dos complexos tan sols es diferencien en el lligand pont que uneix els dos centres metàl·lics de Ru, la zona aromàtica d'aquests espectres presenta poques variacions. D'aquests espectres destaquen els protons **H17**, **H18** i **H20** (veure Figura S-1 per l'esquema de numeració), que apareixen a uns desplaçaments químics aproximats de 8, 7.4 i 2.4 ppm, respectivament, i que indiquen que la coordinació del lligand *trpy'* ha tingut lloc. La resta de senyals presents en l'espectre presenten desplaçaments similars als dels anàlegs estructurals descrits prèviament a la literatura,¹¹ i que contenen el lligand *trpy* convencional.

A la Figura VI-6 es mostra l'espectre de ¹H-RMN del complex **7**. La resta d'espectres de RMN per a aquest compost, així com l'espectre de l'aquoderivat **8**, es recullen a la Figura S-7 i a la Figura S-8, respectivament. Per enregistrar l'espectre de l'aquocomplex **8** és necessari reduir aquesta espècie electroquímicament, aplicant un potencial de 0.10 V a una dissolució del complex a pH = 2 (veure apartat VI.3.3.2 per a més detalls), o bé químicament, afegint un excés d'àcid ascòrbic a una dissolució aquosa del complex. De la zona aromàtica de l'espectre del complex **7**, destaquen els dos protons piridílics **H8** i **H14** del lligand tridentat *bpea* (veure Figura VI-2e per l'esquema de numeració), uns protons que apareixen a desplaçaments químics força elevats a causa del desapantallament que provoquen els dos lligands Cl⁻ que es troben propers en l'espai. Uns altres senyals característics corresponen als quatre àtoms d'hidrogen benzílics **H13** i **H19**, que apareixen com a doblets a l'espectre de ¹H-RMN. D'entre aquests quatre àtoms destaca el protó **H19a**, un protó que es troba encarant amb un dels lligands de Cl⁻ i com a conseqüència, pateix un fort desapantallament, mostrant així uns desplaçaments químics més grans que els dels protons **H19b** i **H13a-b**. Per últim, convé destacar el triplet corresponent als tres protons **H21** del grup metil del lligand *bpea*, un senyal que apareix a 0.92 ppm.

Figura VI-3 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C): a) ¹H-RMN del complex **3a** corresponent a la zona compresa entre 6.6 i 10 ppm. b) ¹H-RMN del complex **3a'**. Part superior: ampliació de la zona de l'espectre compresa entre 6.5 i 10 ppm.

a)



b)

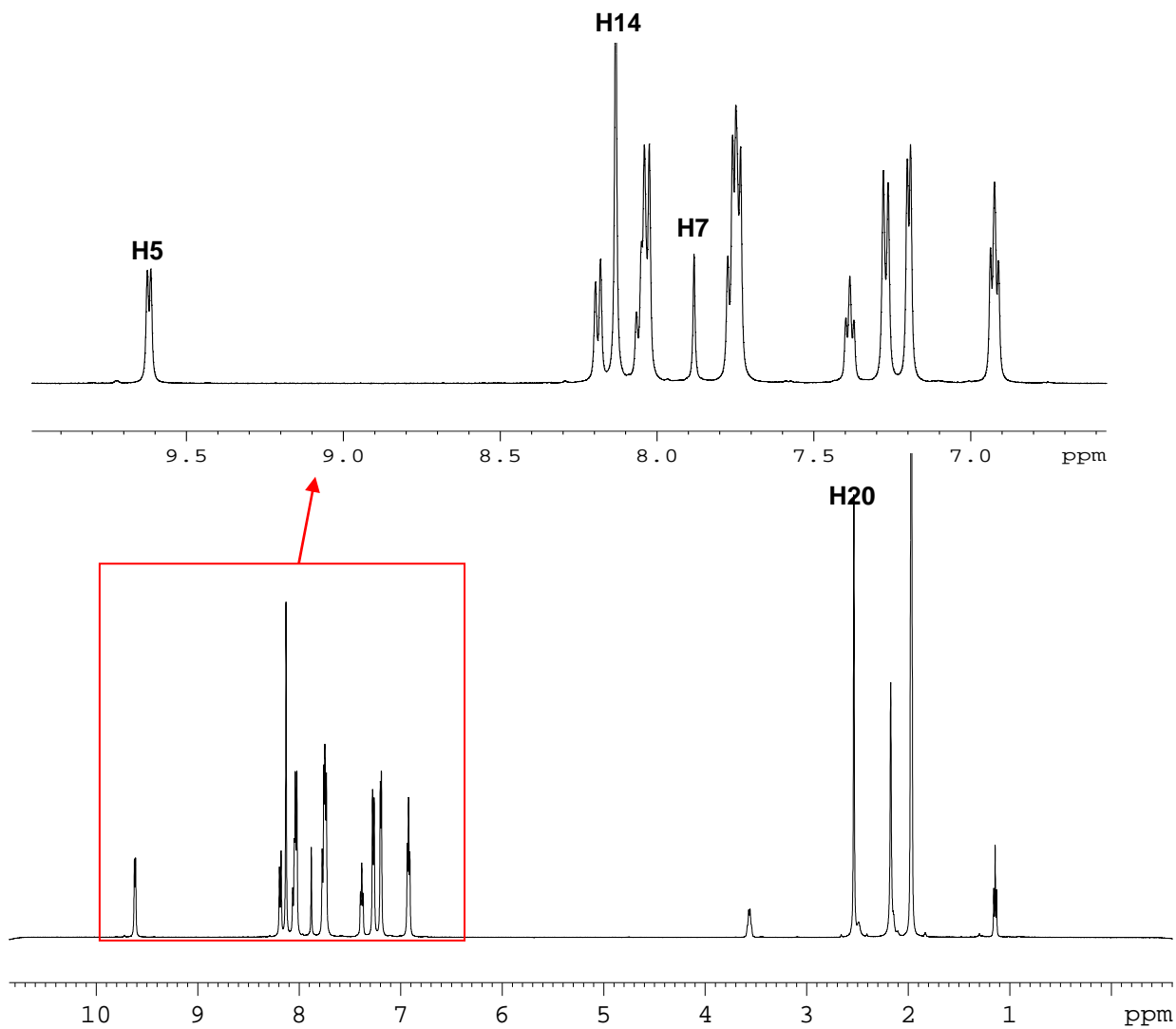


Figura VI-4 Espectre de ^1H -RMN de la mescla d'isòmers **4a** i **4b**. Part inferior: ampliació de la zona de l'espectre compresa entre 6 i 10 ppm.

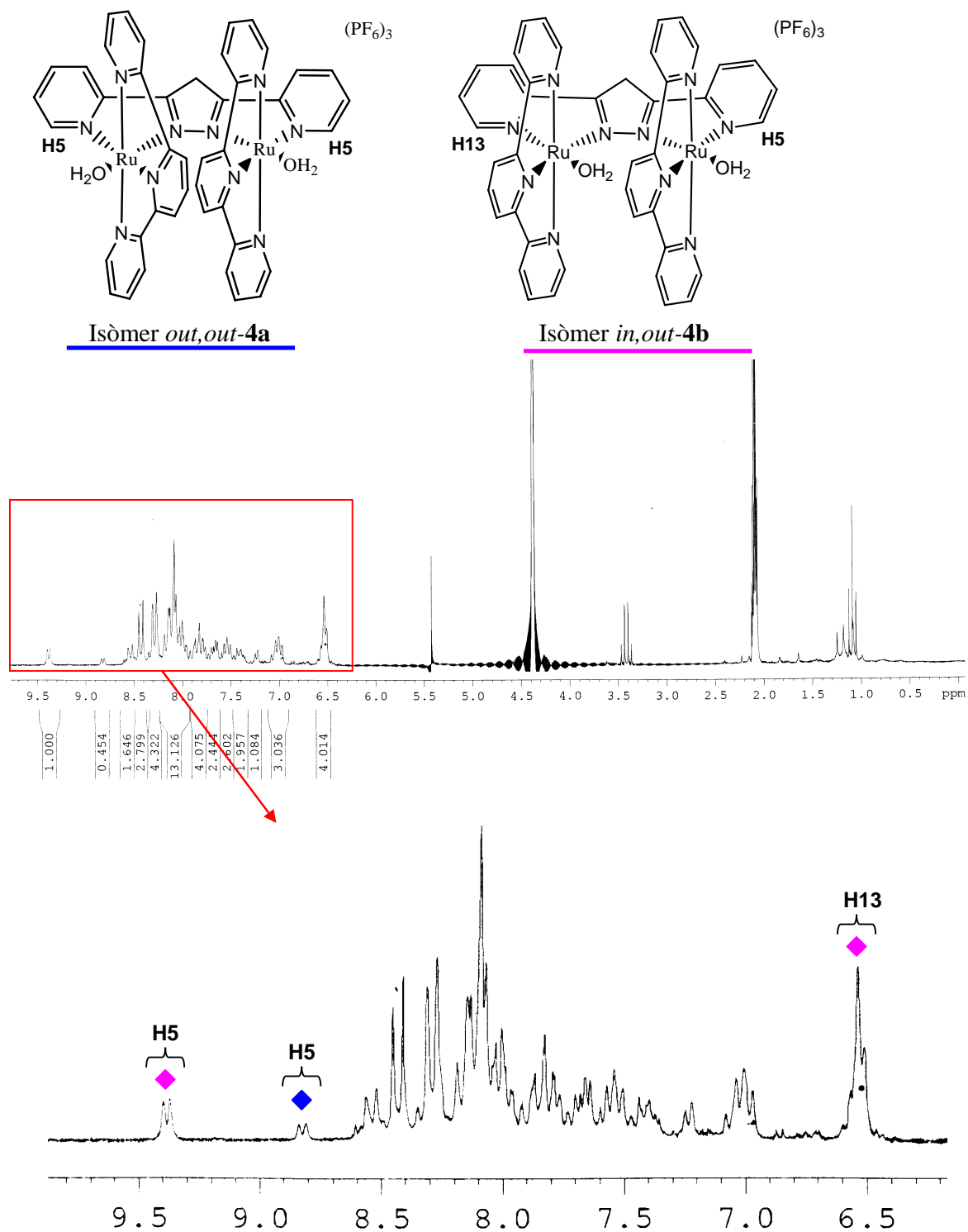


Figura VI-5 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C): a) ¹H-RMN del complex **3c'**. b) ¹H-RMN del complex **5c'**.

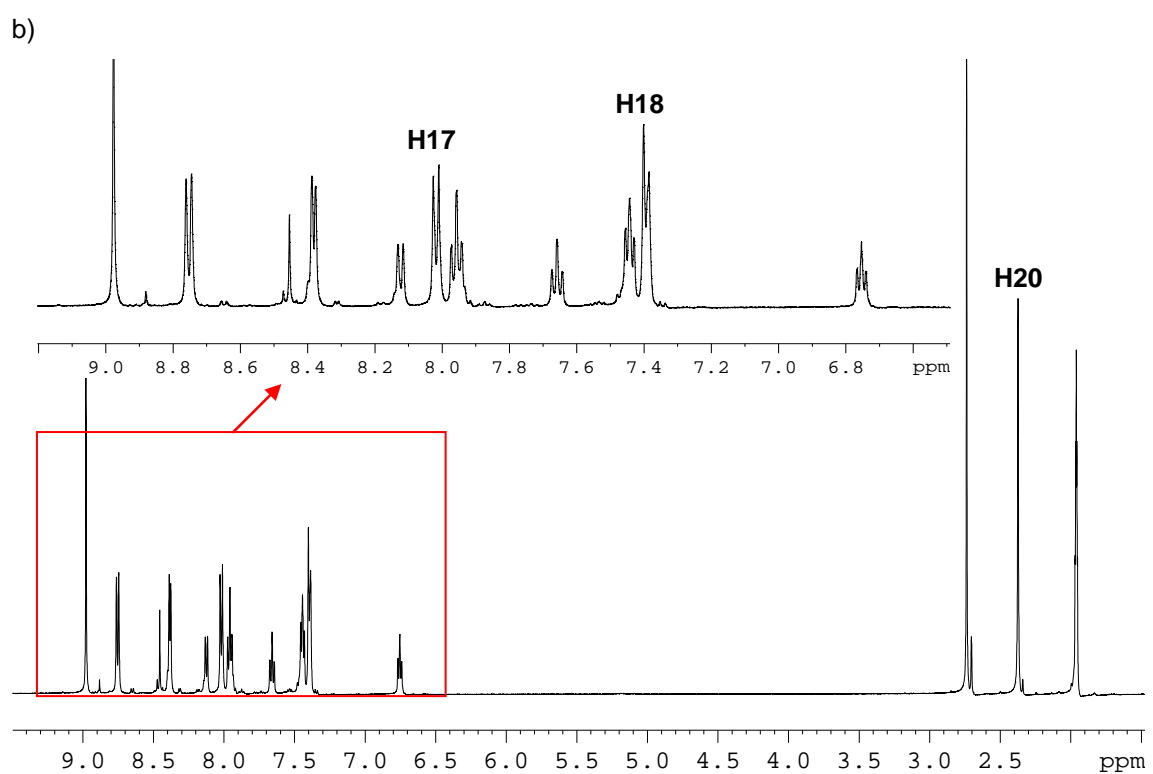
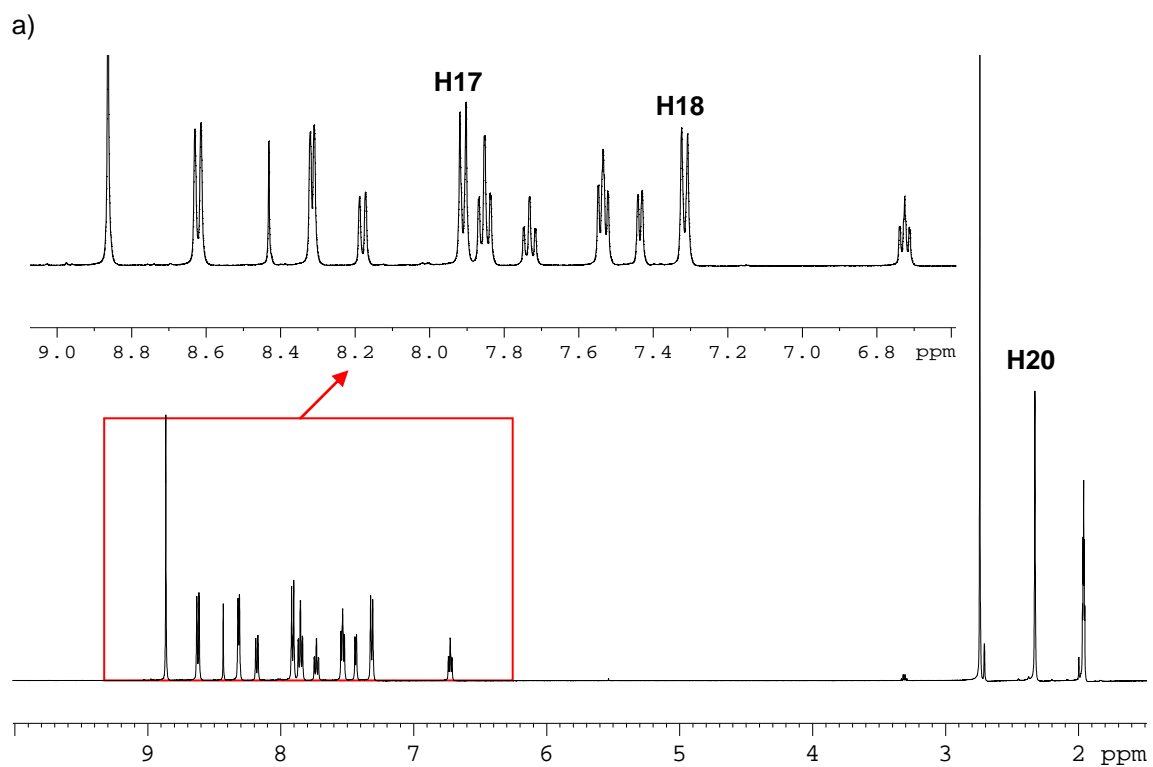
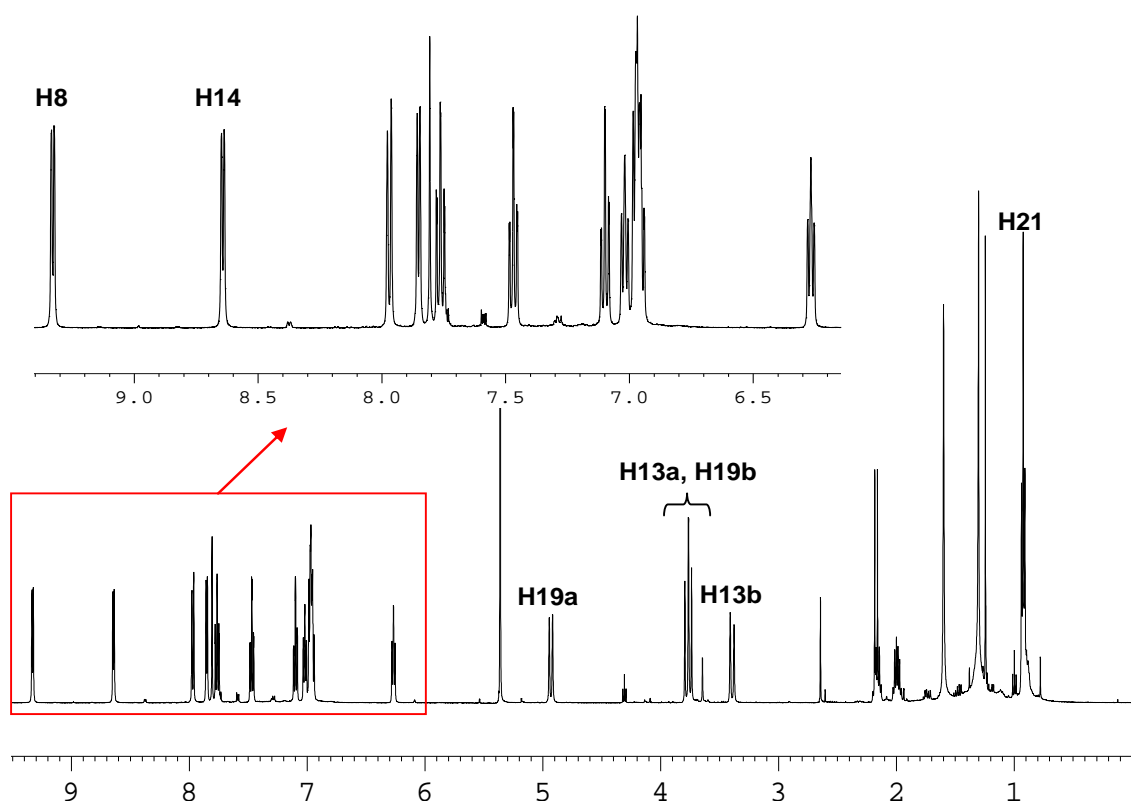


Figura VI-6 Espectres de ^1H -RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) del complex **7**.



VI.3.2.2. Espectroscòpia UV-vis.

Les característiques espectrals UV-vis de tots els complexos descrits en aquest capítol es recullen a la Taula VI-3. Tots els complexos presenten bandes amples a la regió visible que corresponen a bandes de transferència de càrrega metall-ligand $d\pi-\pi^*$.¹⁹ Els espectres també presenten transicions intenses a la zona ultraviolada atribuïbles a excitacions intraligand $\pi-\pi^*$, com és típic en els complexos polipiridílics de ruteni.²⁰

Pel que fa als clorocomplexos **3a**, **3a'** i **7**, les $\lambda_{\text{màx}}$ més significatives de les bandes MLCT són de 387 i 492 nm per **3a**, de 383 i 502 nm per **3a'** i de 377 i 402 nm per **7**. Si comparem aquestes longituds d'ona amb les dels aquocomplexos anàlegs, s'observa com en els cas dels aquocomplexos, els processos MLCT es desplacen a 364 i 467 nm per **4a-b**, a 364 i 484 nm per **4a'-b'** i a 335 i 374 nm per **8**. El desplaçament de les bandes MLCT a energies més altes després de la substitució dels lligands cloro, aniónics, pels lligands neutres aquo, està ben descrit a la bibliografia i s'atribueix a l'increment de la càrrega formal del metall en el complex,

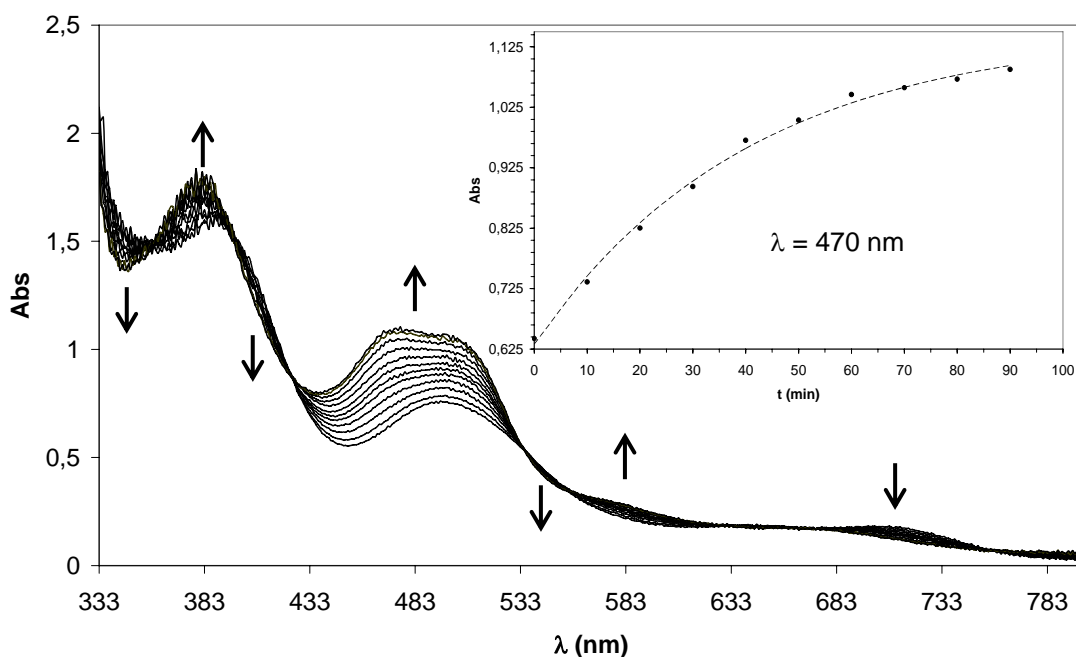
¹⁹ Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150. b) Barkawi, K.; Llobet, A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7751.

²⁰ a) Juris, A.; Prodi, L.; Harriman, A.; Ziesel, R.; Hissler, M.; El-Ghayoury, A.; Wu, F.; Riesgo, E. C.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3590. b) Sondaz, E.; Gordon, A.; Launay, J. P.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 316, 79. c) Hu, Y. -Z.; Xiang, Q.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3423.

que estabilitza els orbitals $d\pi$ del ruteni en relació als orbitals π^* dels lligands i per tant, provoca que les transicions MLCT es desplacin cap a λ menors.

En aquest apartat també s'han fet estudis preliminars del procés de conversió del complex **3a** al complex **3c**, un procés que té lloc al irradiar una dissolució del complex **3a** en CH_2Cl_2 amb una bombeta de 40 W. Els canvis espectrals que es produeixen durant aquest procés es mostren a la Figura VI-7. L'aparició de fins a 6 punts isobèstics a les longituds d'ona de 395, 423, 535, 556, 629 i 758 nm, indica una conversió neta entre aquests dos complexos. Tal com es mostra en el requadre interior de la Figura VI-7, la constant de velocitat d'aquest procés de conversió (k_{obs}) es mesura observant els canvis d'absorbància que es produeixen a la longitud d'ona de 470 nm en funció del temps. A partir del programa de simulació SCANNING KINETICS, i ajustant el procés a una cinètica de primer ordre, s'obté el valor d'aquesta constant, que és de $k_{\text{obs}} = 0.024 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$. Cal destacar que la irradiació d'una dissolució de l'anàleg estructural contenint el lligand trpy', **3a'**, també condueix a la formació del clorocomplex $\mu\text{-Cl}$, **3c'** (per a més detalls veure material magnètic complementari). En aquest cas, però, la constant de velocitat d'aquest procés de conversió és major, de $k_{\text{obs}} = 0.060 \pm 0.005 \text{ min}^{-1}$. La major velocitat del procés de conversió en el complex **3a'**, es pot atribuir al major impediment estèric existent entre els dos lligands trpy', més voluminosos que els lligands trpy. Així, la irradiació d'una dissolució d'aquest complex condueix ràpidament a la formació del complex $\mu\text{-Cl}$, **3c'**, on aquests lligands es troben menys tensionats.

Figura VI-7 Canvis espectrals observats després d'irradiar una dissolució del complex **3a** ($1.34 \cdot 10^{-4} \text{M}$), en CH_2Cl_2 , amb una bombeta de 40 W. Al requadre interior es mostren els canvis d'absorbància que es produeixen a la longitud d'ona de 470 nm en funció del temps.



Taula VI-3 Dades espectroscòpiques dels complexos.

Complex (dissolvent)	$\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Assignació
<i>out, out</i>-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy)₂]⁺ (3a) (CH ₂ Cl ₂)	276(49580), 315(48885) 387(24760), 492(11305), 646(2200), 703 (2300)	π - π^* $d\pi$ - π^*
[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺ (4a-b) (Acetona)	364(25800), 467(12286), 593(3200), 658 (2320)	$d\pi$ - π^*
<i>out, out</i>-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy')₂]⁺ (3a') (CH ₂ Cl ₂)	281(49230), 318(47075) 383(24839), 502(13895), 656(2430), 720 (2419)	π - π^* $d\pi$ - π^*
[Ru₂(bpp)(trpy')₂(H₂O)₂]³⁺ (4a-b') (Acetona)	364(23154), 484(12405)	$d\pi$ - π^*
[Ru₂(μ-Cl)(bpp)(trpy')₂]²⁺ (3c') (CH ₂ Cl ₂)	284(58895), 317(58895) 381(25360), 481(18179), 513(18646), 667 (sh, 1430)	π - π^* $d\pi$ - π^*
[Ru₂(μ-OAc)(bpp)(trpy')₂]²⁺ (5c') (CH ₂ Cl ₂)	284(66758), 315(65199) 370(31163), 497(16573), 542(16963)	π - π^* $d\pi$ - π^*
<i>up, down</i>-[Ru₂Cl₂(bpp)(bpea)₂]⁺ (7) (MeOH)	250(35666), 283(37022) 377(sh, 37447), 402(42933)	π - π^* $d\pi$ - π^*
<i>up, down</i>-[Ru₂(bpp)(bpea)₂(H₂O)₂]³⁺ (8) (MeOH)	246(34247), 283(28393) 335(sh, 24441), 374(33396)	π - π^* $d\pi$ - π^*

VI.3.3. Química redox

VI.3.3.1 Estudi electroquímic dels clorocomplexos 3a, 3a', 3c' i 7, i del complex 5c'

El comportament electroquímic d'aquests complexos ha estat investigat per voltametria cíclica (VC) en una dissolució de CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH, i a una concentració aproximada de 1.10⁻³ M. Les dades electroquímiques d'aquests complexos es mostren a la Taula VI-4 i les seves VC es mostren a la Figura S-9 del material suplementari.

Taula VI-4 Dades electroquímiques dels complexos **3a**, **3a'**, **3c'**, **7** i **5c'**, enregistrades a 100 mV·s⁻¹.

Complex	$E_{1/2}$ [Ru ^{II,II} /Ru ^{III,III}] (mV) ^b	$E_{1/2}$ [Ru ^{II,III} /Ru ^{III,III}] (mV) ^b	ΔE , mV ^c
<i>out, out</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(trpy) ₂] ⁺ , 3a	0.561 (127)	0.804 (145)	0.243
[Ru ₂ (μ-Cl)(bpp)(trpy') ₂] ²⁺ , 3c^a	0.719 (76)	1.116 (83)	0.397
<i>out, out</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(trpy') ₂] ⁺ , 3a'	0.575 (105)	0.805 (108)	0.230
[Ru ₂ (μ-Cl)(bpp)(trpy') ₂] ²⁺ , 3c'	0.737 (117)	1.133 (122)	0.396
[Ru ₂ (μ-OAc)(bpp)(trpy') ₂] ²⁺ , 5c'	0.721 (108)	1.040 (99)	0.319
<i>up, down</i> -[Ru ₂ Cl ₂ (bpp)(bpea) ₂] ⁺ , 7	0.370 (140)	0.720 (160)	0.350

^a Complex prèviament descrit a la literatura (veure ref 11). ^b La separació entre pics, ΔE_p (mV), es mostra entre parèntesis. ^c diferència entre $E_{1/2}$ [Ru^{II,III}/Ru^{III,III}] i $E_{1/2}$ [Ru^{II,II}/Ru^{III,II}].

Tal com s'observa a la Taula VI-4, el complex **3a** presenta uns valors de potencial inferiors al de l'anàleg estructural contenint el lligand μ-Cl, **3c**. Aquest fet es pot explicar a partir de l'existència dels dos lligands σ i π-donors (Cl⁻), que produeixen una estabilització de l'estat d'oxidació de Ru(II,III) respecte a l'estat d'oxidació Ru(II,II), la qual cosa es tradueix en una disminució del potencial d'oxidació, amb un valor de 0.575 V. Els anàlegs estructurals contenint el lligand trpy' (**3a'** i **3c'**), mostren el mateix comportament. Per altra banda, la comparació dels potencials d'ona mitja del complex **7** ($E_{1/2}$ (Ru^{II,II}/Ru^{III,III}) = 0.37 V i $E_{1/2}$ (Ru^{II,III}/Ru^{III,III}) = 0.72 V) amb els potencials dels complexos **3a** i **3a'** (**3a**, $E_{1/2}$ (Ru^{II,II}/Ru^{III,III}) = 0.56 V i (Ru^{II,III}/Ru^{III,III}) = 0.80 V; **3a'**, $E_{1/2}$ (Ru^{II,II}/Ru^{III,III}) = 0.57 V i (Ru^{II,III}/Ru^{III,III}) = 0.80 V), mostren una disminució del potencial en substituir el lligand trpy pel lligand bpea, un comportament que és degut a la major capacitat σ-donora que presenta el lligand bpea, respecte el lligand trpy.

Finalment, remarcar que els complexos que presenten un major angle de torsió del lligand pont bpp⁻ (**3a** i **3a'**) mostren un menor valor de ΔE , indicant un menor grau d'acoblament entre els centres metàl·lics, disminuint així la zona d'estabilitat per a l'espècie Ru^{II,III}.²¹

²¹ Ball, P. J.; Shtoyko, T. R.; Bauer, J. A. K.; Oldham, W. J.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 622.

VI.3.3.2 Estudi electroquímic de l'aquocomplex 8: valoració espectrofotomètrica redox a pH 1 i 2

El comportament electroquímic del complex **8** ha estat investigat per VC en una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1M, i a una concentració aproximada de $1 \cdot 10^{-3}$ M. La VC d'aquest complex que es mostra a la Figura VI-8, mostra tres processos redox diferenciats: un primer procés redox associat a l'oxidació de $\text{Ru(II,II)/Ru(II,III)}$ a un $E_{1/2} = 0.21$ V, un segon procés corresponent a l'oxidació de $\text{Ru(II,III)/Ru(III,III)}$ a un $E_{1/2} = 0.43$ V, i finalment, un tercer procés associat a l'oxidació de $\text{Ru(III,III)/Ru(III,IV)}$ a un $E_{1/2} = 0.61$ V. La valoració espectrofotomètrica redox a potencial controlat i a un pH = 1 ens ha permès assignar aquests tres processos redox, a més de determinar que el producte que s'obté de la síntesi descrita a l'apartat VI.5.3.11, correspon a l'espècie oxidada, de Ru(III,III) . Així, la valoració redox realitzada a un potencial de 0.35 V, mostra un increment d'absorbància a una $\lambda = 378$ nm, fet que es pot atribuir al procés de reducció a un electró de $\text{Ru(III,III)/Ru(II,III)}$. La posterior oxidació a un potencial de 0.53 V, amb un valor de càrrega total consistent amb la oxidació a un electró de $\text{Ru(II,III)/Ru(III,III)}$, permet recuperar l'espècie inicial amb els estats d'oxidació de Ru(III,III) (veure Figura VI-9a). Finalment, la valoració redox realitzada a un potencial de 0.72 V, amb un valor de càrrega total consistent amb la oxidació a un electró de $\text{Ru(III,III)/Ru(III,IV)}$, mostra la presència de tres punts isobèstics (269, 293 i 338 nm) que evidencien una conversió quantitativa entre aquestes dues espècies (veure Figura VI-9b).

En aquest apartat i a un valor de pH lleugerament superior de 2 també s'ha aïllat l'espècie reduïda de Ru(II,II) aplicant un potencial de 0.10 V. Els canvis espectrals observats en aquest procés, evidencien la conversió neta entre l'espècie amb els estats d'oxidació de Ru(II,III) i l'espècie reduïda amb els estats d'oxidació Ru(II,II) , amb un valor de càrrega consistent amb la reducció a un electró de $\text{Ru(II,II)/Ru(II,III)}$ (veure Figura S-10 del material suplementari).

Figura VI-8 VC del complex **8** en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1M, enregistrada a 100 mV/s.

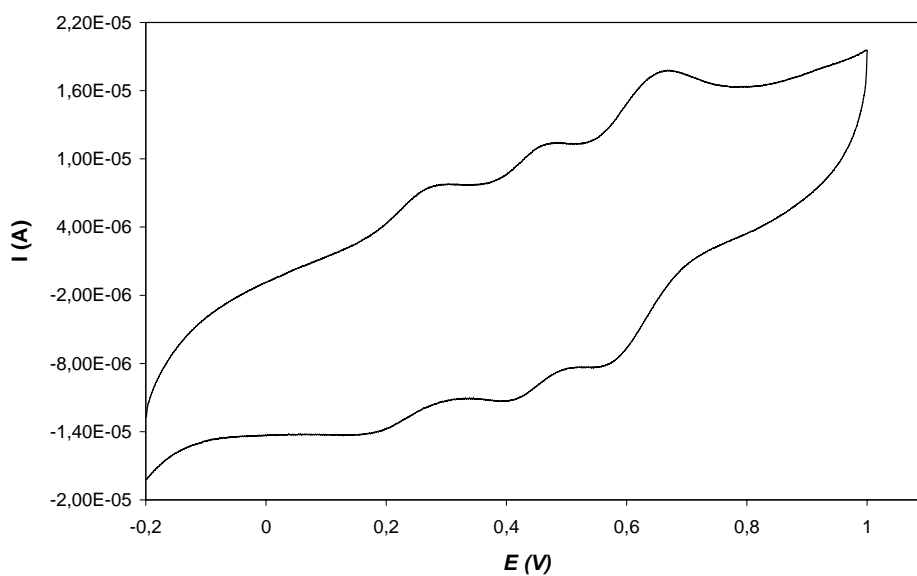
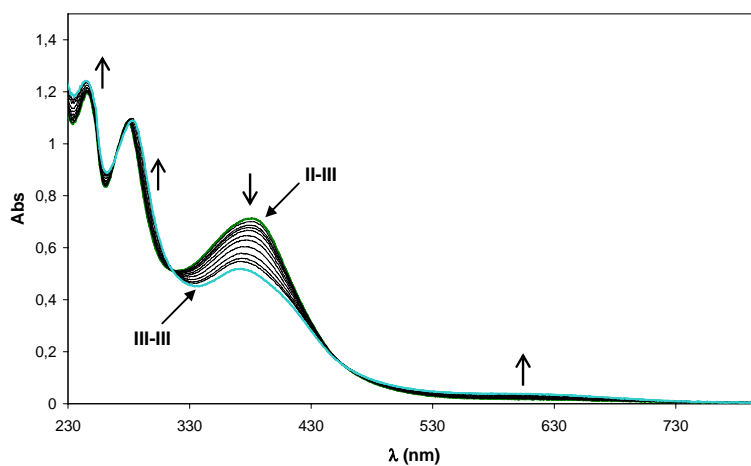
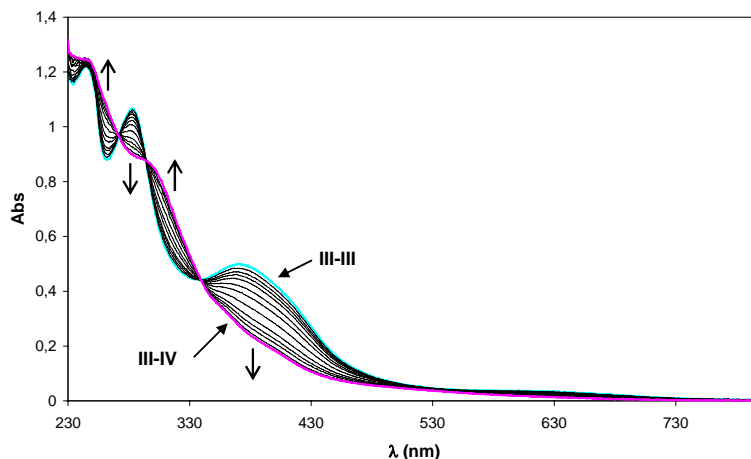


Figura VI-9 Canvis espectrofotomètrics observats pel complex **8**: a) després de l'oxidació de Ru(II,III)/Ru(III,III) aplicant un potencial de 0.53 V, b) després de l'oxidació de Ru(III,III)/Ru(III,IV) aplicant un potencial de 0.72 V.

a)



b)

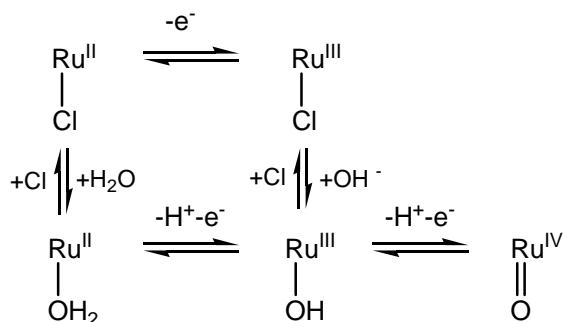


VI.3.4. Activitat catalítica

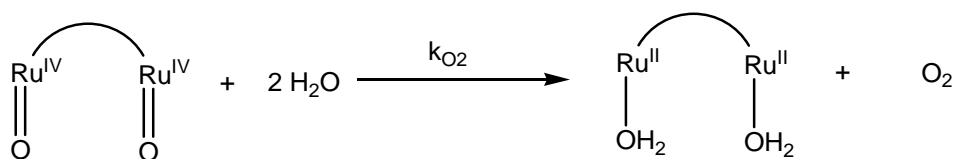
Al llarg d'aquest apartat s'ha avaluat la capacitat catalítica dels clorocomplexos **3a**, **3a'**, **3c'** i **7** enfront la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. A més, també es fa una comparació de l'activitat que presenten aquests complexos, amb els lligands en disposició *out,out* i *up,down*, amb l'activitat catalítica del complex prèviament descrit a la literatura i de fórmula general $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, **3c**. Aquesta comparació pot proporcionar informació mecanística ja que la hidròlisi àcida dels clorocomplexos **3a**, **3c** i **7**, condueix a la formació d'aquocomplexos en els quals els lligands aquo mostren una orientació relativa marcadament diferent, fet que permetrà avaluar quina és la contribució dels mecanismes intramoleculars i bimoleculars en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies.

La reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular per part d'aquests complexos, s'inicia amb l'addició del clorocomplex derivat dissolt en acetonitril, sobre 2 mL d'una dissolució de nitrat de Ce(IV)- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (pH = 1). En aquestes condicions, cadascun dels centres de ruteni del cloroderivat pateix una sèrie d'equilibris involucrant processos d'oxidació i d'hidròlisi com es detalla a l'Esquema VI-5a. En presència d'un excés d'agent oxidant aquest conjunt d'equilibris porta cap a la formació de l'espècie bisoxo, que és l'espècie catalíticament activa responsable de l'oxidació d'aigua a oxigen molecular (veure Esquema VI-5b).

a)



b)

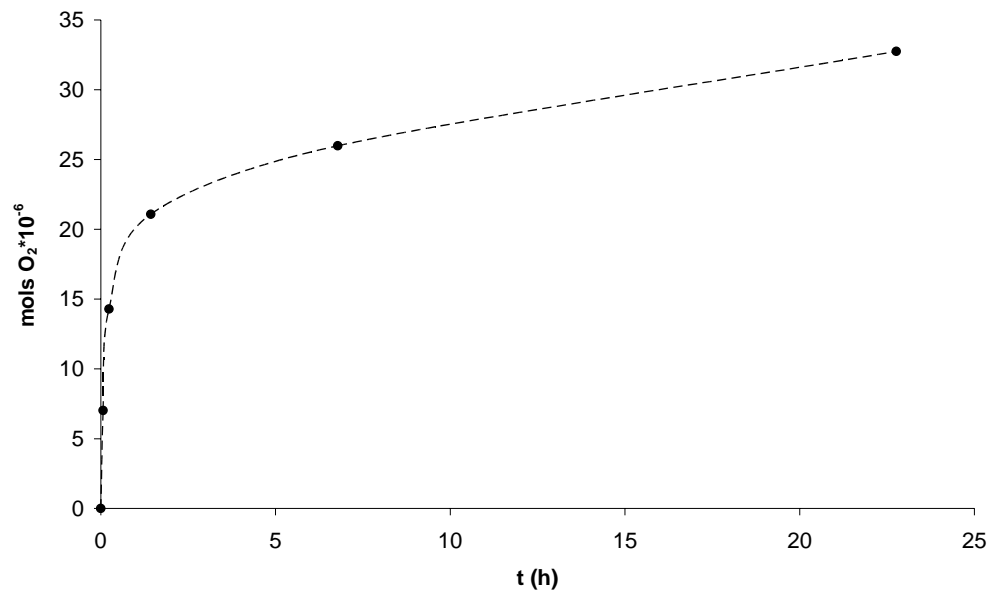


Esquema VI-5 a) Processos d'oxidació i d'hidròlisi que pateix cada centre de Ru del cloroderivat. b) Reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per l'espècie bisoxo.

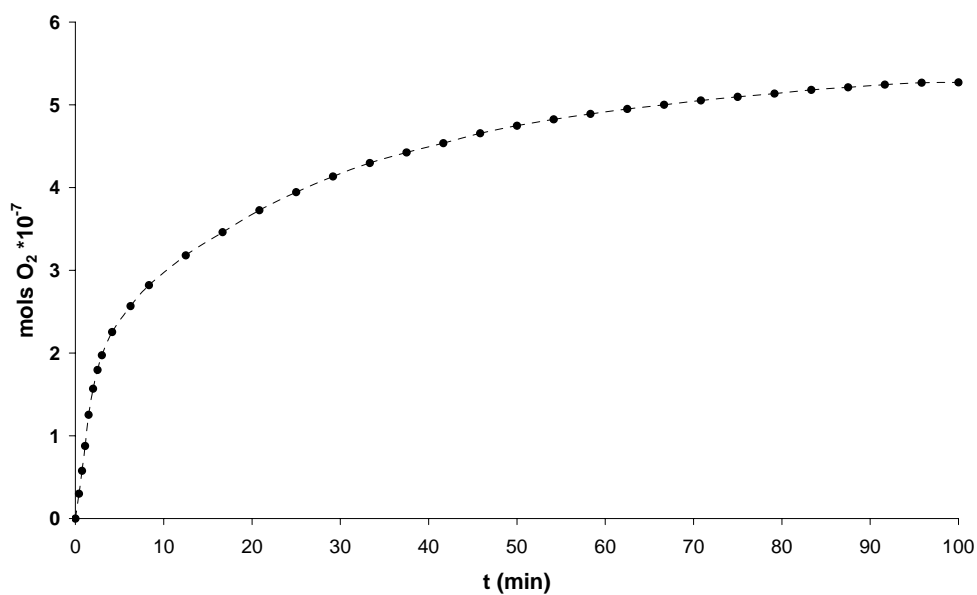
Les mesures de l'oxigen generat per aquests sistemes catalítics s'han portat a terme amb un GC equipat amb un detector de conductivitat tèrmica. Cal destacar que quan aquests sistemes catalítics no generen grans quantitats d'oxigen, s'utilitza un altre sistema de mesura força més sensible que el GC, un sensor d'oxigen equipat amb un elèctrode de Clark. Els procediments experimentals que s'han seguit per fer les mesures amb el GC o bé amb el sensor d'oxigen, es detallen als apartats VI.5.4 i VI.5.5, respectivament. A la Figura VI-10a es mostra l'evolució d'oxigen generat per al complex **3a**, després de la reacció amb una relació molar [Ce(IV)]/[Complex] de 200/1. A la Figura VI-10b es mostra l'evolució d'oxigen generat per al mateix complex, amb una relació molar [Ce(IV)]/[Complex] de 1000/1. A la Taula VI-5 es mostren els resultats catalítics per a la resta de complexos.

Figura VI-10 Evolució d'oxigen generat per al complex **3a** a) després de la reacció amb una relació molar de [Ce(IV)]/[Complex] de 200/1, mesurat amb el GC b) després de la reacció amb una relació molar [Ce(IV)]/[Complex] de 1000/1, mesurat amb el sensor d'oxigen.

a)



b)



Taula VI-5 Activitat catalítica dels complexos en solucions de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1M a temperatura ambient.

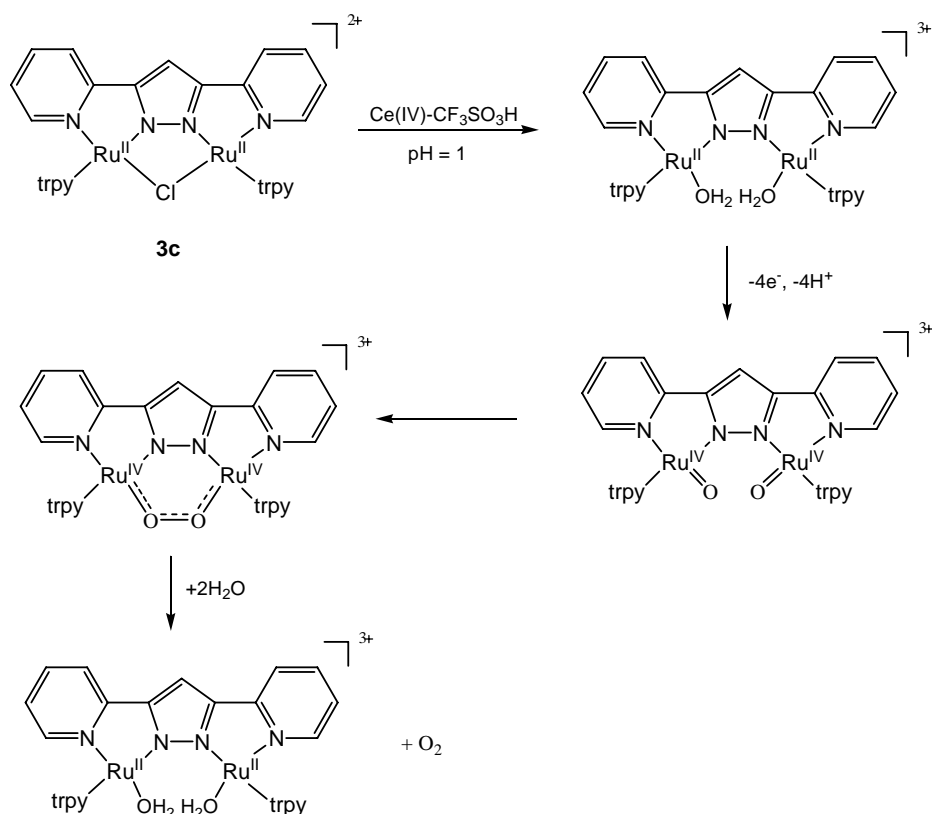
Entrada	Complex	mols Ru cat $\times 10^6$	mols Ce(IV) $\times 10^6$ ^d	TN ^e	U_{O_2} ^f
1	3a ^a	1.02	204 (200)	32.7	$1.61 \cdot 10^{-8}$
2	3a ^{a,b,c}	0.20	204 (1000)	2.6	$1.32 \cdot 10^{-9}$
3	3c	1.02	204 (200)	39.0	$2.98 \cdot 10^{-8}$
4	3c ^b	0.20	204 (1000)	159	$2.35 \cdot 10^{-8}$
5	7	1.02	204 (200)	6.9	$2.59 \cdot 10^{-10}$
6	7 ^{b,c}	0.20	204 (1000)	0.74	$1.22 \cdot 10^{-11}$
8	3c'	1.02	204 (200)	traces	-
9	3c ^{b,c}	0.20	204 (1000)	2.7	$1.78 \cdot 10^{-10}$
7	3a ^{a,c}	0.20	204 (1000)	traces	-

^aDonada la fotosensibilitat d'aquest complex, la reacció d'oxidació es realitza sota condicions d'absència de llum. ^bMateixes condicions que en el cas anterior però canviant la quantitat de complex i oxidant químic, tal i com s'indica. ^cMesures fetes amb el sensor d'oxigen. ^dEntre parèntesis apareix indicada la relació molar $[\text{Ce(IV)}]/[\text{Complex}]$. ^eTurn over number. ^fMols d' O_2 generats per segon obtinguts dels pendents dels gràfics de $[\text{O}_2]$ vs. temps.

A la Taula VI-5 es pot observar que la velocitat del procés d'oxidació d'aigua a oxigen molecular efectuat pel complex **3c** és pràcticament independent de la concentració de complex (entrades 3 i 4). En canvi, els estudis realitzats amb el complex **3a** sota les mateixes condicions experimentals (comparar per exemple les entrades 1 i 3 o 2 i 4) mostren una disminució dràstica de la velocitat per a aquest darrer en condicions més dil·luïdes, fet que pot ser degut a la diferent orientació relativa dels dos grups ($\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$) en **3c** i **3a**. En el cas del complex **3c**, els dos grups oxo es troben dirigits l'un respecte a l'altre, de manera que són possibles tant el mecanisme d'oxidació intramolecular (veure Esquema VI-6) com els dos mecanismes de tipus bimolecular que es resumeixen a la introducció. En l'espècie bisoxo generada a partir del complex **3a**, en canvi, els dos grups ($\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$) es troben en disposició *out,out*, una orientació que no permet la interacció intramolecular i, per tant, limita la generació d'oxigen a través del mecanisme que involucra simultàniament dues molècules de dímer, essent per tant molt sensible als canvis en la concentració. La disminució de la velocitat de formació d'oxigen és encara més important en l'espècie bisoxo generada a partir del complex **7**. Una possible justificació en aquest cas pot ser deguda a efectes estèrics, per la presència d'un lligand bpea en una posició relativament propera al lligand aquo, que pot impedir l'apropament entre dues molècules del complex **7**.

Pel que fa al nombre de cicles catalítics, el complex **3c** també és el que mostra els millors resultats, assolint un total de 159 cicles catalítics amb una relació molar de Ce(IV)/complex de 1:1000. El complex **3a**, en canvi, tan sols és capaç de realitzar 2.6 cicles catalítics, uns

resultats que indiquen que el mecanisme més efectiu sota aquestes condicions diluïdes de catalitzador (1:1000), correspon al mecanisme intramolecular. Aquest fet és força lògic ja que la probabilitat que es trobin dos molècules de catalitzador sota condicions més diluïdes (1:1000), és més petita i per tant, l'activitat del catalitzador **3a**, que tan sols és capaç de generar oxigen a través d'un dels mecanismes bimoleculars, disminueix considerablement.



Esquema VI-6 Mecanisme intramolecular per a l'oxidació d'aigua a oxigen molecular

Per últim, destacar que també s'ha avaluat l'activitat catalítica dels derivats estructurals contenint el lligand trpy', uns complexos que sota les mateixes condicions catalítiques presenten una velocitat de formació d'oxigen i un nombre de cicles catalítics, inferiors als dels complexos contenint el lligand trpy convencional. Aquest fet pot ser degut a la menor solubilitat que presenten aquestes espècies amb una major component orgànica, que transcorreguts dos minuts, precipiten en el medi de la reacció i per tant, deixen de produir oxigen.

VI.4. Conclusions

Al llarg d'aquest capítol s'ha preparat i caracteritzat completament una nova família de complexos de Ru contenint el lligand dinucleant Hbpp i els lligands N-tridentats trpy, trpy' i bpea. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquestes espècies dimèriques ha permès determinar que els lligands monodentats (H₂O, Cl) , presenten disposicions *out,out*, *in,out* i *in,in* (o bé μ -Cl) en les espècies que contenen els lligands N-tridentats trpy i trpy', mentre que en les espècies que incorporen el lligand N-tridentat bpea, aquests lligands es troben en disposició *up,down*.

La síntesi de complexos dinuclears amb el lligand bpp⁻ i el lligand N-tridentat trpy condueix, sota condicions d'irradiació lumínica, a la formació específica de l'isòmer *in,in* o μ -Cl, mentre que la reacció en absència de llum genera l'isòmer *out,out* de manera preferent.

La utilització en condicions d'absència de llum d'un lligand més voluminós que el lligand trpy, com per exemple el lligand trpy', no condueix, en contra del que s'hauria esperat, a la formació preferent de l'isòmer *in,out*-[Ru₂^{II}Cl₂(bpp)(trpy')₂]⁺, sinó que produeix també de forma majoritària l'isòmer *out,out*-[Ru₂^{II}Cl₂(bpp)(trpy')₂]⁺, **3a'**, amb una elevada distorsió del lligand dinucleant bpp⁻.

La irradiació fotoquímica d'una dissolució dels complexos *out,out*-**3a** i **3a'** en CH₂Cl₂ amb llum visible, condueix a la formació dels complexos amb el lligand μ -Cl, **3c** i **3c'**. L'estudi preliminar d'aquest procés per tècniques espectroscòpiques UV-vis, ha permès determinar les constants de velocitat associades a aquesta conversió, que són de $k_{\text{obs}}=0.024 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$ pel complex **3a** i de $k_{\text{obs}}= 0.060 \pm 0.005 \text{ min}^{-1}$ pel complex **3a'**. La major velocitat del procés de conversió en el complex **3a'**, es pot atribuir al major impediment estèric existent entre els dos lligands trpy', més voluminosos que els lligands trpy.

Les valoracions espectrofotomètriques redox de l'aquocomplex **8**, realitzades a pH = 1 i a pH = 2, han permès caracteritzar des d'un punt de vista espectroscòpic les espècies amb els estats d'oxidació Ru(II,II), Ru(II,III), Ru(III,III) i Ru(III,IV), a més de determinar que el complex que s'obté des d'un punt de vista sintètic correspon a l'espècie oxidada de Ru(III,III).

La major part dels complexos sintetitzats al llarg d'aquest capítol s'han mostrat actius en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. La comparació de l'activitat catalítica dels aquocomplexos generats a partir dels cloroderivats **3a** i **7**, amb els lligands en disposició *out,out* i *up,down*, respectivament, amb l'activitat de l'aquocomplex *in,in*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺, generat a partir del clorocomplex **3c** i amb els lligands en disposició *in,in*, indica que la orientació propera dels dos lligand H₂O, és un factor clau en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies. Aquesta orientació és especialment

favorable sota condicions diluïdes (1:1000), en les quals el catalitzador generat a partir del clorocomplex **3c**, assoleix un total de 159 cicles catalítics. Aquestes condicions, en canvi, desafavoreixen les interaccions bimoleculares que operen en els catalitzadors generats a partir dels clorocomplexos **3a** i **7**, la qual cosa es tradueix amb una disminució de l'activitat catalítica d'aquestes espècies.

Per últim, destacar que també s'ha avaluat l'activitat catalítica dels derivats estructurals contenint el lligand trpy', **3a'** i **3c'**, uns complexos que sota les mateixes condicions catalítiques, tan sols són capaços de realitzar un total de 2.7 cicles catalítics. Aquesta baixa activitat es pot atribuir a la menor solubilitat que presenten aquestes espècies en el medi de la reacció.

VI.5. Secció experimental

VI.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres IR s'han enregistrat en un espectrofotòmetre tipus transformada de Fourier Mattson Satellite dins un rang de freqüències entre 4000 i 400 cm^{-1} utilitzant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR System.

L'espectroscòpia UV-vis s'ha dut a terme amb un espectrofotòmetre UV-vis Cary-50 de Varian, amb cel·les de quars d'un cm.

Els experiments de VC s'han enregistrat a partir de dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i un IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i com a elèctrode de treball un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 (TBAH com a electròlit de suport), en absència de llum i en condicions d'atmosfera de nitrogen a menys que s'indiquin altres condicions. Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{pa}+E_{pc})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1mM i la velocitat d'escombrat 0,1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500MHz i també en un aparell Bruker 200Mhz, en acetona- d_6 , amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

L'oxigen generat en els experiments de catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular es determina a partir d'un GC equipat amb un detector de conductivitat tèrmica.

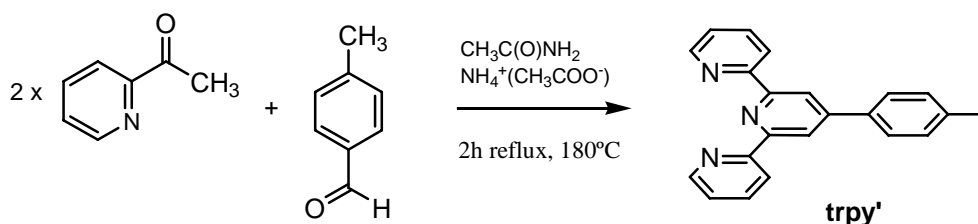
VI.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

VI.5.3. Preparacions

Les manipulacions sintètiques s'han dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit. Els lligands 3,5-bis(2-piridil)pirazola (Hbpp)²² i N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina (bpea),²³ i els complexos Ru^{III}Cl₃(trpy), **1**,²⁴ *out*-[RuCl(Hbpp)(trpy)]PF₆, **2**,²⁵ i Ru^{III}Cl₃(bpea), **6**,²⁶ s'han preparat d'acord amb els procediments descrits a la literatura. La preparació de la resta de compostos es detalla tot seguit.

VI.5.3.1 Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina, trpy'



En un baló de 500 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'addicionen 9.7g (0.08 mols) de 2-acetilpiridina, 4.85g (0.08 mols) de 4-tolylaldehyd, 46g (0.59 mols) d'acetat d'amoni i 71g (1.20 mols) d'acetamida. La mescla anterior es manté a reflux durant dues hores a una temperatura de 180°C. A continuació es refreda la mescla fins a una temperatura de 120°C i s'addicionen 35g de NaOH dissolts en 75 mL d'H₂O. La dissolució resultant es manté a reflux durant 2 hores més. Seguidament es refreda fins a temperatura ambient obtenint així una substància negra tipus goma. Aquesta substància es filtra i es torna a dissoldre escalfant i agitant amb la mínima quantitat d'àcid acètic glacial. La posterior addició de 10 mL d'HBr concentrat permet obtenir la sal d'hidrobromur de color groc clar. Aquesta sal es filtra i es torna a dissoldre en 50 mL d'H₂O. La posterior addició d'uns 5 mL d'una dissolució de KOH 4M permet neutralitzar aquesta mescla. A continuació, es fan dues extraccions amb 2x50 mL de CH₂Cl₂ i la fase orgànica resultant s'asseca amb sulfat de magnesi anhidre. Finalment s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el sòlid obtingut es recristal·litza en EtOH. S'obtenen 4.5g del lligand **trpy'** amb un rendiment del 34.5%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 25 °C): δ, 8.75-8.6 (m, 6H), 7.9-7.75 (m, 4H), 7.4-7.28 (m, 4H), 2.4 (s, 3H).

²² a) Teixidor, F.; Garcia, R.; Pons, J.; Casabó, J. *Polyhedron* **1998**, 7, 43. b) Pons, J.; Sánchez, F. J.; López, X.; Teixidor, F.; Casabó, J. *Polyhedron* **1990**, 9, 2839. c) Casabó, J.; Pons, J.; Siddiqi, K. S.; Teixidor, F.; Molins, E.; Miravittles, C. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401. d) Levine, R.; Sneed, J.K. *J.Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5614.

²³ Pal, S.; Chan, M. K.; Armstrong, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6398-6406.

²⁴ Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404.

²⁵ Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8385.

²⁶ Serrano, I.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.*, **2006**; 45, 2644.

VI.5.3.2. [Ru^{III}Cl₃(trpy')], 1'

Una dissolució de 262 mg (1.004 mmols) de Ru^{III}Cl₃·3H₂O i 307 mg (1.004 mmols) de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina (trpy'), en 125 mL d'EtOH, es manté a reflux durant 4 hores sota condicions d'atmosfera inert. El sòlid obtingut després de refredar el cru de la reacció a temperatura ambient es filtra i es renta amb 5 mL d'EtOH fred, èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 74% (398mg) de 1'. IR: $\nu = 3081, 3045, 1598, 1546, 1463, 1427, 1402, 1245, 1220, 1189, 1151, 1012, 889, 813, 786, 750 \text{ cm}^{-1}$; Anàl. exp. (calc.) per C₂₂H₁₇Cl₃N₃Ru·2H₂O: C, 46.52 (46.61); H, 3.75 (3.73); N, 7.39 (7.41).

VI.5.3.3. out,out-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy)₂]PF₆, 3a

En una dissolució de 122 mg (0.278 mmols) de [RuCl₃(trpy)], 1, i 35 mg (0.825 mmols) de LiCl, en 20 mL d'una mescla EtOH:H₂O en relació (3:1), s'afegeixen 0,078ml (0.552 mmols) de Et₃N i es manté en agitació durant 30 minuts. Tot seguit s'afegeixen 205mg (0.278mmols) de out-[RuCl(Hbpp)(trpy)]PF₆. La mescla es manté a reflux durant 4 hores sota condicions d'atmosfera inert i en absència de llum. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i es filtra el sòlid el qual correspon al complex desitjat. Aquest sòlid es renta amb EtOH fred (10ml), èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 180 mg (58.63%). ¹H-RMN (400 MHz, CD₃CN, 25°C) δ : 9.56 (d, $J_{5-4} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H5), 8.13 (d, $J_{2-3} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H2), 8.00 (t, $J_{3-2} = 6.8 \text{ Hz}$, $J_{3-4} = 4.4 \text{ Hz}$, 2H, H3), 7.99 (d, $J_{14-15} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H, H14), 7.86 (d, $J_{11-10} = 6 \text{ Hz}$, 4H, H11), 7.84 (t, $J_{15-14} = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, H15), 7.80 (s, 1H, H7), 7.69 (t, $J_{10-9} = J_{10-11} = 6 \text{ Hz}$, 4H, H10), 7.34 (t, $J_{4-3} = J_{4-5} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H4), 7.16 (d, $J_{8-9} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H, H8), 6.90 (t, $J_{9-8} = J_{9-10} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H, H9). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VI-2a. UV-vis (CH₂Cl₂, 10⁻⁴M) λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 240 (54985), 276 (49580), 315 (48885), 387 (24760), 492 (11305), 646 (2200), 703 (2300); E_{1/2} (Ru^{II,III}/Ru^{III,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.55 V i E_{1/2} (Ru^{III,II}/Ru^{II,III}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.80 V vs. SSCE; IR(cm⁻¹): ν , 3112, 3062, 3037, 1602, 1546, 1461, 1446, 1384, 838, 763; Anàl. exp. (calc.) per C₄₃H₃₂Cl₂F₆N₁₀PRu₂·2H₂O: C, 44.95 (45.19); H, 3.30 (3.17); N, 12.10 (12.25).

VI.5.3.4. [Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂](PF₆)₃, 4a i 4b

Es dissolen 60mg (0.054mmols) del complex out,out-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy)₂](PF₆), 3a, i 28mg (0.163mmols) d'AgNO₃ en 20 mL d'una mescla acetona:H₂O en relació (3:2). La mescla anterior es manté a reflux durant 3 hores sota atmosfera inert i en absència de llum. A continuació es deixa refredar el cru de la reacció en un bany de gel i es filtra amb celite, eliminant així l'AgCl format. L'addició de 2 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆ en H₂O i la posterior evaporació de l'acetona permet obtenir la mescla d'isòmers 4a-b que s'aïllen per filtració. Rendiment: 73 mg (64.38%). ¹H-RMN (200 MHz, acetone-d₆, 25°C) δ isòmer 4b: 9.40

(d, $J_{5-4} = 6$ Hz, 1H, H5), 8.55 (d, $J_{2-3} = 8$ Hz, 1H, H2), 8.43 (m, 3H, H3, H20), 8.28 (d, $J_{17-16} = J_{25-24} = 8$ Hz, 4H, H17, H25), 8.25-7.97 (m, 7H, H22, H24, H28, H7), 7.82 (t, $J_{16-17} = J_{16-15} = J_{29-28} = 8$ Hz, 3H, H16, H29), 7.67 (t, $J_{4-3} = J_{4-5} = 6$ Hz, 1H, H4), 7.65 (d, $J_{10-11} = 7$ Hz, 1H, H10), 7.54 (t, $J_{21-20} = J_{23-22} = J_{23-24} = 7$ Hz, 3H, H21, H23), 7.42 (m, 1H, H11), 7.02 (t, $J_{15-14} = J_{15-16} = 8$ Hz, 2H, H15), 6.53 (m, 4H, H12, H13, H14); isòmer **4a**: 8.82 (d, $J_{5-4} = 6$ Hz, 2H, H5), 8.25-7.97 (m, 14H, H2, H3, H11, H14, H15), 7.9 (s, 1H, H7), 7.82 (t, 4H, H10), 7.4 (m, 2H, H4), 7.23 (d, $J_{8-9} = 5$ Hz, 4H, H8), 7.02 (t, 4H, H9). Per l'assignació de l'espectre de l'isòmer *in,out*-**4b** s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VI-2c. Per l'isòmer *out,out*-**4a**, en canvi, s'ha utilitzat la mateixa numeració que la de la Figura VI-2a del clorocomplex derivat. **UV-vis (acetona, 10^{-4} M)** λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 364 (25800), 467 (12286), 593 (3200), 658 (2320); **IR(cm^{-1})**: ν , 3110, 2927, 2856, 1691, 1606, 1548, 1448, 1386, 1282, 1249, 1162, 831, 763; **Anàl. exp. (calc.)** per $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{F}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{P}_3\text{Ru}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 37.30 (37.43); H, 2.80 (2.77); 10.10 (10.15).

VI.5.3.5. *out*-[RuCl(Hbpp)(trpy')]PF₆, **2'**

Es dissolen 249 mg (0.452mmol) del complex *cis(out),cis*-[RuCl₂(Hbpp)(dms_o)₂],^{17a} i 146 mg (0.452mmol) de trpy' amb 150ml de MeOH. La mescla es manté a reflux durant 12 hores. La dissolució resultant es concentra i es posa a un bany de gel fins a observar l'aparició d'un sòlid de color groc corresponent al complex (**1**) que no ha reaccionat. La dissolució resultant després de filtrar aquest sòlid s'evapora a sequedat. El sòlid resultant es purifica per columna d'alúmina neutra utilitzant la mescla d'eluent CH₂Cl₂/CH₃CN en relació (1:1). La primera fracció de color rosat corresponent al producte de fórmula general *out*-[RuCl(bpp)(trpy')], s'evapora a sequedat i el sòlid resultant es torna a dissoldre en MeOH. Tot seguit s'addicionen unes gotes de HCl 2M per tal de protonar el lligand bpp i 1ml de NH₄PF₆. El volum es redueix de nou fins que s'observa l'aparició d'un precipitat corresponent al producte desitjat. Aquest complex es filtra i s'asseca amb èter. Rendiment: 105 mg (28,07%). **¹H-RMN (200MHz, MeOD, 25°C)** δ : 10.11 (d, 1H, H5), 8.37 (s, 2H, H20), 8.25 (m, 3H, H2, H3, H10), 8.15 (m, 2H, H17), 7.81 (d, 2H, H23), 7.79 (m, 3H, H4, H16), 7.59 (m, 3H, H12, H14), 7.45 (m, 4H, H7, H13, H15), 7.18 (m, 3H, H11, H24), 2.47 (s, 3H, H26). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura S-1a. **UV-vis (MeOH, 10^{-4} M)** λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 233 (38051), 283(51740), 316 (32545), 370(10901), 404(8512), 497 (9763). **$E_{1/2}$ (Ru^{III}/Ru^{II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.61 V vs. SSCE.** **IR(cm^{-1})**: ν , 1598, 1465, 1442, 1403, 838, 784, 767; **Anàl. exp. (calc.)** per $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{ClF}_6\text{N}_7\text{PRu}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: C, 48.07(48.20); H, 3.51(3.69); N, 11.41(11.24).

VI.5.3.6. *out,out*-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy')]₂PF₆, **3a'**

En una dissolució de 200 mg (0.376 mmols) de [RuCl₃(trpy')], **1'**, i 48 mg (1.128 mmols) de LiCl, en 20 mL d'una mescla EtOH:H₂O en relació (3:1), s'afegeixen 0.104 mL (0.752 mmols) de Et₃N i es manté en agitació durant 30 minuts. Tot seguit s'afegeixen 310mg (0.376 mmols) de *out*-[RuCl(Hbpp)(trpy')]PF₆, **2'**. La mescla es manté a reflux durant 4 hores sota condicions

d'atmosfera inert i en absència de llum. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i es filtra el sòlid el qual correspon al complex desitjat. Aquest sòlid es renta amb EtOH fred (10ml), èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 170 mg (70,24%). **¹H-RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C)** δ: 9.62 (d, J_{5-4} = 6 Hz, 2H, H5), 8.18 (d, J_{2-3} = 7.8 Hz, 2H, H2), 8.13 (s, 2H, H14), 8.04 (m, 2H, H3), 8.02 (m, 2H, H11), 7.88 (s, 1H, H7), 7.76 (m, 2H, H10), 7.73 (m, 2H, H17), 7.38 (t, J_{4-3} = J_{4-5} = 6 Hz, 2H, H4), 7.28 (d, J_{18-17} = 8 Hz, 2H, H18), 7.19 (d, J_{8-9} = 6.2 Hz, 2H, H8), 6.91 (t, J_{9-10} = J_{9-8} = 6.2 Hz, 2H, H9), 2.54 (s, 3H, H20). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VI-2b. **UV-vis (CH₂Cl₂, 10⁻⁴M)** λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 234 (47262), 281 (49230), 318(47075), 383 (24839), 502(13895), 656(2430), 720(2419); **$E_{1/2}$ (Ru^{III,III}/Ru^{II,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.57 V i $E_{1/2}$ (Ru^{III,III}/Ru^{II,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.80 V vs. SSCE; IR(cm⁻¹):** ν , 3126, 3066, 3048, 2975, 1604, 1542, 1463, 1429, 1403, 1249, 1157, 835, 779, 755; **Anàl. exp. (calc.)** per C₅₇H₄₄Cl₂F₆N₁₀PRu₂·3H₂O: C, 50.93(51.05); 3.62(3.75); 10.20(10.44).

VI.5.3.7. [Ru₂(bpp)(trpy')₂(H₂O)₂](PF₆)₃, 4a' i 4b'

Es dissolen 20mg (0.015 mmols) del complex out,out-[Ru₂Cl₂(bpp)(trpy')₂]PF₆, **3a'**, i 8 mg (0.045 mmols) de AgNO₃ en 30 mL d'una mescla acetona:H₂O en relació (3:2). La mescla anterior es manté a reflux durant 3 hores sota atmosfera inert i en absència de llum. A continuació es deixa refredar el cru de la reacció en un bany de gel i es filtra amb celite, eliminant així l'AgCl format. L'addició de 2 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆ en H₂O i la posterior evaporació de l'acetona permet obtenir la mescla d'isòmers **4a'-b'** que s'aïllen per filtració. Rendiment: 15 mg (65.21%). **UV-vis (acetona, 10⁻⁴M)** λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 360 (23154), 484 (12405); **IR(cm⁻¹):** ν , 3116, 2929, 2856, 1606, 1544, 1465, 1403, 1195, 1162, 833, 786, 763; **Anàl. exp. (calc.)** per C₅₇H₄₇F₁₈N₁₀O₂P₃Ru₂·2.5H₂O: C, 43.10 (43.16); H, 3.30 (3.30); N, 8.91 (8.83).

VI.5.3.8. [Ru₂(μ -Cl)(bpp)(trpy')₂](PF₆)₂, 3c'

Es dissolen 200 mg (0.376 mmols) del complex RuCl₃trpy', **1'**, i 48 mg (1.128 mmols) de LiCl en 40 mL de MeOH. Tot seguit s'afegeixen 0.104 mL (0.752 mmols) de NEt₃. La dissolució es manté en agitació durant 20 minuts a temperatura ambient i a continuació s'afegeixen 10 mL de MeOH contenint 41 mg (0.185 mmols) del lligand Hbpp i 0.011 g (0.185 mmols) de MeONa. La mescla es manté a reflux durant 4 hores. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i s'irradia amb una bombeta durant tota la nit. La dissolució resultant es filtra i s'addiciona 1ml de dissolució saturada de NH₄PF₆. El volum de la dissolució es redueix fins a observar l'aparició d'un precipitat el qual es purifica per columna cromatogràfica utilitzant alúmina neutra com a suport sòlid. Una primera fracció corresponent a un subproducte s'elueix amb CH₂Cl₂. Una segona fracció corresponent al complex desitjat s'elueix amb acetona. Aquesta segona fracció es redueix a sequedat i el sòlid obtingut es torna a dissoldre en

acetona addicionant de nou 1ml de dissolució saturada de NH_4PF_6 . El volum es torna a reduir fins a observar l'aparició d'un precipitat el qual es filtra i es renta amb H_2O freda (10 mL), èter dietílic (3 x 10) mL i s'asseca sota buit. Rendiment: 90 mg (34.22%). **$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_3CN , 25°C)** δ : 8.86 (s, 4H, H14), 8.62 (d, J_{11-10} = 8 Hz, 4H, H11), 8.43 (s, 1H, H7), 8.31 (d, J_{8-9} = 6 Hz, 4H, H8), 8.18 (d, J_{2-3} = 8 Hz, 2H, H2), 7.91 (d, J_{17-18} = 8.4 Hz, 4H, H17), 7.85 (t, J_{10-9} = J_{10-11} = 8 Hz, 4H, H10), 7.73 (t, J_{3-2} = J_{3-4} = 8 Hz, 2H, H3), 7.53 (t, J_{9-8} = J_{9-10} = 6 Hz, 4H, H10), 7.43 (d, J_{5-4} = 6 Hz, 2H, H5), 7.31 (d, J_{18-17} = 8.4 Hz, 4H, H18), 6.72 (t, J_{4-3} = J_{4-5} = 8 Hz, 2H, H4), 2.32 (s, 3H, H20); **$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 25°C)**: δ , 159.8 (C12), 159.2 (C1), 159.1 (C13), 154.2 (C5), 153.9 (C8), 148.8 (C6), 146.6 (C15), 140.6 (C19), 137.3 (C10), 137.2 (C3), 134.4 (C16), 130.3 (C18), 127.7 (C9,C17), 124.1 (C11), 122.5 (C4), 120.8 (C2), 120.2 (C14), 103.6 (C7), 20.6 (C20). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura S-1b de l'anàleg estructural contenint el lligand (μ -OAc). **UV-vis (CH_2Cl_2 , 10^{-4}M)** λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 227 (47829), 284 (58895), 317 (58059), 381 (25360), 481 (18179), 513 (18646), 667 (sh, 1430); $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 0.73 V i $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 1.13 V vs. SSCE; **IR(cm^{-1})**: ν , 3068, 2956, 2925, 2856, 1606, 1596, 1477, 1436, 1403, 833, 777, 755; **Anàl. exp. (calc.)** per $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{ClF}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 48.30 (48.43); 3.29 (3.20); 9.80 (9.90).

VI.5.3.9. $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{trpy}')_2](\text{PF}_6)_2$, **5c'**

Es dissolen 87 mg (0.062 mmols) de $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{ttrpy}')_2](\text{PF}_6)_2$, **3c'**, i 42 mg (0.308 mmols) d'acetat de sodi amb 20 mL d'una mescla acetona/ H_2O en relació 3:1. La dissolució es manté a reflux durant 1h 30min. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i es filtra. Una vegada filtrada la dissolució s'afegeixen 2 ml de dissolució saturada de NH_4PF_6 i es redueix el volum de la dissolució fins a observar la formació de precipitat. El producte es filtra i es renta amb H_2O , èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 77% (68mg) de **5c'**. **$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_3CN , 25°C)** δ : 8.98 (s, 4H, H14), 8.75 (d, J_{11-10} = 8 Hz, 4H, H11), 8.45 (s, 1H, H7), 8.38 (d, J_{8-9} = 6 Hz, 4H, H8), 8.12 (d, J_{2-3} = 8 Hz, 2H, H2), 8.01 (d, J_{17-18} = 8.4 Hz, 4H, H17), 7.95 (t, J_{10-9} = J_{10-11} = 8 Hz, 4H, H10), 7.65 (t, J_{3-2} = J_{3-4} = 8 Hz, 2H, H3), 7.44 (t, J_{9-8} = J_{9-10} = 6 Hz, 4H, H9), 7.39 (d, J_{5-4} = J_{18-17} = 6 Hz, 6H, H5, H18), 6.75 (t, J_{4-3} = J_{4-5} = 8 Hz, 2H, H4), 2.34 (s, 3H, H20), 0.38 (s, 3H, H22); **$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN , 25°C)**: δ , 192.1 (C21), 160.4 (C12), 160.2 (C13), 156.9 (C1), 154.2 (C8), 153.3 (C5), 152.1 (C6), 146.5 (C15), 140.6 (C19), 137.5 (C10), 136.2 (C2), 134.3 (C16), 130.4 (C18), 127.6 (C9,C17), 124.2 (C11), 122.4 (C4), 120.2 (C14), 119.9 (C2), 104.2 (C7), 25.6 (C20). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura S-1b. **UV-vis (CH_2Cl_2)** [λ_{max} /nm; (ϵ)/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]: 227(53925), 284(66758), 315(65199), 370 (31163), 497 (16573), 542 (16963); $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 0.71 V i $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH_2Cl_2 + 0.1M TBAH) = 1.03 V vs. SSCE; **IR**: ν = 3068, 2956, 2925, 2856, 1606, 1536, 1454, 1402, 833, 790, 767, 757, 740, 555; **Anàl. exp. (calc.)** per $\text{C}_{67}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 49.10 (49.00); H, 3.60 (3.41); N, 9.60 (9.68).

VI.5.3.10. *up, down*-[Ru₂Cl₂(bpp)(bpea)₂] PF₆, 7

Es dissolen 200 mg (0.460 mmols) del complex RuCl₃bpea, **6**, i 56 mg (1.380 mmols) de LiCl en 40 mL d'una mescla EtOH:H₂O en relació (3:1). Tot seguit s'afegeixen 0.128 mL (0.920 mmols) de NEt₃. La dissolució es manté en agitació durant 20 minuts a temperatura ambient i a continuació s'afegeixen 51 mg (0.230 mmols) del lligand Hbpp i 26 mg (0.230 mmols) de MeONa dissolts en 10 mL d'EtOH. La mescla es manté a reflux durant 3 hores. A continuació es refreda la dissolució a temperatura ambient i s'afegeix 1 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆. Tot seguit es redueix el volum de la dissolució fins a observar l'aparició d'un precipitat el qual es filtra i es purifica per cromatografia flash utilitzant alumina neutra com a suport sòlid i CH₂Cl₂ com a eluent. Rendiment: 47.61% (120mg) de **7**. **¹H-RMN (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C)** δ: 9.33 (d, *J*₈₋₉= 5.4 Hz, 2H, H8), 8.64 (d, *J*₁₄₋₁₅= 5.4 Hz, 2H, H14), 7.97 (d, *J*₂₋₃= 7.85 Hz, 2H, H2), 7.85 (d, *J*₅₋₄= 5.4 Hz, 2H, H5), 7.80 (s, 1H, H7), 7.76 (t, *J*₃₋₂= *J*₃₋₄= 7.85 Hz, 2H, H3), 7.46 (t, *J*₁₀₋₁₁= *J*₁₀₋₉= 7.7 Hz, 2H, H10), 7.10 (t, *J*₁₆₋₁₇= *J*₁₆₋₁₅= 7.70 Hz, 2H, H16), 7.02 (t, *J*₉₋₈= *J*₉₋₁₀= 5.4 Hz, 2H, H9), 6.97 (m, 6H, H4, H11, H17), 6.26 (t, *J*₁₅₋₁₄= *J*₁₅₋₁₆= 5.4 Hz, 2H, H15), 4.93 (d, *J*_{H19a-H19b}= 14 Hz, 2H, H19a), 3.77 (d, *J*_{H13a-H13b}= 14 Hz, 2H, H13a), 3.75 (d, *J*_{H19b-H19a}= 14 Hz, 2H, H19b), 3.36 (d, *J*_{H13b-H13a}= 14 Hz, 2H, H13b), 2.15 (m, 2H, H20a), 2.00 (m, 2H, H20b), 0.92 (t, *J*₂₁₋₂₀= 7.15 Hz, 6H, H21); **¹³C-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C)**: δ, 163.5 (C12), 161.3 (C18), 157.0 (C1), 154.6 (C6), 153.7 (C8), 153.3 (C14), 151.0 (C5), 135.1 (C3), 134.8 (C10), 133.0 (C16), 124.4 (C15), 123.6 (C9), 121.9 (C11,C17), 120.2 (C4), 119.3 (C2), 104.4 (C7), 68.2 (C19), 66.8 (C13), 57.6 (C20), 7.3 (C21). Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VI-2e. **UV-vis (MeOH) [λ_{max}/nm; (ε)/M⁻¹cm⁻¹]**: 250 (35666), 283 (37022), 377 (sh, 37447), 402 (42933). **E_{1/2} (Ru^{III,III}/Ru^{II,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.37 V** i **E_{1/2} (Ru^{III,III}/Ru^{II,III}) (CH₂Cl₂ + 0.1M TBAH) = 0.72 V** vs. SSCE; **IR**: ν, 3066, 2923, 2858, 1606, 1540, 1461, 1444, 835, 759; **Anàl. exp. (calc.)** per C₄₁H₄₃Cl₂F₆N₁₀PRu₂·1.5Et₂O: C, 48.83(46.85); H, 4.90(4.85); N, 11.48(11.62).

VI.5.3.11. *up, down*-[Ru₂(bpp)(bpea)(H₂O)₂] (PF₆)₃, 8

Es dissolen 56 mg (0.051 mmols) del complex *up,down*-[Ru₂Cl₂(bpp)(bpea)]PF₆, **7**, i 19 mg (0.111 mmols) de AgNO₃ en 20 mL d'una mescla acetona:H₂O en relació (1:1). La mescla anterior es manté a reflux durant 5 hores i després es refreda a un bany de gel. Aquesta mescla es filtra amb celite per tal d'eliminar l'AgCl format al llarg de la reacció. Després s'addiciona 1 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆ i es redueix el volum fins a observar l'aparició d'un precipitat corresponent el producte desitjat. Aquest producte es filtra i s'asseca sota buit. Rendiment: 40 mg (57.49%). **¹H-RMN (200 MHz, dmsO-d₆, 25°C)** δ: 8.99 (d, 2H, H8), 8.49 (d, 2H, H2), 8.46 (d, 2H, H14), 8.32 (s, 1H, H7), 8.29 (d, 2H, H5), 7.82 (m, 4H, H3, H10), 7.42 (d, 4H, H4, H11), 7.4-7.1 (m, 4H, H16, H9), 6.94 (d, 2H, H17), 6.60 (t, 2H, H15), 4.66 (d, 2H, H19a), 4.38 (m, 4H, H13a, H13b), 4.16 (d, 2H, H13b), 3.01 (m, 2H, H20a), 2.25 (m, 2H, H20b), 1.14 (m, 6H, H21); Com que d'aquest complex no s'han obtingut cristalls adequats per a

realitzar la seva difracció de raigs X, per l'assignació de l'espectre s'ha utilitzat la mateixa numeració que apareix en l'estructura cristal·lina del complex **7**. **UV-vis (MeOH) [λ_{\max} /nm; (ϵ)/M⁻¹cm⁻¹]:** 246 (34247), 283 (28393), 335 (sh, 24441), 374 (33396).

VI.5.4. Procediment per a la determinació d'oxigen amb el GC

Les mesures dels sistemes catalítics que generen quantitats importants d'oxigen s'han portat a terme amb un GC de la marca Thermoquest Trace equipat amb un detector de conductivitat tèrmica i una columna de dimensions (30 m x 0.32 mm x 10 μ m) amb un tamany de porus de 5 Å. El gas portador és heli (flux de 2 mL/min) i la temperatura de treball de la columna és de 40 °C. En un experiment típic, un vial desgasat, tapat amb un sèptum i equipat amb un agitador magnètic, contenint 112 mg (0.204 mmols) de nitrat de Ce^{IV} ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) dissolts en 2 mL d'una dissolució desgasada de CF₃SO₃H 0.1 M, s'hi afegeixen 50 μ L d'una dissolució desgasada de concentració 2mM del complex en acetonitril (per una relació molar [Ce(IV)]/[Complex] de 1000/1 s'afegeixen 10 μ L d'aquesta dissolució). És important recordar que donada la fotosensibilitat que presenta el complex **3a**, la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular per part d'aquest complex s'ha de realitzar sota condicions d'absència de llum. Els mols totals d'oxigen generats per aquest sistema es determinen injectant volums coneguts (500 μ L) de la fase gas que conté el vial, al GC equipat amb el detector de conductivitat tèrmica. Aquests mols es determinen a partir de la recta de calibrat, obtinguda injectant volums coneguts d'oxigen molecular pur en un vial contenint 102 mg de nitrat de Ce^{IV} i 2 mL de dissolució de CF₃SO₃H 0.1 M, sense el catalitzador **3a**, i coneixent el volum mort del vial. Els blancs s'han realitzat seguint el mateix procediment experimental, però, sense afegir el complex **3a**.

VI.5.5. Procediment per a la determinació d'oxigen amb el sensor d'oxigen

Les mesures dels sistemes catalítics que generen petites quantitats d'oxigen s'han portat a terme amb un sensor d'oxigen, equipat amb un elèctrode de Clark, com el que es mostra a la Figura VI-11. En un experiment típic, la cel·la del sensor d'oxigen contenint 112 mg (0.204 mmols) de nitrat de Ce^{IV} ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) dissolts en 2 mL d'una dissolució de CF₃SO₃H 0.1 M, es desgasa durant uns 10 minuts, sota corrent de N₂. Tot seguit s'elimina la fase gasosa de la cel·la i s'addicionen 10 μ L d'una dissolució desgasada de concentració 2mM del complex en acetonitril. Immediatament després es tanca el sistema per tal d'evitar l'entrada d'oxigen de l'exterior i començar a enregistrar l'oxigen generat pel catalitzador. És important recordar que donada la fotosensibilitat que presenta el complex **3a**, la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular per part d'aquest complex s'ha de realitzar sota condicions d'absència de llum. Els blancs s'han realitzat seguint el mateix procediment experimental, però, sense afegir el complex.

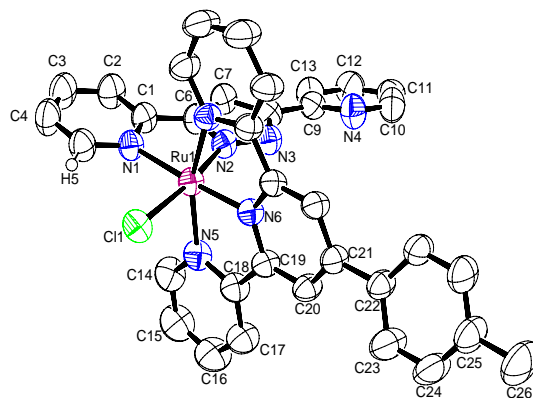


Figura VI-11 Sensor d'oxigen

VI.6. Material suplementari

Figura S-1 Diagrames ORTEP (el·lipsoïdes al 50% de probabilitat) de l'estructura molecular dels complexos: a) **2'** i b) **5c'**.

a)



b)

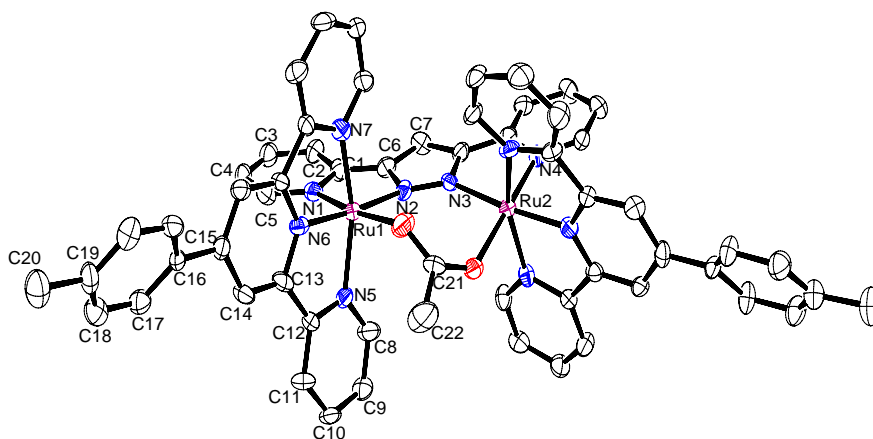


Figura S-2 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C) del complex **3a**: a) COSY i b) NOESY.

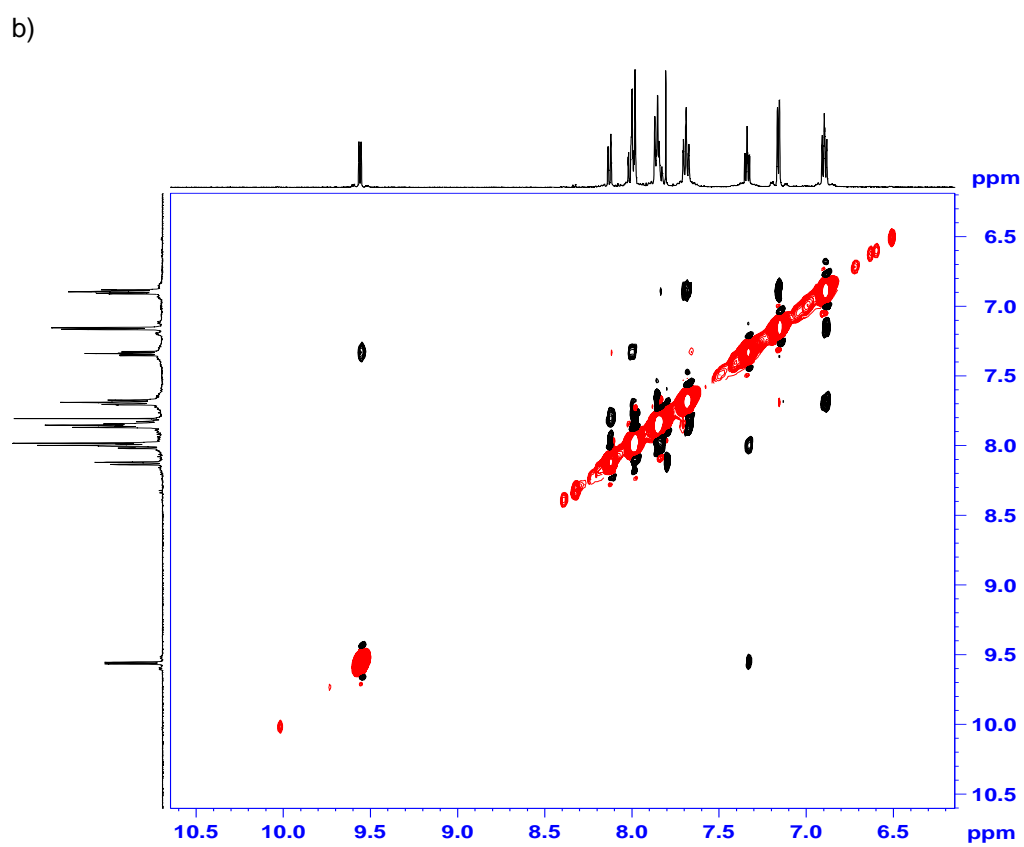
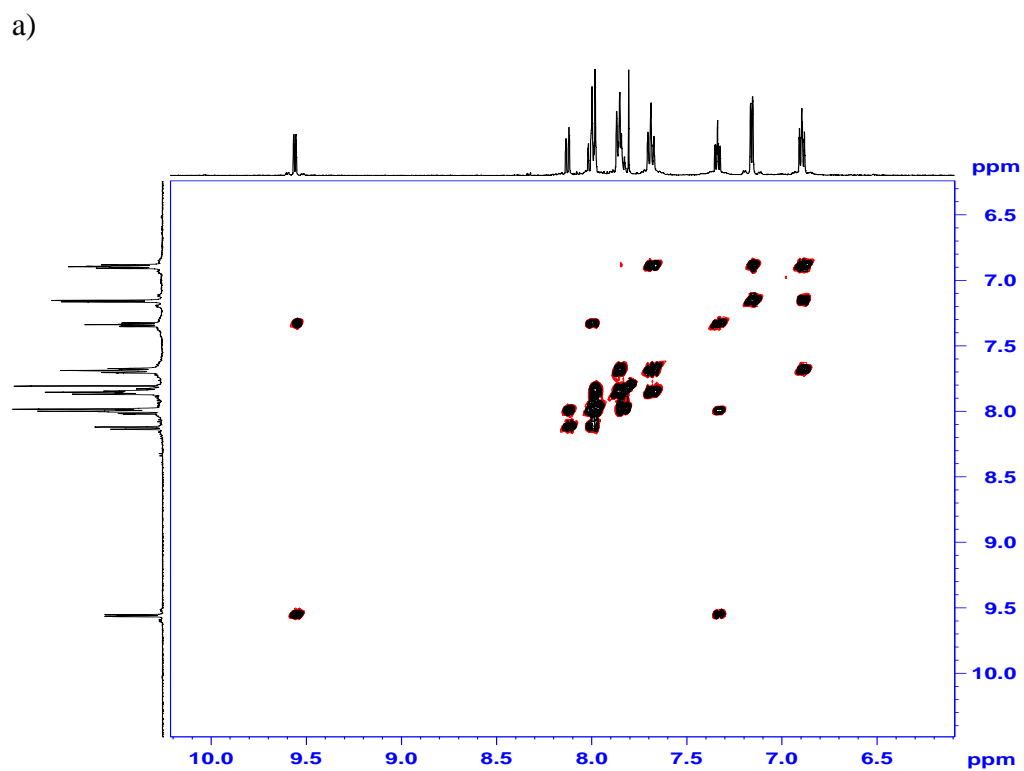
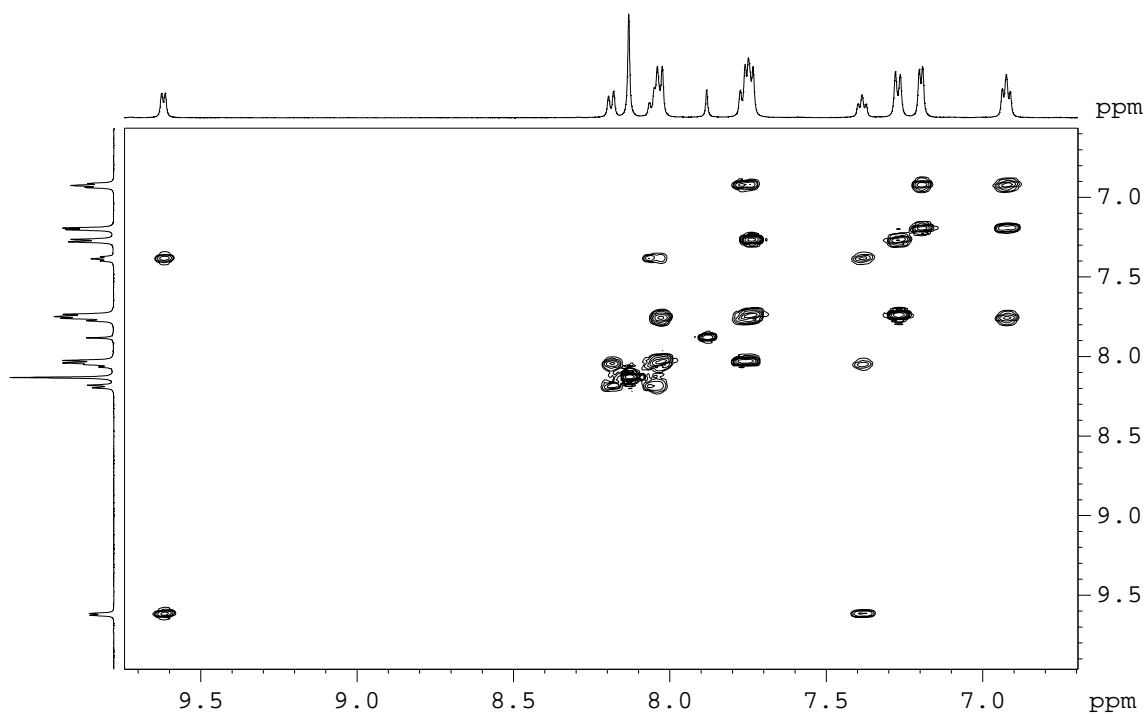
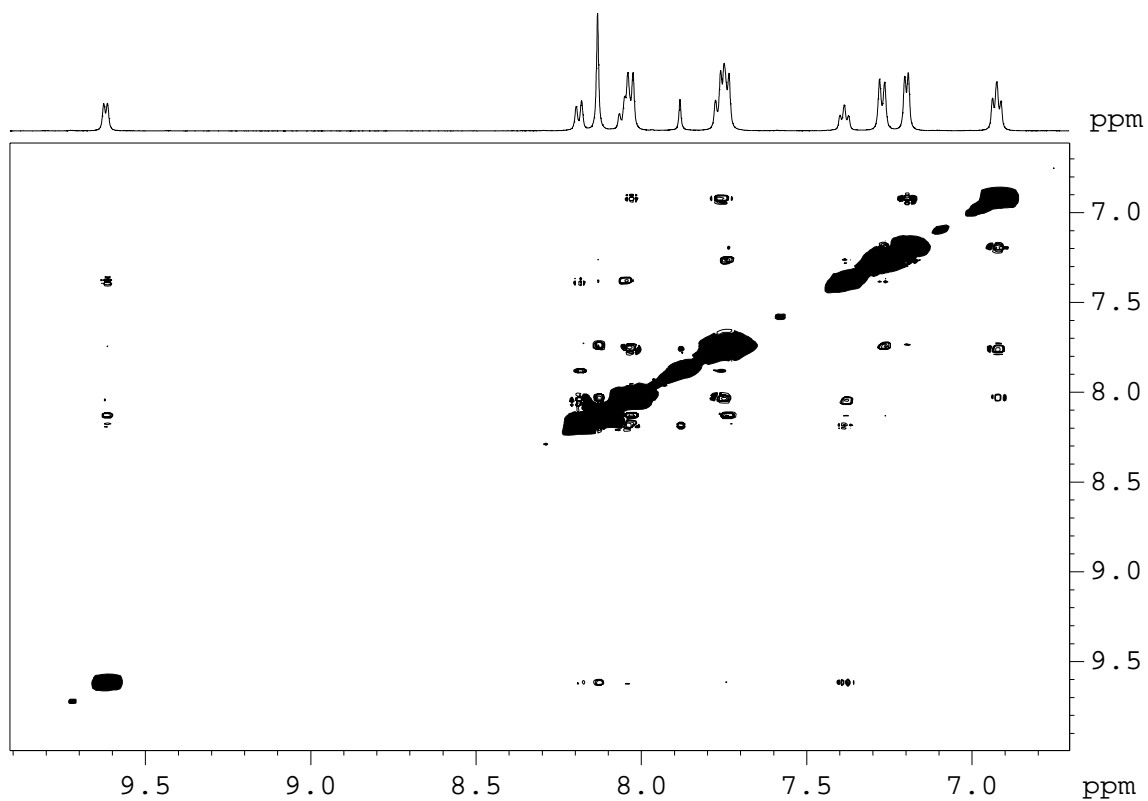


Figura S-3 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C) del complex **3a'**: a) COSY, b) NOESY, c) HSQC, d) HMBC i e) ¹³C-RMN (101.13 MHz).

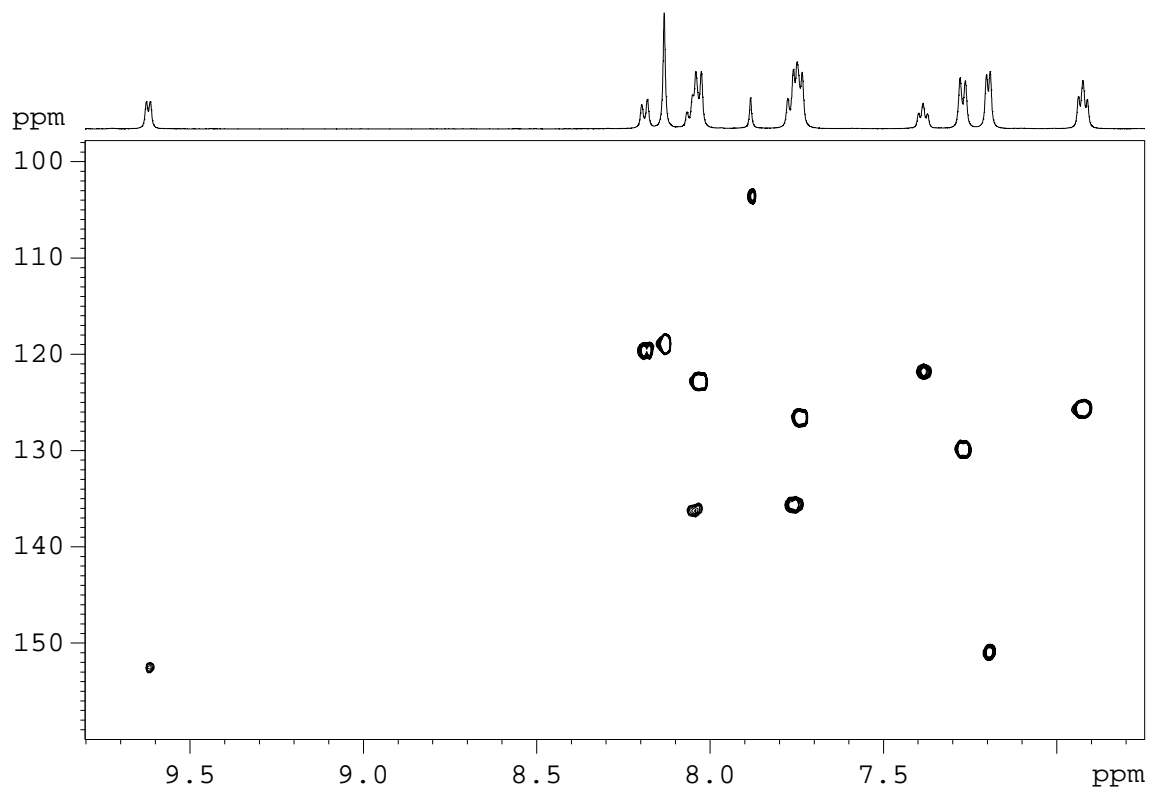
a)



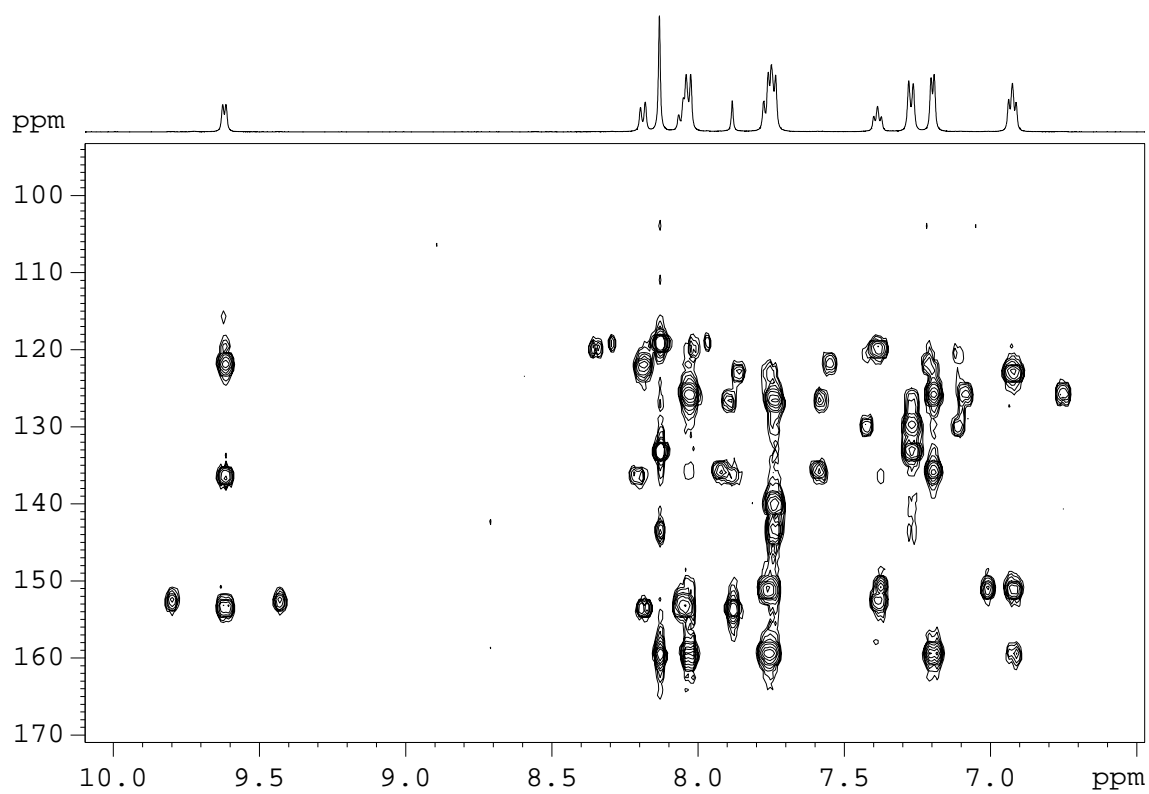
b)



c)



d)



e)

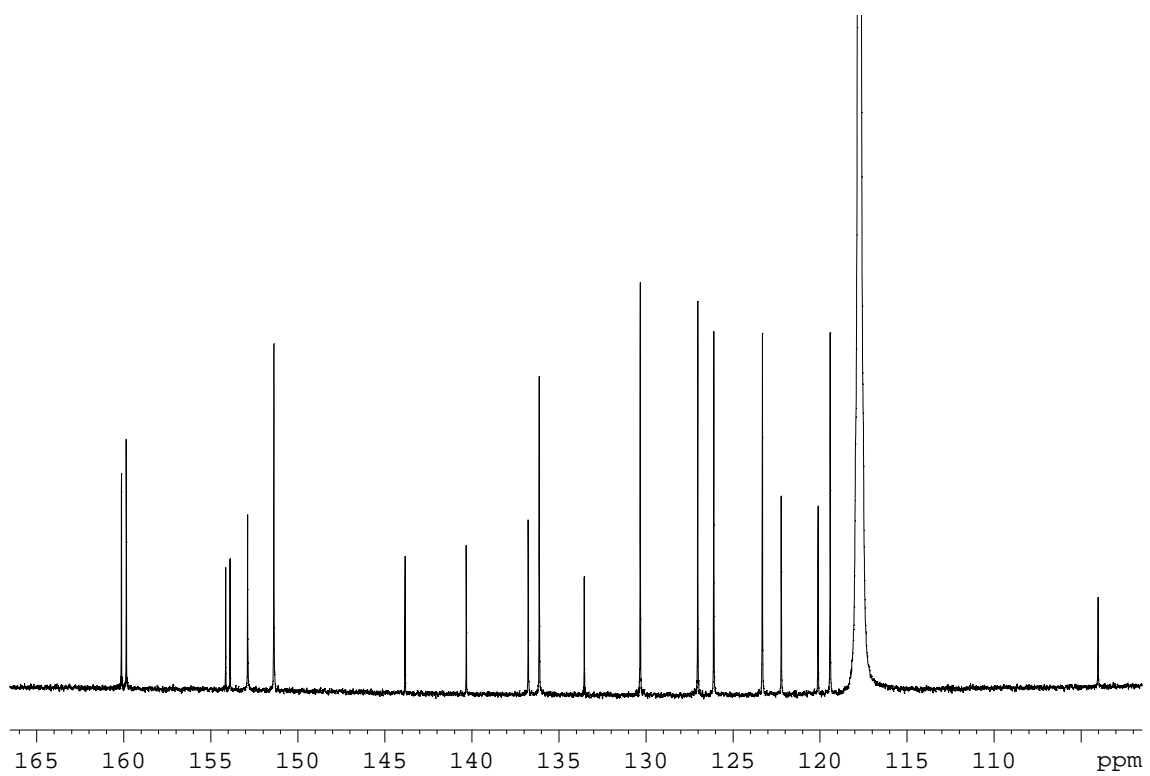


Figura S-4 Espectres de RMN (200 MHz, acetona-d₆, 25°C) de la mescla d'isòmers **4a'** i **4b'**.

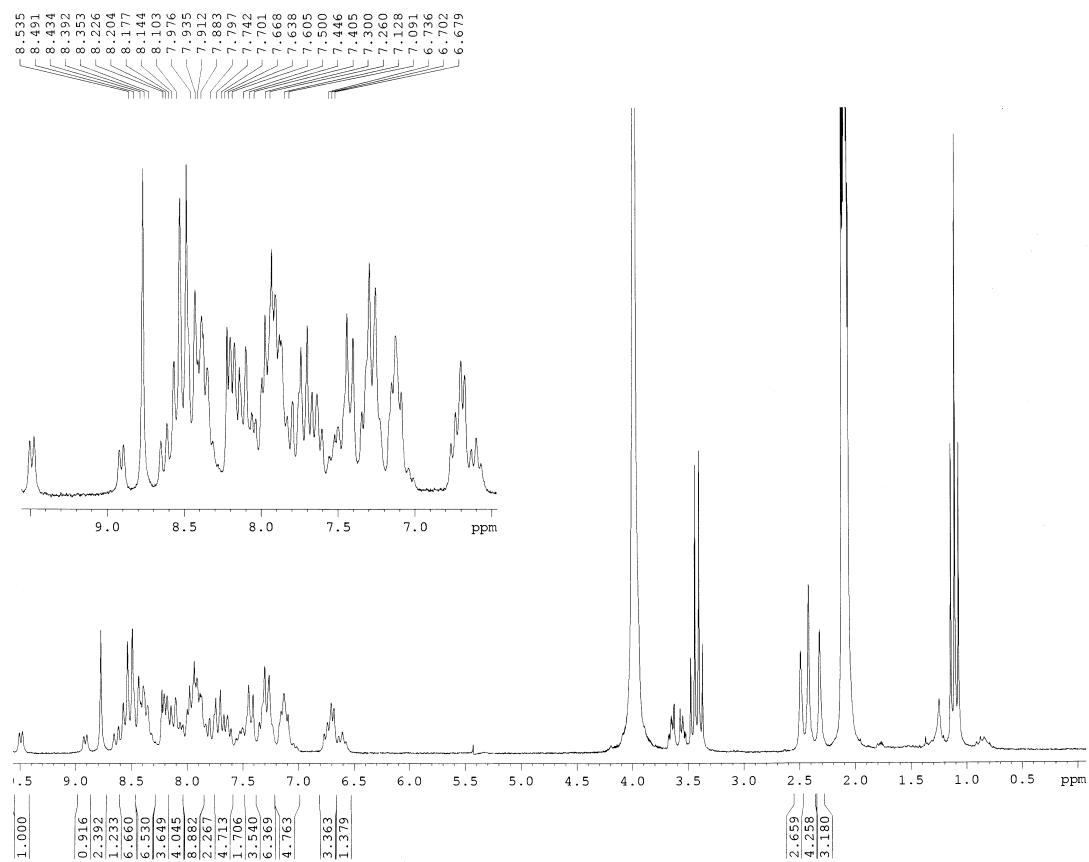
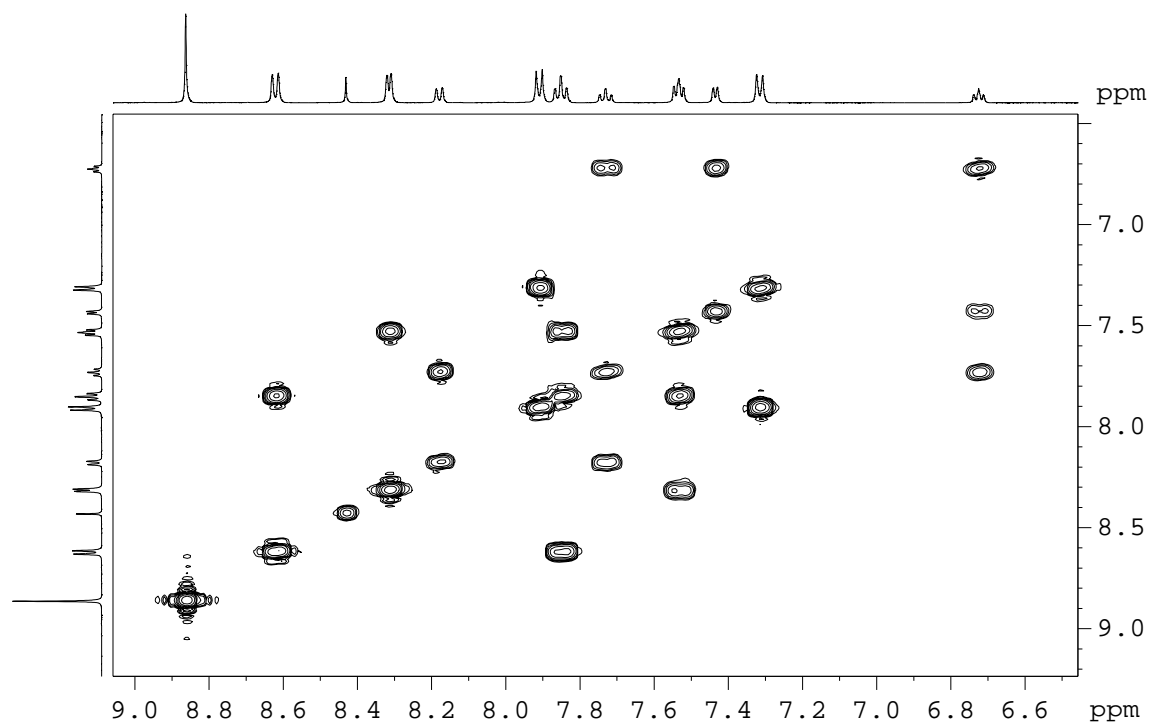
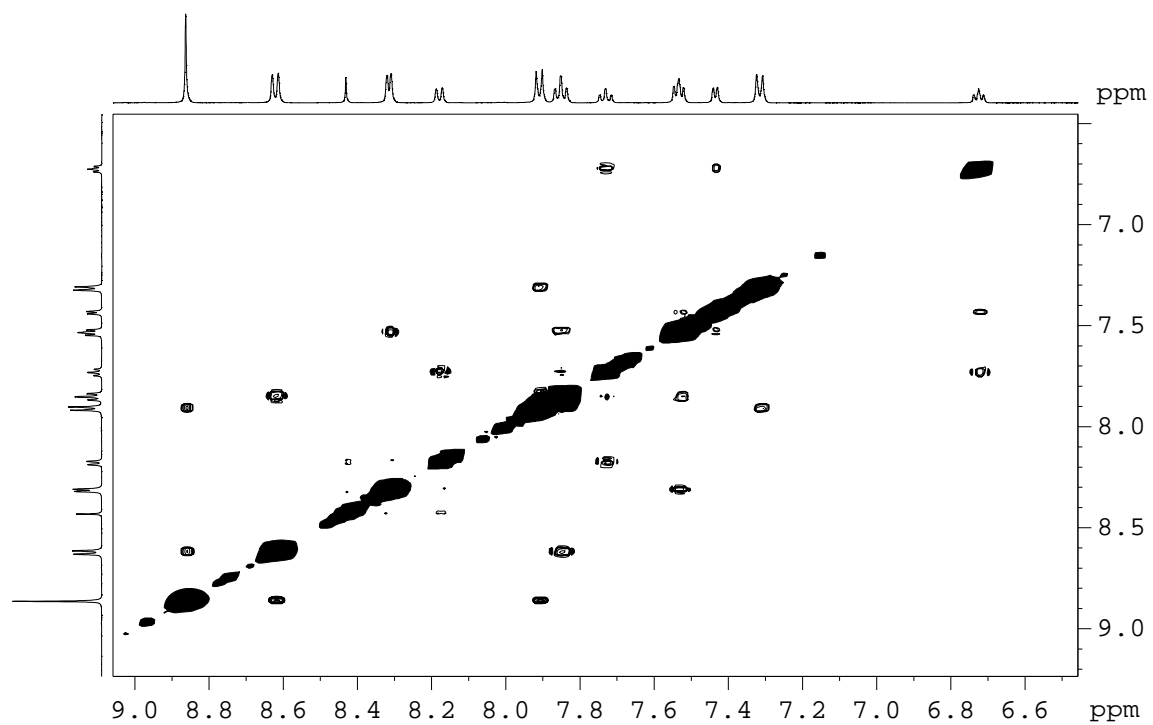


Figura S-5 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C) del complex **3c'**: a) COSY, b) NOESY, c) HSQC, d) HMBC i e) ¹³C-RMN (101.13 MHz).

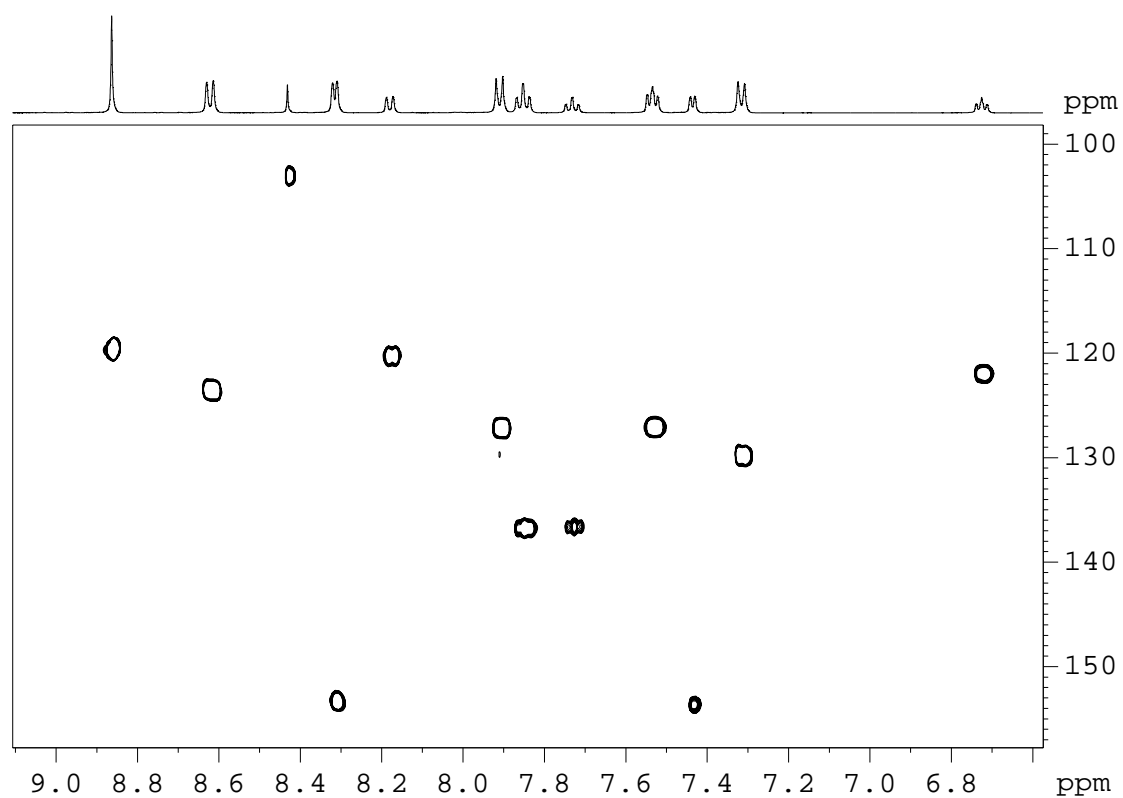
a)



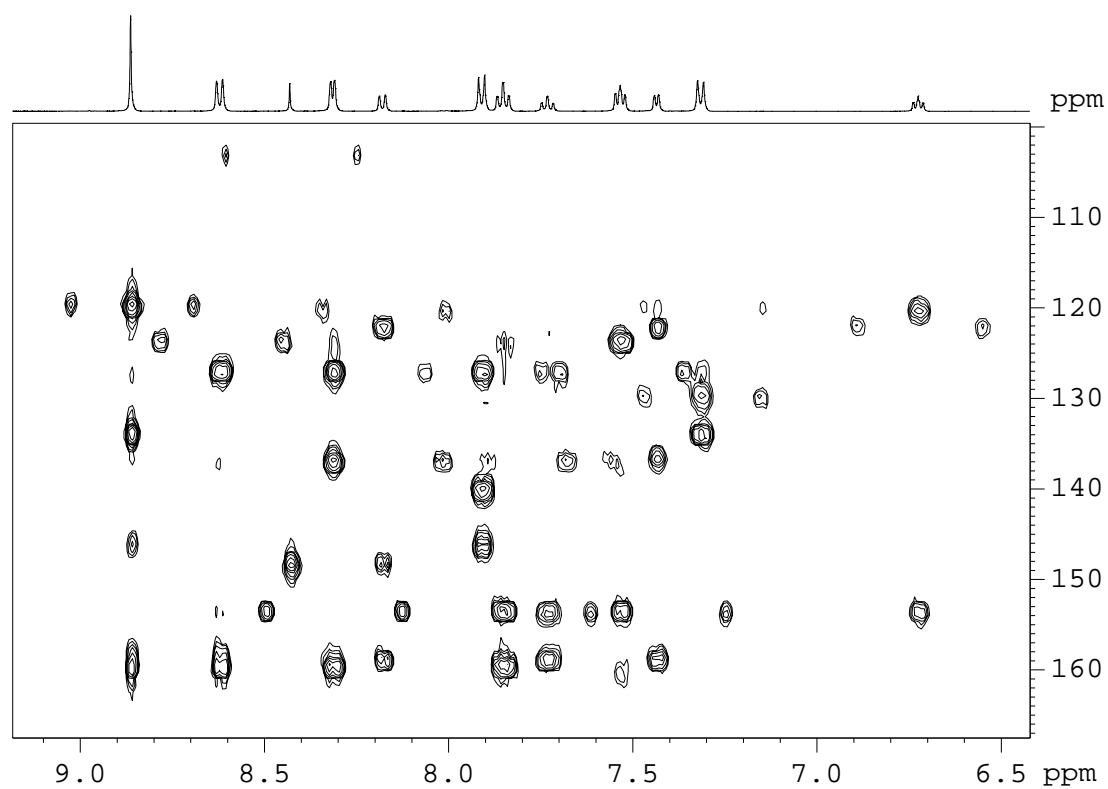
b)



c)



d)



e)

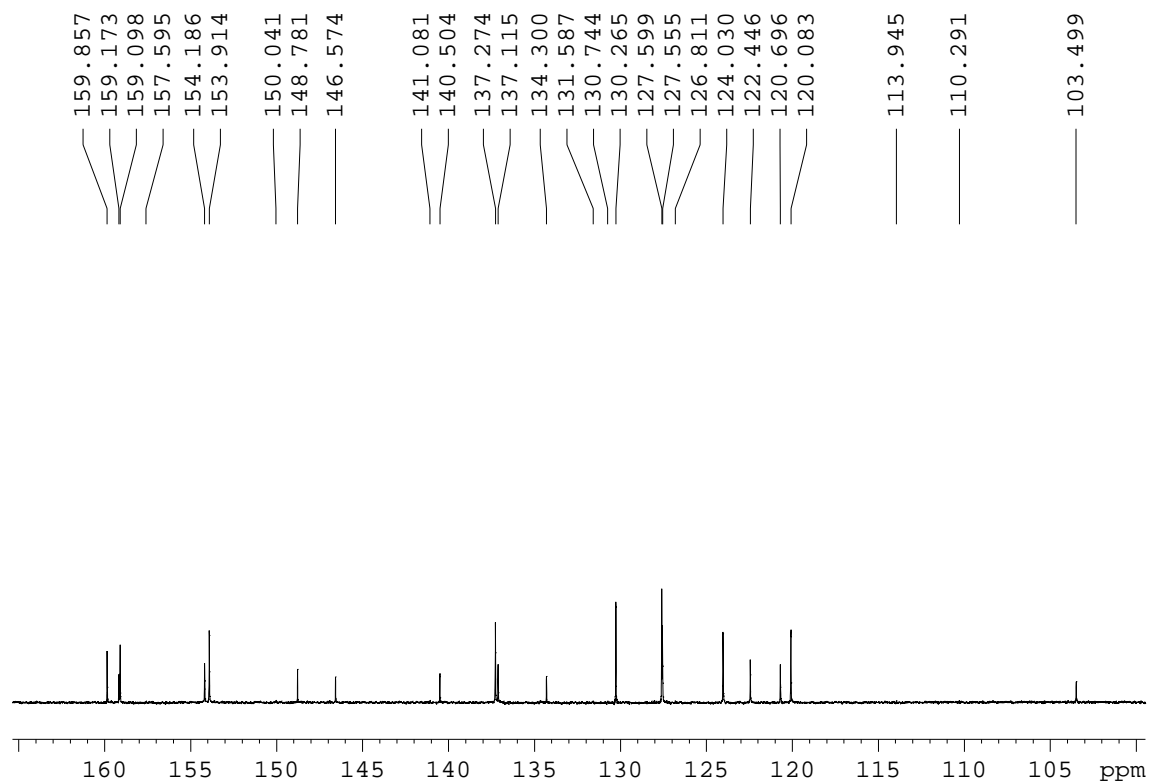
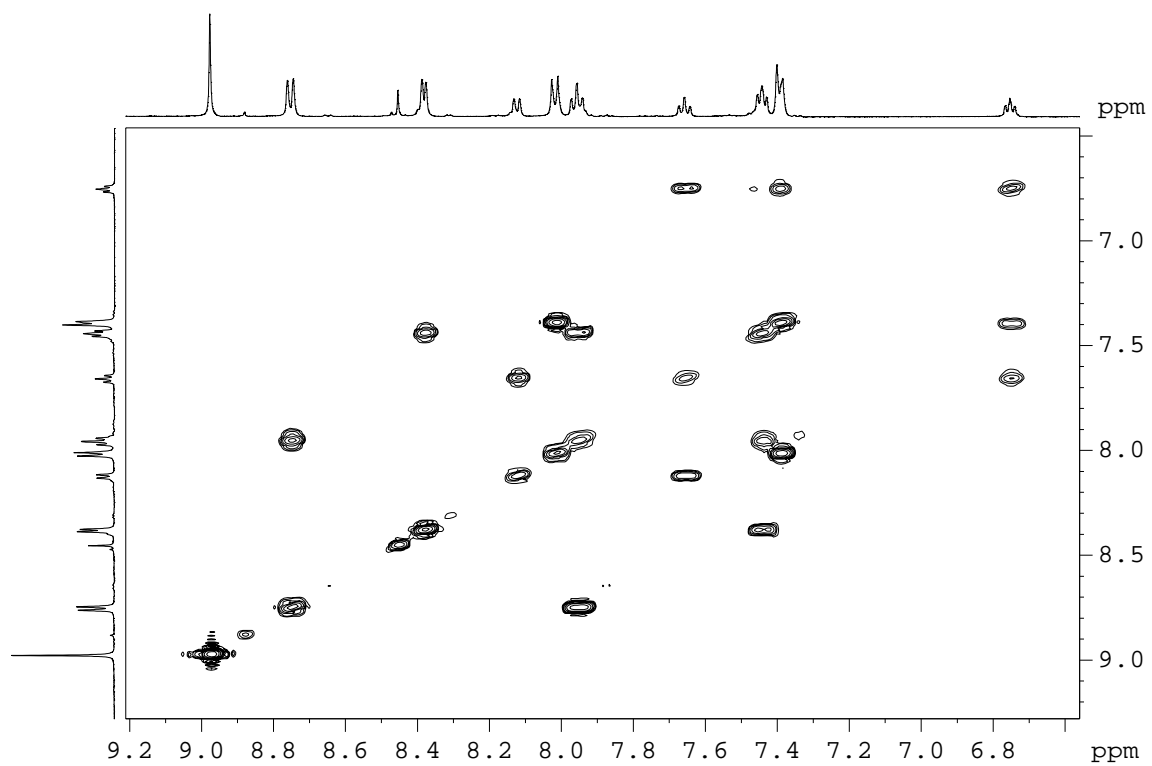
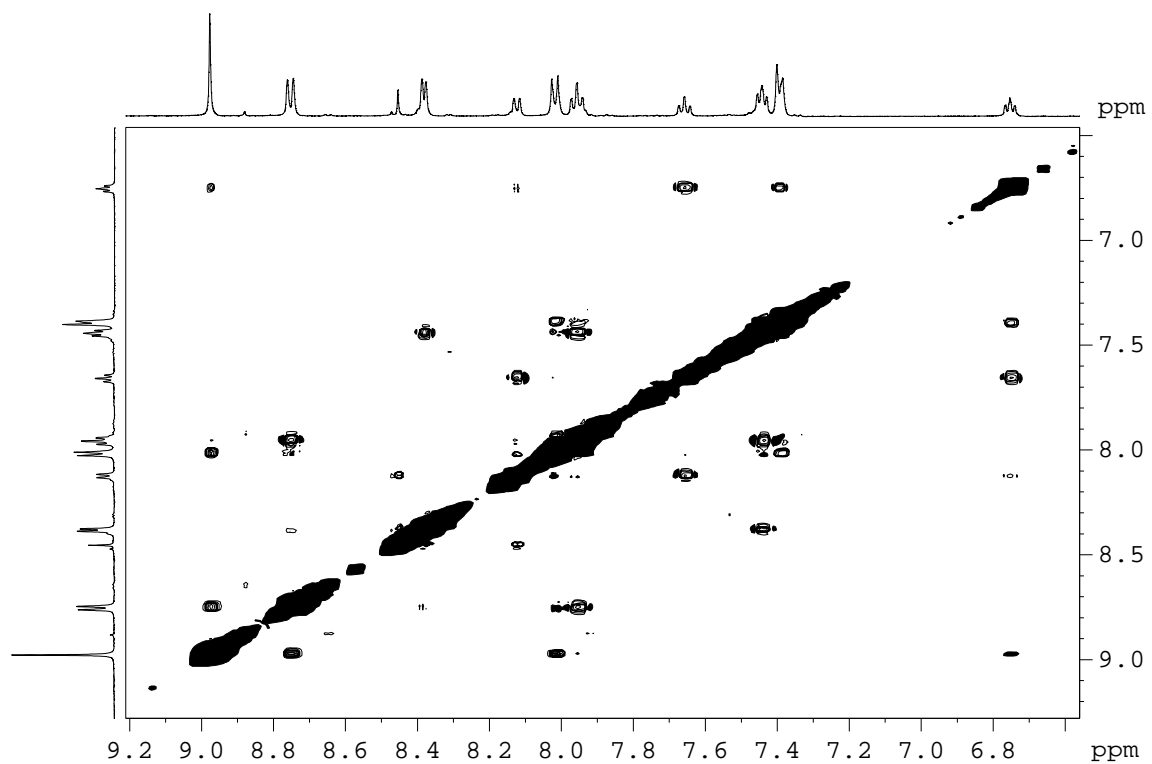


Figura S-6 Espectres de RMN (500 MHz, CD₃CN, 25°C) del complex **5c'**: a) COSY, b) NOESY, c) HSQC, d) HMBC i e) ¹³C-RMN (101.13 MHz).

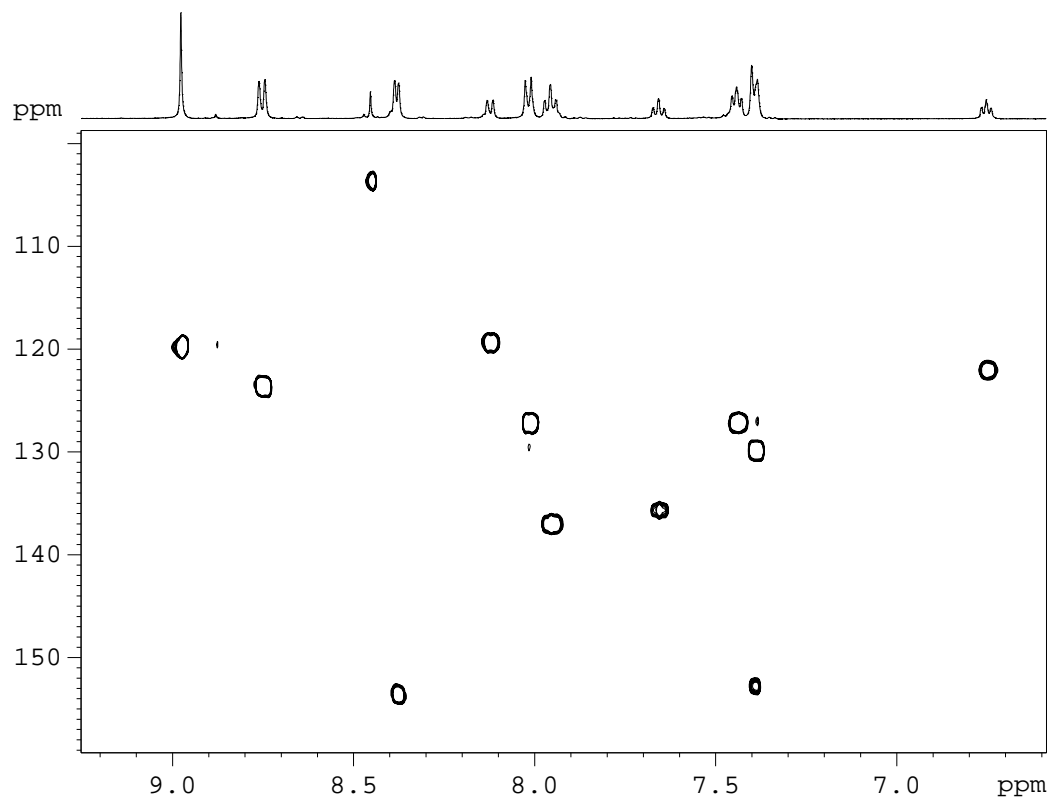
a)



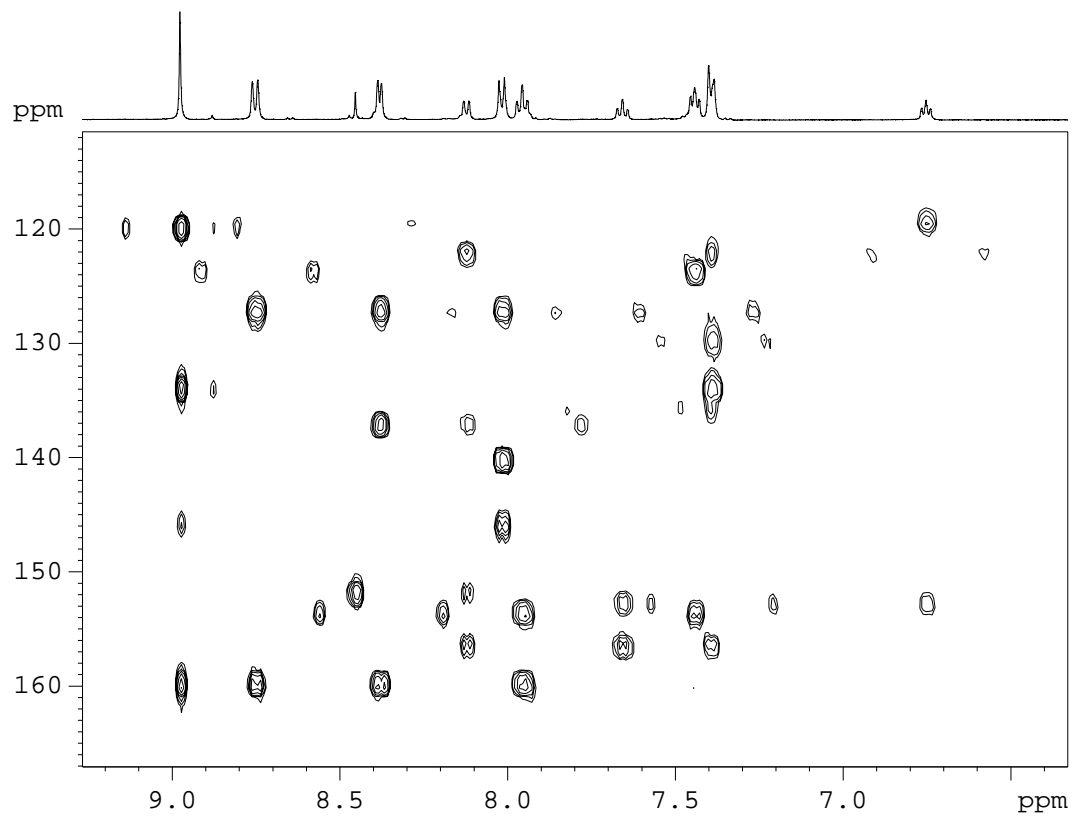
b)



c)



d)



e)

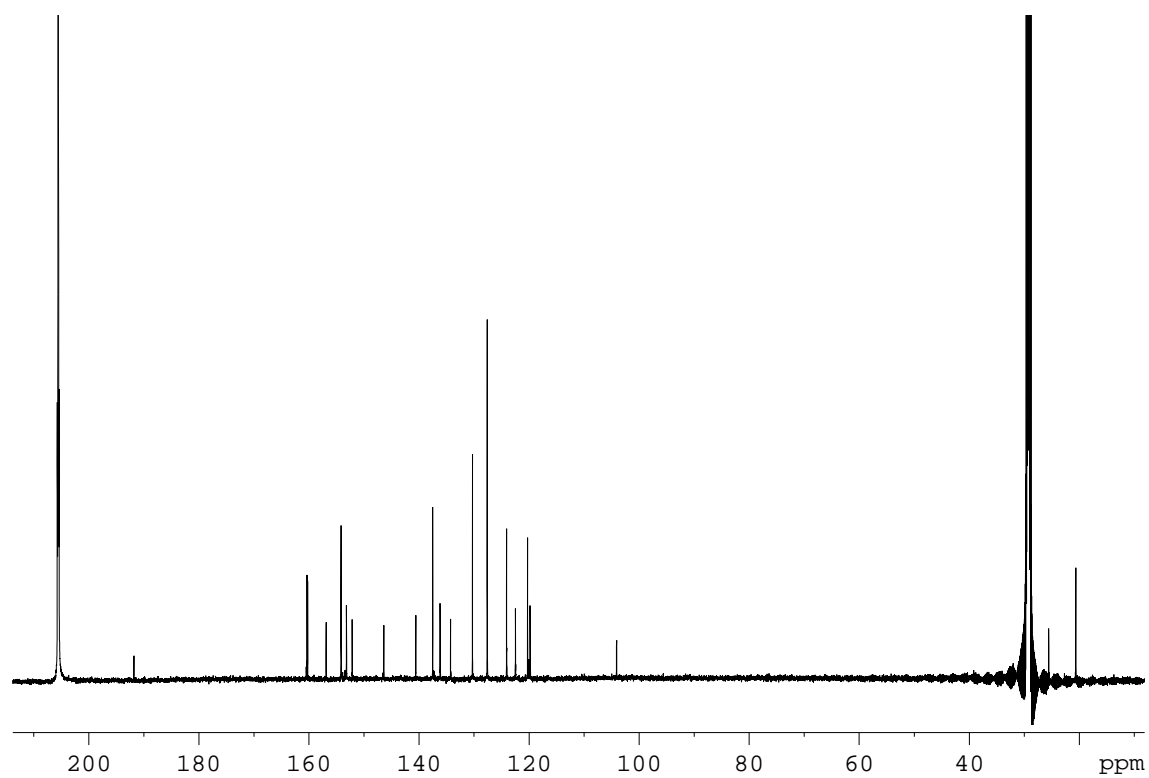
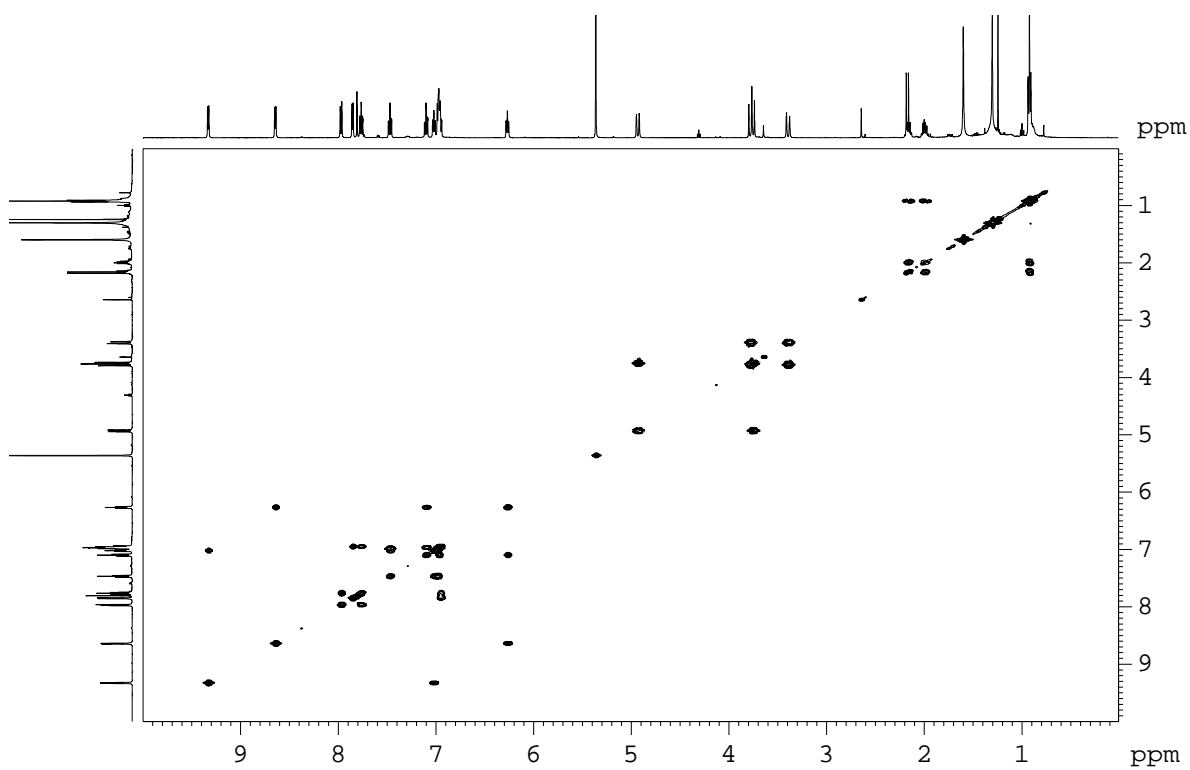
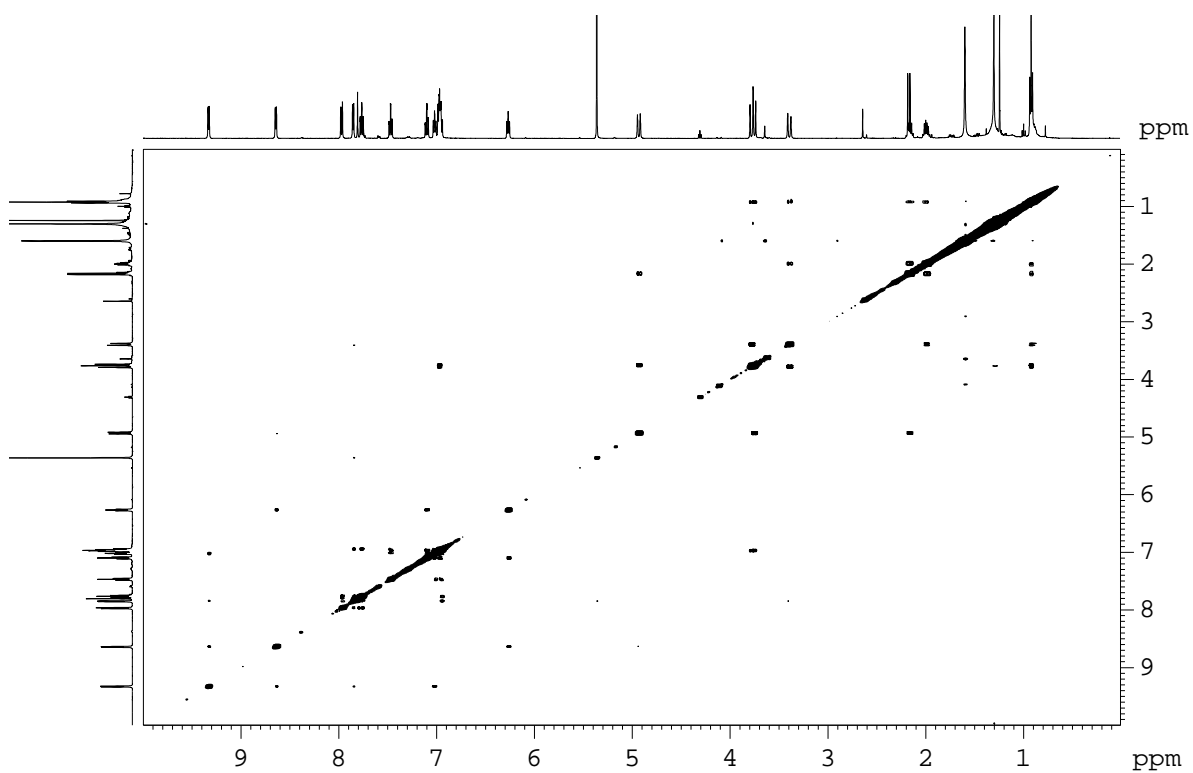


Figura S-7 Espectres de RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) del complex **7**: a) COSY, b) NOESY, c) HSQC i d) HMBC.

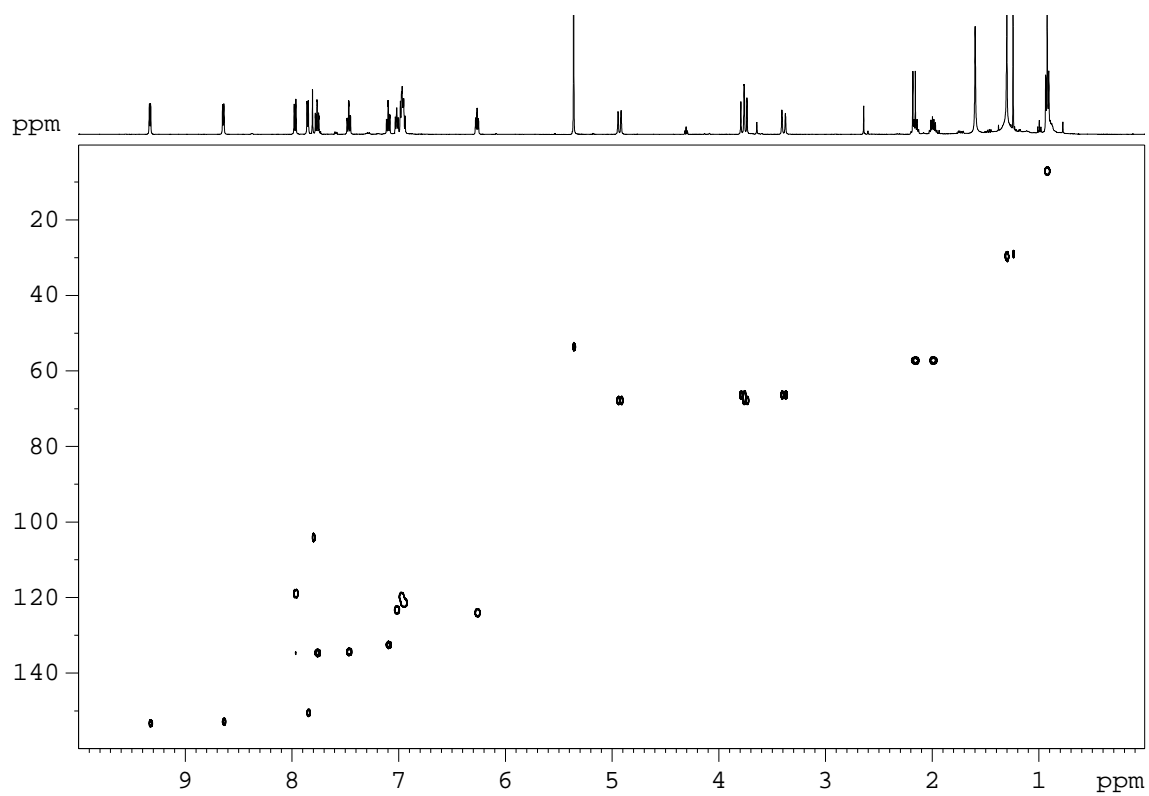
a)



b)



c)



d)

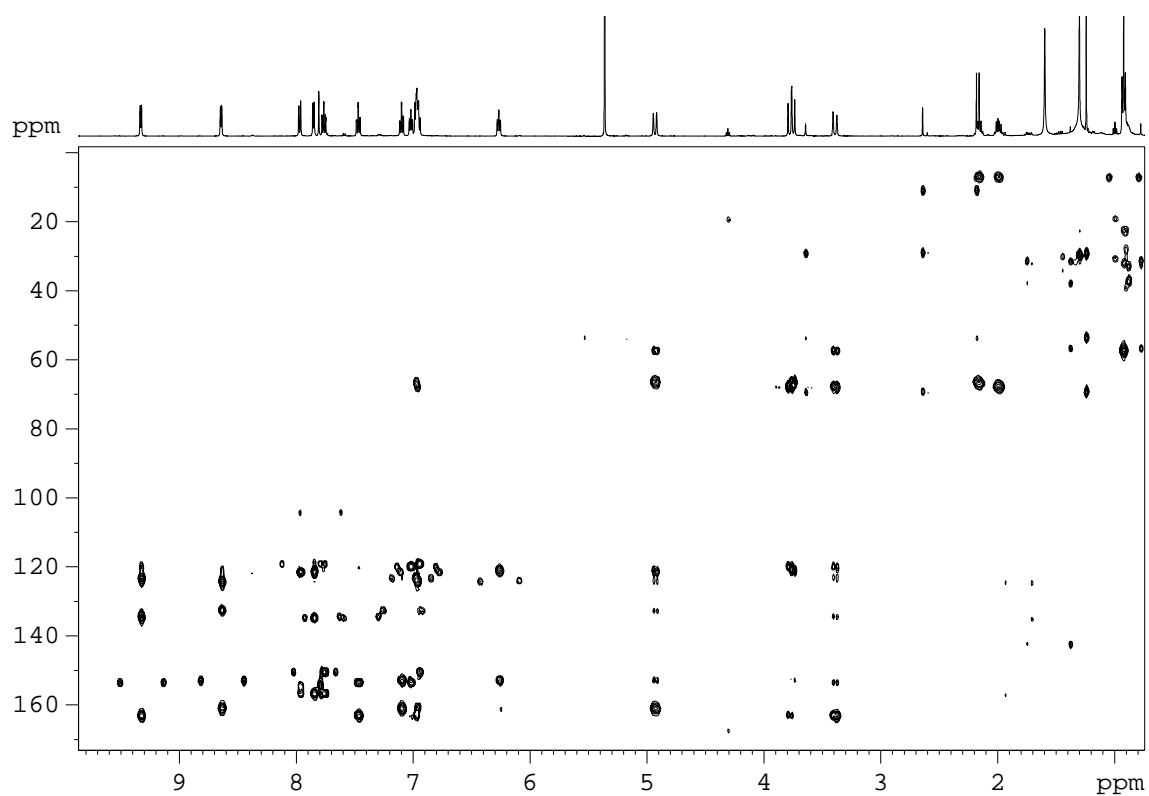


Figura S-8 Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$, 25°C) del complex **8**, enregistrat després de la reducció del complex amb un excés d'àcid ascòrbic.

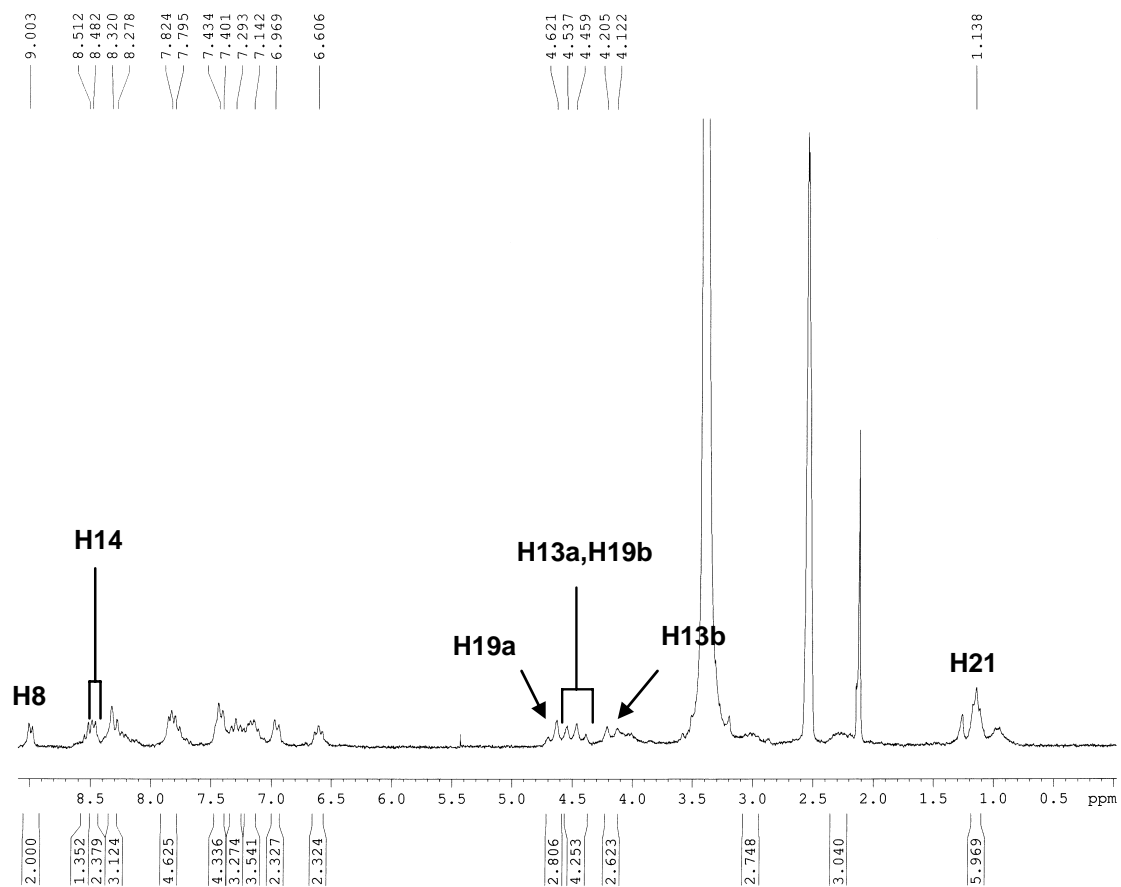


Figura S-9 VC dels complexos: a) **3a**, b) **3a'**, c) **3c'**, d) **5c'** i e) **7**, enregistrades en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAH}$ 0.1M.

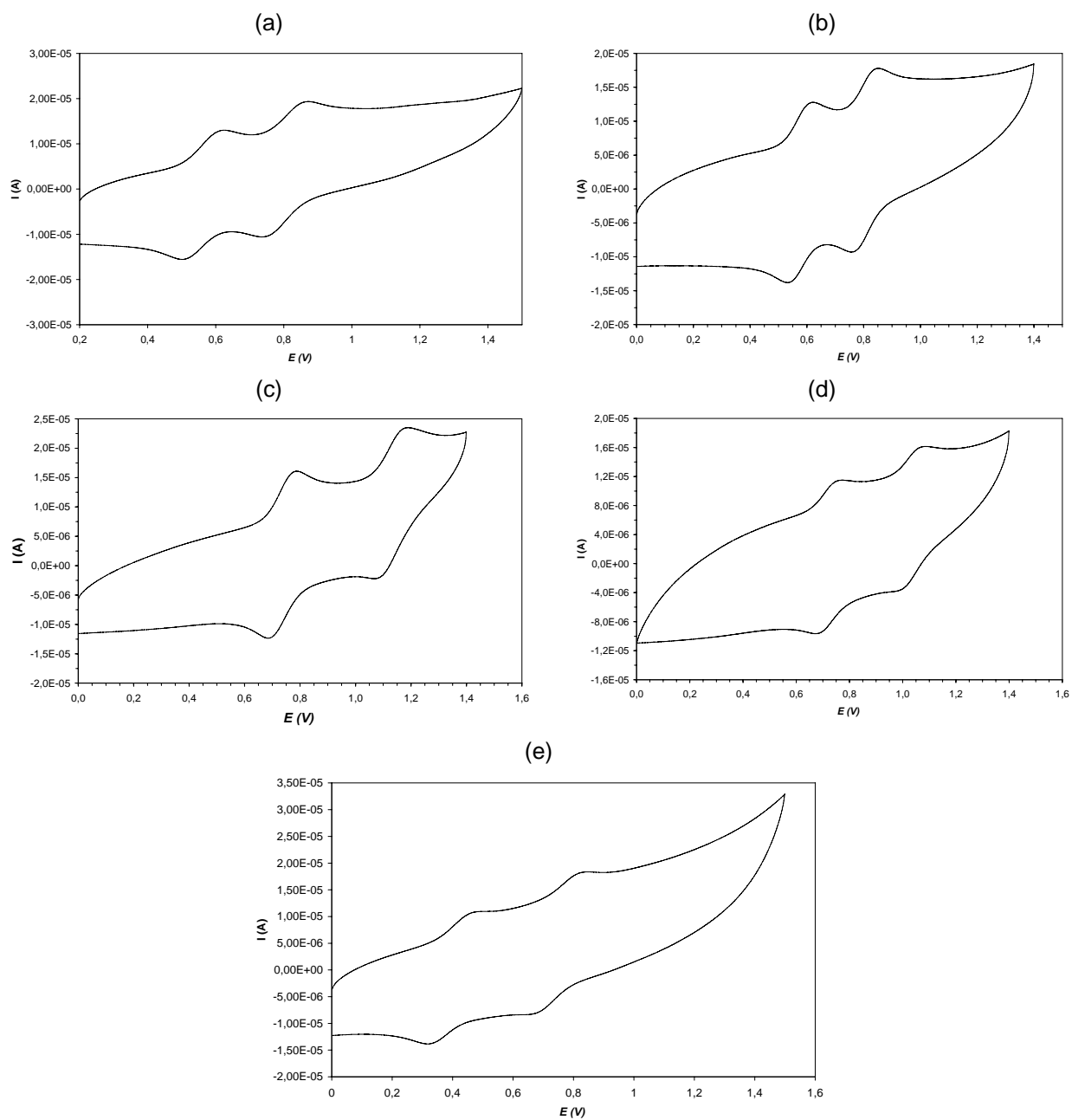
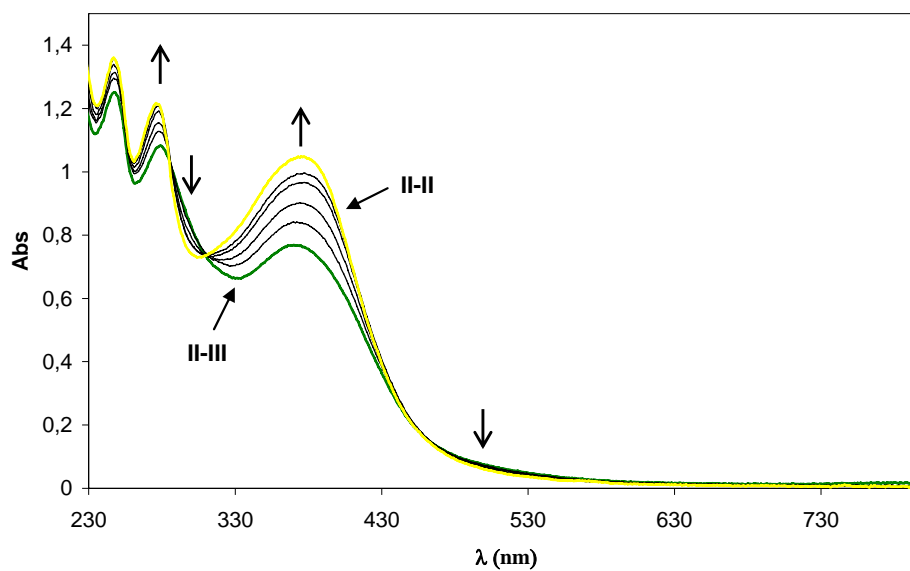
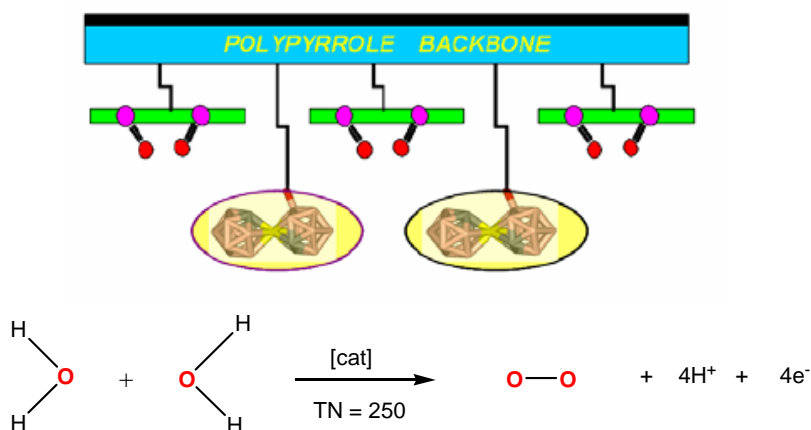


Figura S-10 Canvis espectrofotomètrics observats pel complex **8** després de la reducció de Ru(II,III)/Ru(II,II) aplicant un potencial de 0.1 V a pH = 2.



Capítol VII

Síntesi i caracterització de nous complexos dinuclears de Ru ancorats a suports sòlids conductors capaços de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular



En aquest capítol s'han preparat nous materials polimèrics de l'aquocomplex *in, in*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{3+}}$, mitjançant la introducció d'un grup pirròlic en els lligands 2,2':6',2"-terpiridina (trpy), per electropolimerització anòdica sobre elèctrodes VCS i FTO. Els sistemes heterogenis obtinguts s'han avaluat com a catalitzadors en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, mostrant que la immobilització del catalitzador sobre elèctrodes VCS i FTO n'augmenta l'estabilitat, incrementant així el nombre de cicles catalítics realitzats pel sistema. També s'ha dissenyat una estratègia d'immobilització conjunta d'aquest complex amb el complex de tipus carborà **7**, generant copolímers dels dos components. Aquests copolímers s'han mostrat més actius en la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular que els homopolímers corresponents.

TAULA DE CONTINGUTS

VII.1. Introducció.....	237
VII.1.1. Electropolimerització oxidativa del grup pirrol.....	238
<i>VII.1.1.1. Propietats generals del grup pirrol.....</i>	238
<i>VII.1.1.2. Mètodes d'obtenció de pirrols funcionalitzats.....</i>	239
VII.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni.....	240
VII.1.3. Catalitzadors heterogenis aplicats a reaccions d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular.....	241
VII.2. Objectius.....	243
VII.3. Resultats i discussió.....	244
VII.3.1. Síntesi dels lligands.....	244
VII.3.2. Síntesi dels complexos.....	244
VII.3.3. Propietats espectroscòpiques.....	245
<i>VII.3.3.1. Espectroscòpia ¹H-RMN.....</i>	245
<i>VII.3.3.2. Espectroscòpia UV-vis.....</i>	248
VII.3.4. Química redox.....	249
VII.3.5. Preparació d'elèctrodes modificats.....	250
<i>VII.3.5.1. Heterogeneïtzació del complex [Ru₂^{II}(μ-OAc)(bpp)(ttrpy)₂](PF₆)₂.....</i>	250
<i>VII.3.5.2. Generació dels aquocomplexos en suports sòlids. Caracterització espectroscòpica i electroquímica.....</i>	252
<i>VII.3.5.3. Preparació de copolímers contenint compostos de tipus carborà.....</i>	256
VII.3.6. Activitat catalítica dels aquoderivats polimèrics.....	258
VII.4. Conclusions.....	262
VII.5. Secció experimental.....	263
VII.5.1. Instrumentació i mesures.....	263
VII.5.2. Materials.....	263
VII.5.3. Preparacions.....	264
<i>VII.5.3.1. Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L₁.....</i>	264
<i>VII.5.3.2. Preparació de la 4'-(para-bromometilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L₂.....</i>	265
<i>VII.5.3.3. Preparació de la 4'-(para-pirrolilmetilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina, L₃.....</i>	265

VII.5.3.4. $[Ru^{III}Cl_3(ttrpy)]$, 2	266
VII.5.3.5. $[Ru_2^{II}(\mu-Cl)(bpp)(ttrpy)_2](PF_6)_2$, 3	266
VII.5.3.6. $[Ru_2^{II}(\mu-OAc)(bpp)(ttrpy)_2](PF_6)_2$, 4	267
VII.5.4. Preparació dels catalitzadors heterogenis.....	267
VII.5.5. Valoració espectrofotomètrica redox del derivat polimèric FTO/poly-5	268
VII.5.6. Procediment per a la determinació d'oxigen.....	268
VII.5.6.1. Sistemes heterogenis.....	268
VII.5.6.2. Sistemes homogenis.....	268
VII.6. Material suplementari	270

CAPÍTOL VII. Síntesi i caracterització de nous complexos dinuclears de Ru ancorats a suports sòlids conductors capaços de catalitzar l'oxidació d'aigua a oxigen molecular.

VII.1. Introducció

Com s'ha descrit en el capítol anterior, la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular és una reacció molt complexa des d'un punt de vista mecanístic i que presenta un potencial termodinàmic molt elevat.¹ Aquest fet provoca que les espècies catalíticament actives que intervenen en aquesta reacció presentin estats d'oxidació elevats i, per tant, la interacció intermolecular en fase homogènia entre aquestes espècies, acaba per desactivar els catalitzadors. Per tal de limitar aquestes interaccions, una de les possibles estratègies que es pot dur a terme correspon a l'heterogeneïtzació d'aquests catalitzadors fent ús de materials polimèrics.

Un cas específic d'heterogeneïtzació de catalitzadors són les reaccions d'electropolimerització, en què la immobilització del catalitzador té lloc mitjançant tècniques electroquímiques i condueix a l'obtenció dels anomenats elèctrodes modificats, en els quals l'espècie catalítica es troba confinada a la superfície d'un elèctrode o suport conductor. El concepte d'alterar l'estructura química en la superfície d'un elèctrode amb la finalitat de controlar una reacció química va néixer a principis dels anys setanta amb els treballs de Lane i Hubbard,² i la perspectiva de poder dissenyar un elèctrode adequat per a una reacció química concreta ha fet créixer considerablement des de llavors els treballs realitzats en aquest camp.³

La immobilització d'espècies catalítiques sobre la superfície d'un elèctrode presenta certs inconvenients, com són la dificultat, en alguns casos, d'accedir a estats d'oxidació elevats del catalitzador, la pèrdua d'activitat catalítica a conseqüència del desancorament del catalitzador de la cadena polimèrica, o bé problemes de passivació de l'elèctrode. De totes maneres, la investigació en aquest camp segueix essent objecte d'interès, ja que els seus avantatges són molt més nombrosos: la facilitat de recuperació del catalitzador del medi de la reacció, la possibilitat de disposar de suports conductors en reaccions redox o de transferència electrònica, la limitació de les interaccions intermoleculars responsables de la desactivació dels catalitzadors en fase homogènia i, finalment, l'ús de quantitats petites de catalitzador, altament concentrat en la superfície de l'elèctrode.⁴

¹ Binstead, R. A.; Chronister, C. W.; Ni, J.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8464.

² Lane, R. F.; Hubbard, A. T. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1401.

³ a) Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 134; b) Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 379A; c) Deronzier, A.; Moutet, J. C. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 249.

⁴ a) De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1461. b) De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 285. c) Cauquis, G.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Galland, B.; Limonin, D.;

Existeixen diferents grups funcionals susceptibles de ser polimeritzats electroquímicament, així com diferents tècniques de modificació dels elèctrodes. Malgrat tot, al llarg d'aquest capítol es descriurà la modificació d'elèctrodes per electropolimerització oxidativa, més concretament d'espècies contenint el grup pirrol.

VII.1.1 Electropolimerització oxidativa del grup pirrol

VII.1.1.1 Propietats generals del grup pirrol

Dels diferents grups funcionals susceptibles de patir polimerització electroquímica (pirrol, tiofè, acetilè, anilina, vinil...), el grup pirrol s'ha mostrat excepcionalment convenient per al recobriment de superfícies d'elèctrodes.

El pirrol polimeritza electroquímicament per oxidació anòdica a un potencial moderat ($E_{1/2} = 1-1.3$ V vs SSCE).⁵ Aquest procés, que es troba representat a l'Esquema VII-1, té lloc per un acoblament entre radicals catiónics, amb pèrdua de dos electrons i dos protons per part de cada monòmer de pirrol.^{6,7} Cal destacar que el polipirrol es pot ciclar electroquímicament entre dues formes, la seva forma conductora i aïllant, a potencials compatibles amb electròlits aquosos. La forma oxidada del polipirrol s'obté en un estat d'elevada conductivitat, presentant aproximadament una càrrega positiva per cada tres anells de pirrol de la cadena. Aquestes càrregues són compensades per contraions de l'electròlit suport que es troba en dissolució.^{7,8} La forma aïllant, en canvi, és neutra i s'assoleix a potencials inferiors a 0.2 V vs SSCE.

Cal remarcar, a més, que el grup pirrol es pot funcionalitzar per la posició del N i també per la posició tres, encara que aquesta darrera possibilitat resulta poc efectiva donada la seva dificultat sintètica.

Una vegada descrites les propietats generals del grup pirrol, es passen a comentar els diferents mètodes que existeixen per a l'obtenció de polipirrols funcionalitzats, així com també l'estabilitat dels films generats a partir d'aquests mètodes.

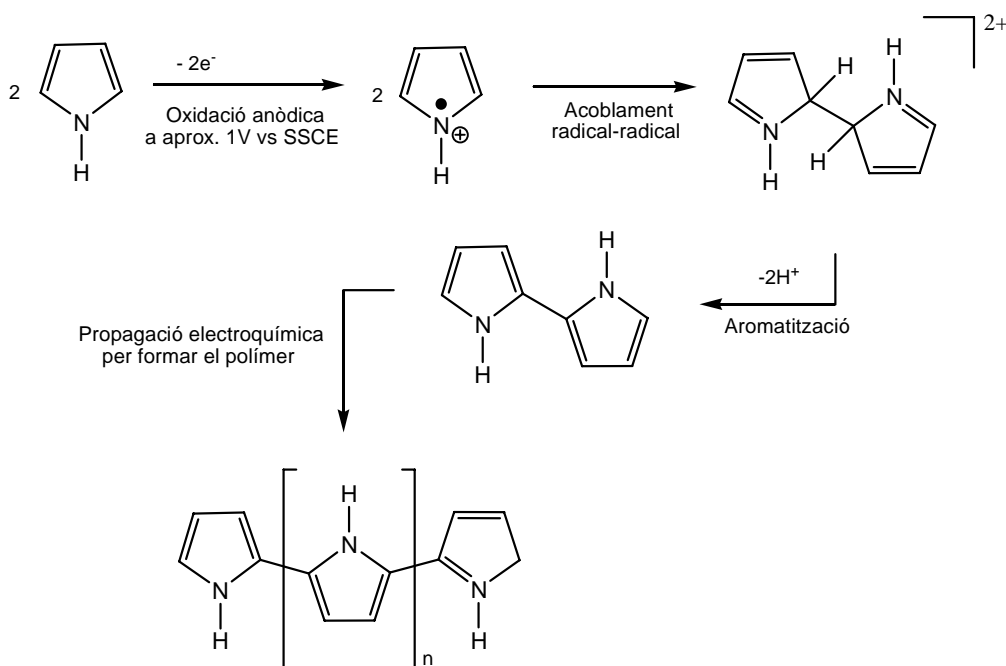
Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352, 181. d) Higgins, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 247. e) Deronzier, A.; Eloy, D.; Jardon, P.; Martre, A.; Moutet, J. C. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 453, 179. f) Moutet, J.-C.; Popescu, A.; Saint-Aman, E.; Tomaszewski, L. *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 2257. g) Moss, J. A.; Leasure, R. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1052. h) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A.; Deronzier, A. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 1047. i) Navarro, M.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 150.

⁵ Salmon, M.; Díaz, A. F.; Logan, A. J.; Krounbi, M.; Bargon, J. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 83, 265.

⁶ a) Kaneko, M.; Wörhle, D. *Advances in polymer sciences*, V. 84, Springer Verlag, Berlin, **1988**, p. 141. b) Murray, R. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, 14, 145.

⁷ Chandler, G. K.; Pletcher, D. *Electrochemistry* **1985**, 10, 117.

⁸ Kanazawa, K. K.; Díaz, A. F.; Gill, W. D.; Grant, P.; Street, G. B.; Gardini, G. P.; Kwak, J. F. *Synth. Met.* **1979**, 1, 329.



Esquema VII-1 Mecanisme d'electropolimerització oxidativa del grup pirrol per generar el polipirrol.

VII.1.1.2. Mètodes d'obtenció de polipirrols funcionalitzats

Existeixen dos procediments principals d'obtenció de polipirrols funcionalitzats amb espècies catalíticament actives: la incorporació d'aquestes espècies actives a films polipirròlics, o bé la polimerització de l'espècie activa contenint ja el grup pirrol.

El primer procediment consisteix en la introducció d'espècies actives en la cadena polimèrica com a contraions durant el procés de polimerització, ja que el polipirrol s'obté en estat oxidat, incorporant anions per assegurar l'electroneutralitat del film. Aquesta estratègia, però, presenta limitacions importants: requereix la utilització de concentracions elevades de l'espècie a incorporar al polímer; el grau de funcionalització del film no es pot controlar de manera simple; i finalment, els elèctrodes modificats obtinguts per aquesta via resulten ser menys estables que aquells en què l'espècie catalítica es troba enllaçada covalentment a l'esquelet polimèric.

La generació dels films seguint el segon procediment inclou tres etapes: N-substitució del monòmer pirrol amb el lligand adequat, complexació del lligand amb el metall desitjat i electropolimerització del complex resultant. Aquesta estratègia permet utilitzar concentracions més baixes de l'espècie a heterogeneïtzar, i també controlar el grau de funcionalització del film. A més, en aquests films el catalitzador es troba enllaçat covalentment a l'esquelet polimèric, generant així materials més estables i robusts.

Vistos els avantatges que aporta l'electropolimerització d'espècies contenint com a grup polimeritzable el pirrol, i donat que aquest capítol se centra en l'electropolimerització de

complexos pirròlics de ruteni, resulta interessant fer un breu repàs de la bibliografia existent en aquest sentit.

VII.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni

La majoria de treballs existents a la bibliografia sobre complexos pirròlics de ruteni han estat realitzats pel grup del professor Deronzier. D'entre tots aquests treballs, es destacaran els estudis realitzats amb aquocomplexos polipiridílics de ruteni, uns estudis que poden proporcionar informació respecte el procés d'electropolimerització d'aquestes espècies, anàlogues als aquocomplexos dimèrics estudiats al llarg d'aquest capítol.

Un dels primers exemples publicats per aquest grup correspon al monòmer de fórmula general $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (L = 4'-(para-pirrolilmetil-fenil)-2,2':6',2''-terpiridina, bpy= 2,2'-bipiridina) modificat amb un grup pirrol sobre el lligand trpy.⁹ En aquest treball es va poder comprovar que l'electropolimerització d'aquest compost resultava difícil en solució aquosa, i que els materials pirròlics que s'obtenien no eren útils en aplicacions catalítiques. Estudis posteriors realitzats amb el mateix complex van permetre demostrar la possibilitat de preparar aquests materials polipirròlics en medis orgànics com el diclorometà o bé acetona.¹⁰ A més, també es va poder comprovar que les propietats redox del complex en fase homogènia es mantenen en els corresponents films de polipirrol, la qual cosa va permetre aplicar aquests nous materials pirròlics en l'oxidació de diferents substrats orgànics.

L'elevada estabilitat dels films generats seguint aquesta metodologia i les importants millores en l'activitat catalítica d'aquests sistemes heterogenis respecte els anàlegs homogenis, van fer augmentar el nombre de treballs del grup del professor Deronzier realitzats en aquest camp.¹¹

D'entre els estudis portats a terme amb complexos dinuclears, destaca l'electropolimerització del dímer de ruteni de fórmula general *cis*- $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)\}_2\text{O}]^{4+}$ (L = 4-(4-pirrol-1-il-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina o bé 4-4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridina),^{11e} un complex que ha estat àmpliament estudiat per la seva capacitat catalítica en fase homogènia en el procés d'oxidació d'aigua a oxigen molecular.¹² El grup del professor Deronzier mostra la possibilitat de generar els corresponents films polipirròlics d'aquest complex dimèric, uns films que mostren una major estabilitat que la dels corresponents catalitzadors heterogenis preparats per mètodes

⁹ Collin, J.-P.; Jouaiti, A.; Sauvage, J.-P. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 286, 75.

¹⁰ De Giovanni, W.F.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 285.

¹¹ a) De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1461. b) Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Hubert, B.; Navarro, M. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410, 21. c) Deronzier, A.; Jardon, P.; Martre, A.; Moutet, J.-C.; Santato, C.; Balzani, V.; Credi, A.; Paolucci, F.; Roffia, S. *New J. Chem.* **1998**, 33. d) Laguitton-Paquier, H.; Martre, A.; Deronzier, A. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 4801. e) Navarro, M.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chemistry.* **2002**, 520, 150. d) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A.; Deronzier, A. *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 1047.

¹² Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 135.

d'intercanvi catiònic.¹³ D'aquests films, però, no se n'ha estudiat encara quina és l'activitat catalítica enfront l'oxidació d'aigua a oxigen molecular.

VII.1.3. Catalitzadors heterogenis aplicats a reaccions d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular

Tal com s'ha comentat en l'apartat anterior, l'electropolimerització per oxidació anòdica del grup pirrol és una tècnica que, tot i que permet generar catalitzadors estables, encara no s'ha aplicat en la preparació de sistemes heterogenis capaços de catalitzar l'oxidació de l'aigua.

Així, la major part dels catalitzadors en fase heterogènia descrits a la literatura s'han preparat per mètodes d'intercanvi iònic utilitzant reïnes d'intercanvi catiònic¹⁴ o bé membranes polimèriques de Nafion. En aquest sentit destaquen els treballs de Kaneko i col·laboradors,^{15,16} a on s'analitza l'activitat dels dímers de ruteni de fórmula general *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru(μ-O)Ru(H₂O)(bpy)₂]⁴⁺ i [(NH₃)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(NH₃)₃]²⁺ suportats en membranes polimèriques de Nafion. En ambdós casos, els catalitzadors suportats presenten unes velocitats inicials de formació d'oxigen (V_{O₂}) inferiors a la dels sistemes homogenis. Tot i això, la quantitat d'oxigen generada és superior, ja que l'heterogeneïtzació d'aquestes espècies implica una disminució de les interaccions catalitzador-catalitzador (cat-cat). Dins d'aquest mateix grup també destaquen els catalitzadors heterogenis suportats en materials ceràmics ("clay suports").¹⁷ En aquests suports les molècules catiòniques del catalitzador es distribueixen al llarg dels diferents espais intersticials del material ceràmic, fet que incrementa considerablement la distància entre els centres actius i fa també més difícil el seu apropament, disminuint per tant les interaccions cat-cat.

Finalment, només afegir que actualment s'utilitzen també films formats per partícules de TiO₂, SnO₂, ZnO i ZrO₂, ja que els seus avantatges són molt nombrosos: permeten incrementar la quantitat de complex suportat, presenten un grau de porositat més elevat la qual cosa permet una millor difusió a través del film i, sobretot, són materials transparents a les regions espectrals del visible i infraroig. El procés d'ancorament dels complexos sobre la superfície d'aquests materials té lloc a partir d'una reacció dels grups àcids del complex (àcids carboxílics, fosfonats, acetil acetons, ...) amb els grups alcohol d'aquestes partícules (veure Esquema VII-1).

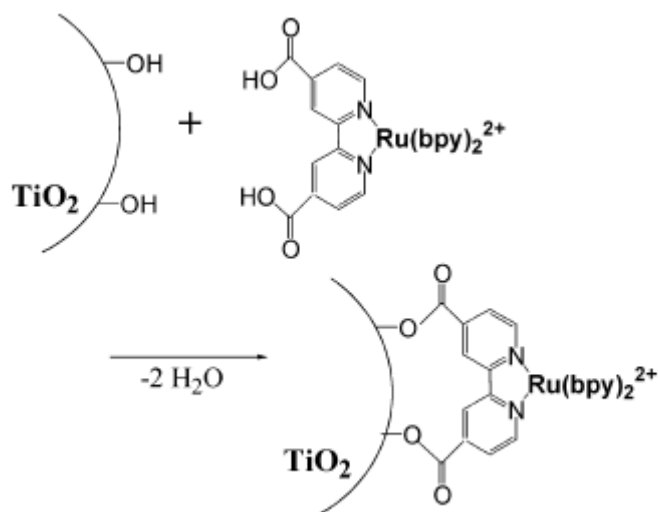
¹³ a) W. J. Vining, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 25, **1986**, 2023. b) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, 6, 131.

¹⁴ Slama-Schwok, A.; Feitelson, Y.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2222.

¹⁵ Nagoshi, K.; Yamashita, S.; Yagi, M.; Kaneko, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 71. b) Yagi, M.; Kaneko, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 21.

¹⁶ Yagi, M.; Osawa, Y.; Sukegawa, N.; Kaneko, M. *Langmuir.* **1999**, 15, 7406. b) Shiroishi, H.; Yamashita, S.; Kaneko, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 169, 269.

¹⁷ a) Yamashita, S.; Nagoshi, K.; Yagi, M.; Kaneko, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 153, 209-214. b) Narita, K.; Kuwabara, T.; Sone, K.; Shimizu, K.; Yagi, M. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 23107.



Esquema VII-1 Procés d'ancoratge dels complexos a suports de tipus òxid metàl·lic

Pel que fa a l'activitat catalítica d'aquests darrers sistemes, destaca un treball publicat recentment per Meyer i col·laboradors en el qual s'observa com el complex de fórmula general $[(\text{tpy-PO}_3\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}^{\text{III}}]_2\text{O}^{4+}$ suportat sobre ZrO_2 és capaç de realitzar fins a 3 cicles catalítics a $\text{pH}=6$, un resultat que millora l'activitat catalítica del catalitzador anàleg de fórmula general $[(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}^{\text{III}}]_2\text{O}^{4+}$ en fase homogènia.¹⁸

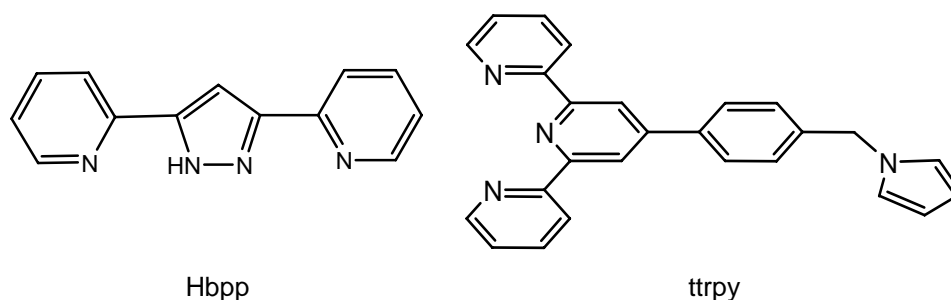
¹⁸ Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2446-2447.

VII.2. Objectius

Tal i com s'ha vist al llarg de la introducció, l'heterogeneïtzació dels catalitzadors sobre suports conductors aporta diversos avantatges, com són la facilitat de recuperació del catalitzador del medi de la reacció, la possibilitat d'immobilitzar petites quantitats de catalitzador i sobretot la disminució de les interaccions intermoleculares responsables en part de la desactivació dels catalitzadors.

Així doncs, per tal d'aprofundir sobre els possibles mecanismes de desactivació d'aquests catalitzadors i també per demostrar la viabilitat d'aquesta reacció en fase heterogènia, al llarg d'aquest capítol ens hem plantejat la síntesi i caracterització d'una nova família de complexos dinuclears de ruteni contenint el lligand Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazola) i els lligands modificats amb el grup pirrol ttrpy (4'-(para-pirrolilmetil-fenil)-2,2':6',2''-terpiridina) (Gràfic VII-1).

La posterior heterogeneïtzació d'aquests nous complexos sobre suports conductors de carboni vitri (VCS) i suports conductors formats per partícules de SnO₂ dopat amb fluor (FTO), permetrà avaluar la seva capacitat catalítica enfront la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular en fase heterogènia, a més de poder comparar aquests resultats catalítics amb els obtinguts prèviament en fase homogènia.



Gràfic VII-1 Lligands utilitzats.

VII.3. Resultats i discussió

VII.3.1. Síntesi dels lligands

A la secció experimental es resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per a preparar el lligand ttrpy (4'-(para-pirrolilmetil-fenil)-2,2':6',2''-terpiridina), **3**. Aquest lligand s'ha preparat seguint els mètodes sintètics descrits a la literatura,¹⁹ però amb algunes modificacions que es descriuen a la secció experimental. Pel que fa al lligand Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazola), ha estat preparat segons el mètode descrit a la literatura.²⁰

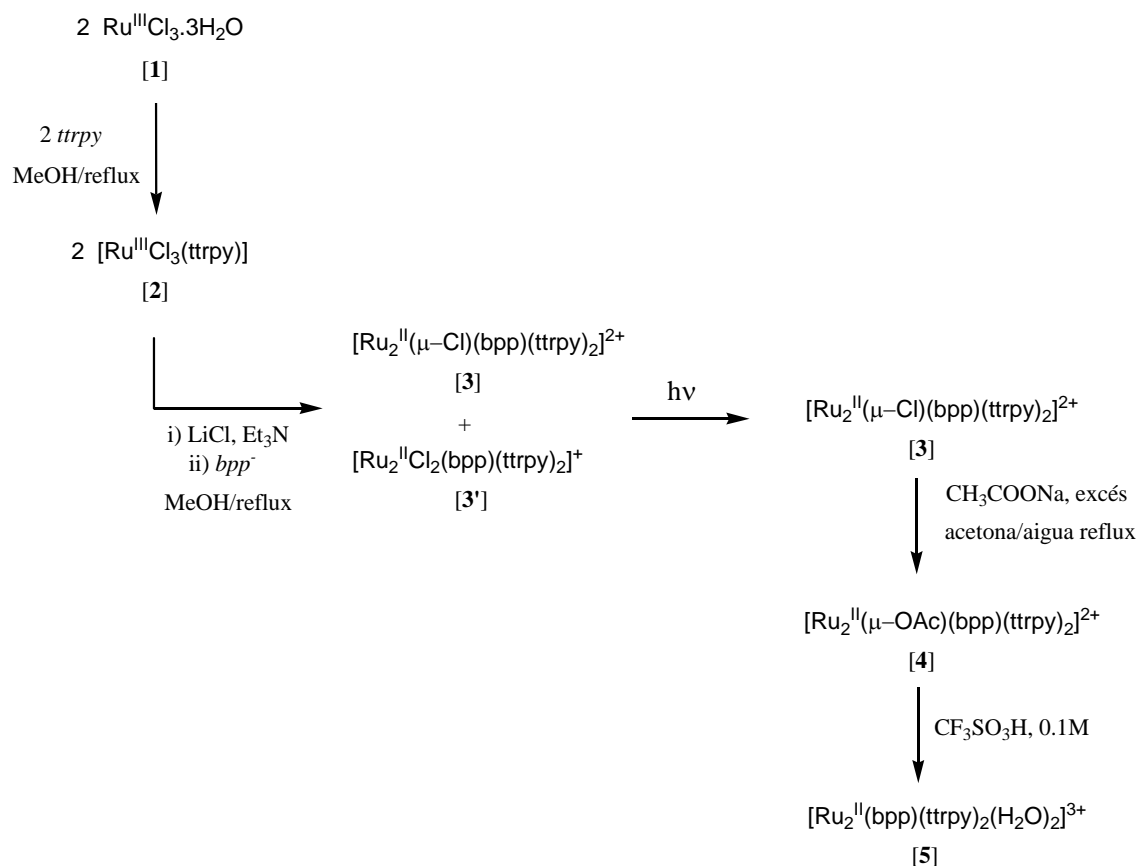
VII.3.2. Síntesi dels complexos

A l'Esquema VII-2 es resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per a la preparació dels complexos utilitzats al llarg d'aquest capítol.

El complex $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{ttrpy})]$, **2**, s'ha preparat utilitzant $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **1**, com a material de partida. L'addició del lligand ttrpy a una dissolució de **1** en etanol a reflux genera el complex **2** el qual s'aïlla per filtració. La reacció de dos equivalents del complex **2**, amb un equivalent del lligand desprotonat 3,5-bis(2-piridil)pirazola (bpp^-), genera una mescla de dos productes corresponents als complexos $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2]^{2+}$, **3** i $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2]^+$, **3'**. La posterior irradiació amb llum visible d'aquesta mescla condueix a una transformació quantitativa del complex monocarregat **3'** al complex **3**. Després d'una etapa de purificació per cromatografia flash en alumina neutra, s'ha obtingut el complex **3** amb un rendiment moderat (36%). La reacció del complex **3** amb un excés d'acetat de sodi en medi acetona/ H_2O condueix a la formació del complex **4** amb un bon rendiment (74%). Finalment, la posterior hidròlisi en medi àcid genera el diaquo complex **5**.

¹⁹ J.P.Collin, A. Jouaiti, J.P.Sauvage. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, Vol 286, 75-87.

²⁰ a) Teixidor, F.; Garcia, R.; Pons, J.; Casabó, J.; *Polyhedron*. **1998**, 7, 43. b) Pons, J.; Sánchez, F. J.; López, X.; Teixidor, F.; Casabó, J. *Polyhedron*. **1990**, 9, 2839. c) Casabó, J.; Pons, J.; Siddiqi, K. S.; Teixidor, F.; Molins, E.; Miravittles, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401. d) Levine, R.; Sneed, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5614.



Esquema VII-2 Estratègia sintètica

VII.3.3. Propietats espectroscòpiques

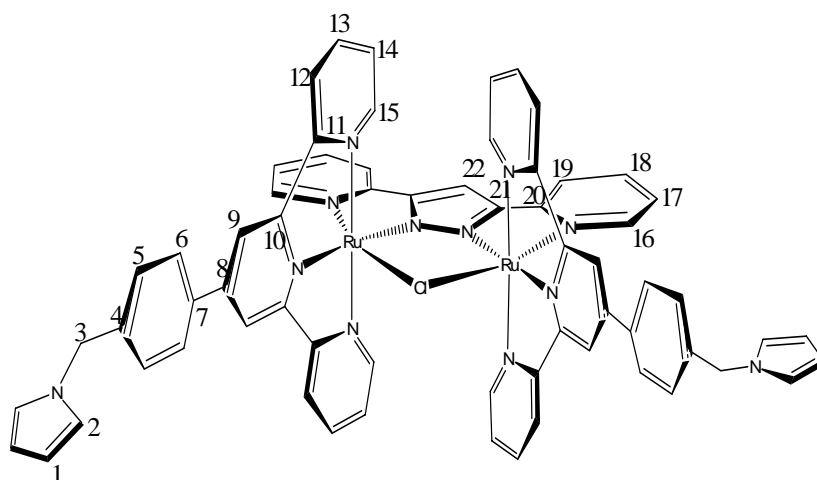
VII.3.3.1. Espectroscòpia ^1H -RMN

Els espectres de RMN 1D i 2D dels complexos **3** i **4** s'han enregistrat en acetona- d_6 i se'n detalla l'assignació a la secció experimental. La numeració utilitzada per fer aquesta assignació és la que es mostra en les representacions de la Figura VII-1.

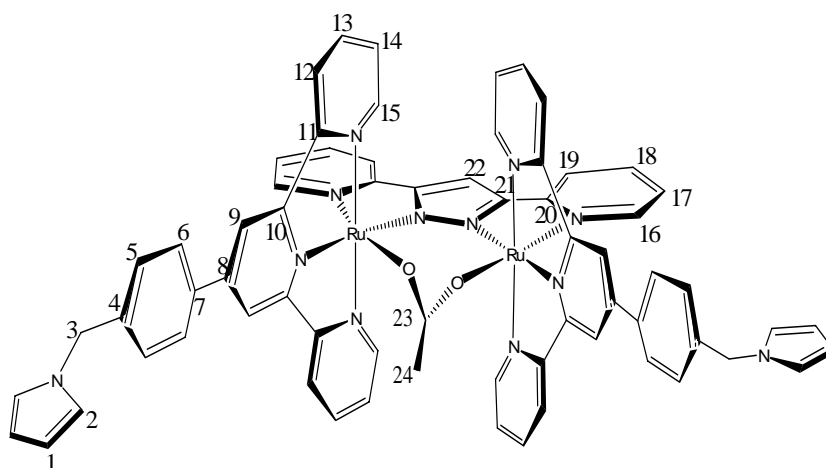
Amb l'ajuda dels espectres de RMN 2D (Figura S-1 i Figura S-2) s'han pogut assignar tots els senyals corresponents als lligands ttrpy i bpp^- . Per als complexos preparats, en diferenciar-se només en el lligand pont que uneix els dos centres metàl·lics de ruteni, la zona aromàtica de l'espectre presenta poques variacions pel que fa al nombre de senyals. A més, per ambdós complexos, el nombre de senyals presents a l'espectre indiquen la presència d'un pla de simetria que bisecta la molècula. Pel que fa al complex **4**, cal destacar el singlet corresponent als tres protons H24 del grup metil del lligand acetat, que apareix a 0.47 ppm. Els espectres de ^1H -RMN d'aquests complexos es mostren a la Figura VII-2.

Figura VII-1 Representacions esquemàtiques de les estructures dels complexos: a) **3** i b) **4**.

a)



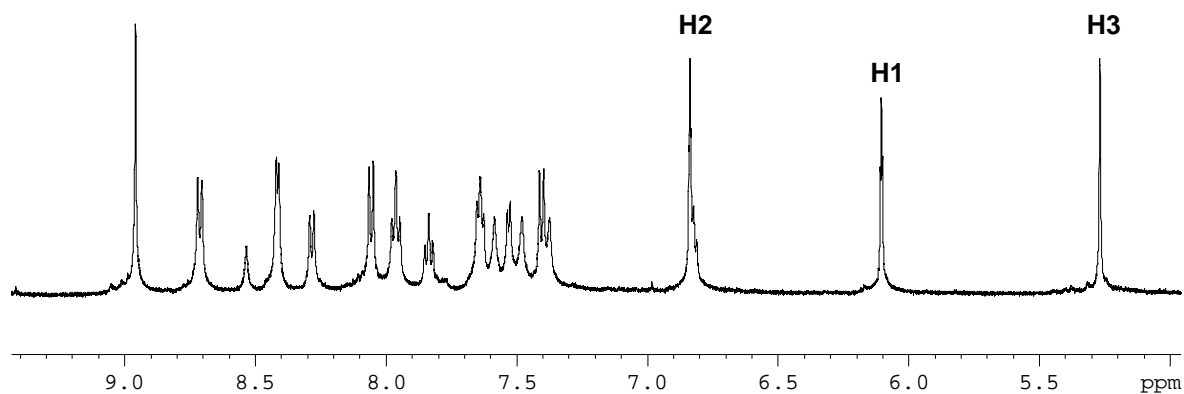
b)



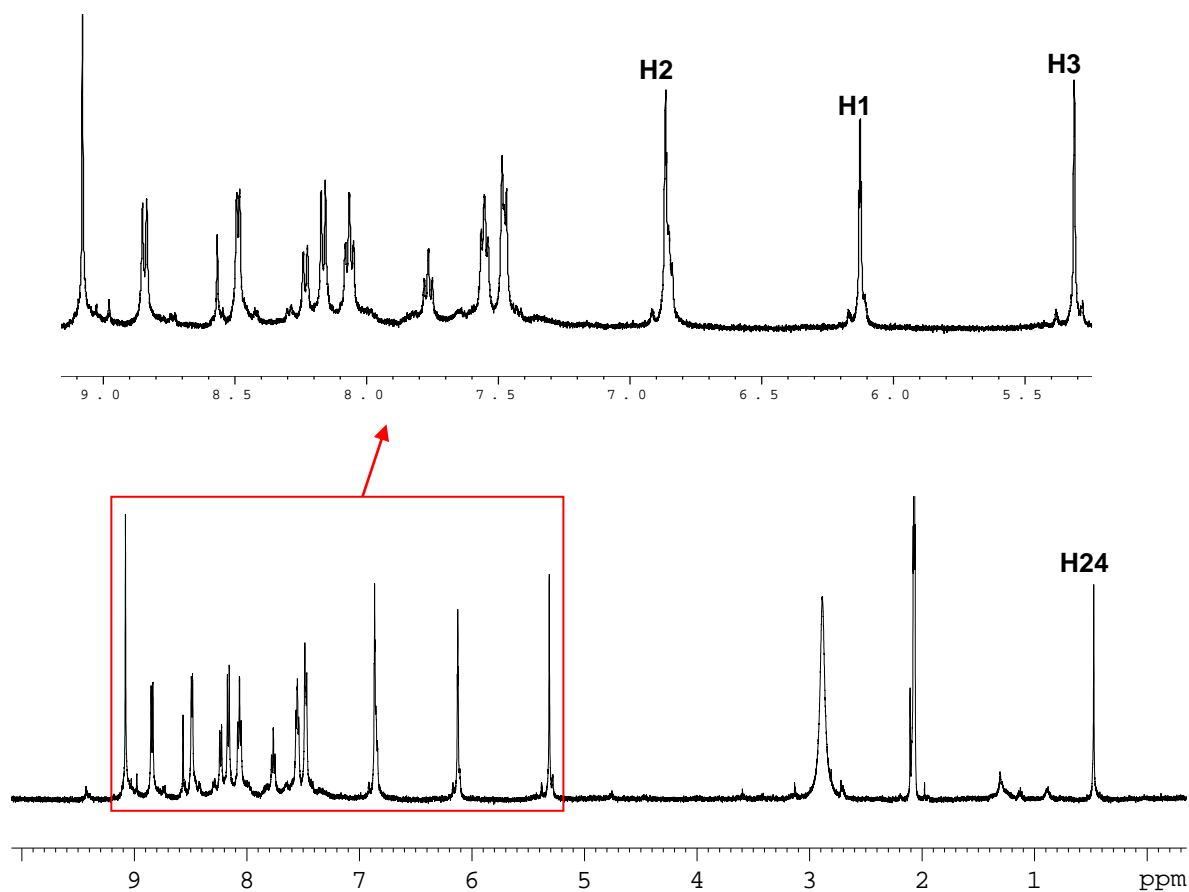
Uns altres senyals característics dels espectres de ^1H -RMN d'aquests complexos corresponen als protons H1 i H2 dels grups pirrol i els dos protons metilènics, H3. Donat el feble acoblament existent entre els protons H1 i H2, aquests apareixen com a dos triplets a uns desplaçaments aproximats de 6.10 i 6.84 ppm. Els dos protons metilènics H3, en canvi, apareixen com a un singlet al voltant de 5.3 ppm, un desplaçament relativament elevat que pot ser degut a la capacitat electroatraient del grup pirrol al què estan enllaçats.

Figura VII-2 Espectres de RMN (500 MHz, acetona-d₆, 25°C): a) ¹H-RMN del complex **3** corresponent a la zona compresa entre 5 i 9.5 ppm. b) ¹H-RMN del complex **4**. Part superior: ampliació de la zona de l'espectre compresa entre 5 i 9.2 ppm.

a)



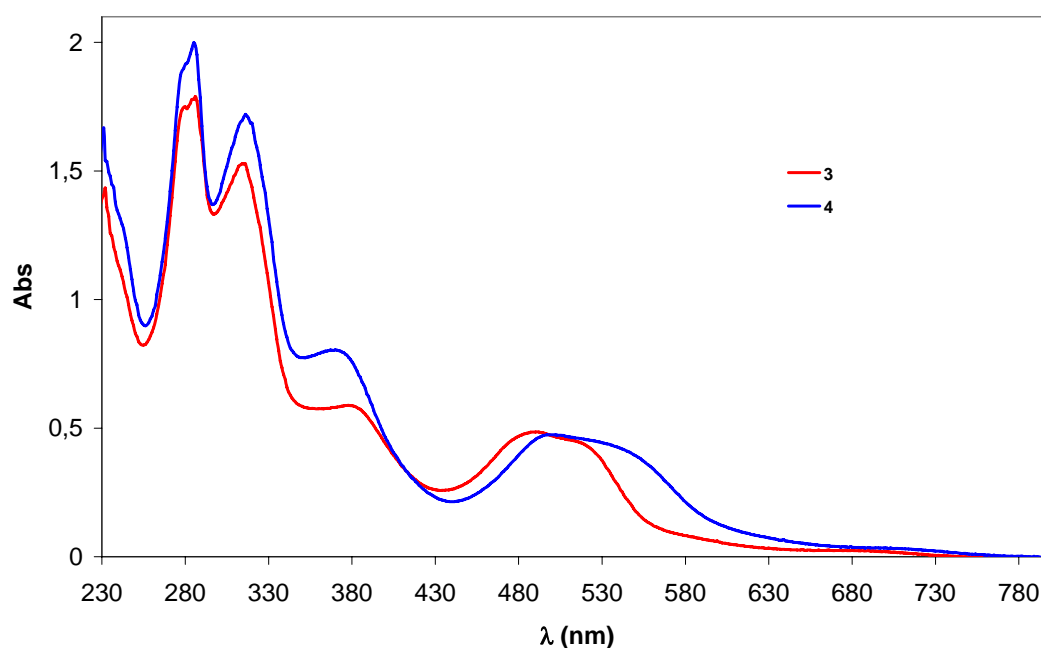
b)



VII.3.3.2. Espectroscòpia UV-vis.

Els espectres UV-vis dels complexos **3** i **4**, enregistrats en CH₂Cl₂, es mostren a la Figura VII-3. Aquests complexos presenten bandes d'absorció en el rang dels 250-800 nm. Tal com s'observa per a complexos similars contenint el lligand trpy (sense cadena pirròlica), els espectres d'aquestes espècies presenten bandes molt intenses associades a les transicions intral·ligand ($\pi-\pi^*$)²¹ a la regió compresa entre 250 i 350 nm, i bandes de transferència de càrrega metall-l·ligand [Ru(dπ) → ttrpy/bpp⁻(π*)]²² a la regió situada per sobre dels 350nm.

Figura VII-3 Espectres UV-Vis dels complexos **3** i **4** (C= 3·10⁻⁵ M) enregistrats en CH₂Cl₂.



Per últim, destacar que la similitud existent entre l'espectre UV-Vis del complex **4** i l'espectre de l'anàleg estructural de fórmula general [Ru₂(μ-OAc)(bpp)(trpy)₂]²⁺ (veure Figura S-3), posa de manifest que les transicions electròniques d'aquests dos complexos són similars i, per tant, es pot afirmar que la introducció del grup pirrol no provoca canvis substancials en les propietats electròniques d'aquest complex.

²¹ a) Hu, Y.Z.; Xiang, Q.; Thummel, R.P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3423. b) Brown, D.; Muranjan, S.; Jang, Y.; Thummel, R. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1253. c) Wu, F.; Thummel, R.P. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 327, 26. d) Juris, A.; Prodi, L.; Arriman, A.; Ziessel, R.; Hissler, M.; El-Ghayoury, A.; Wu, F.; Riesgo, E.C.; Thummel, R.P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3590.

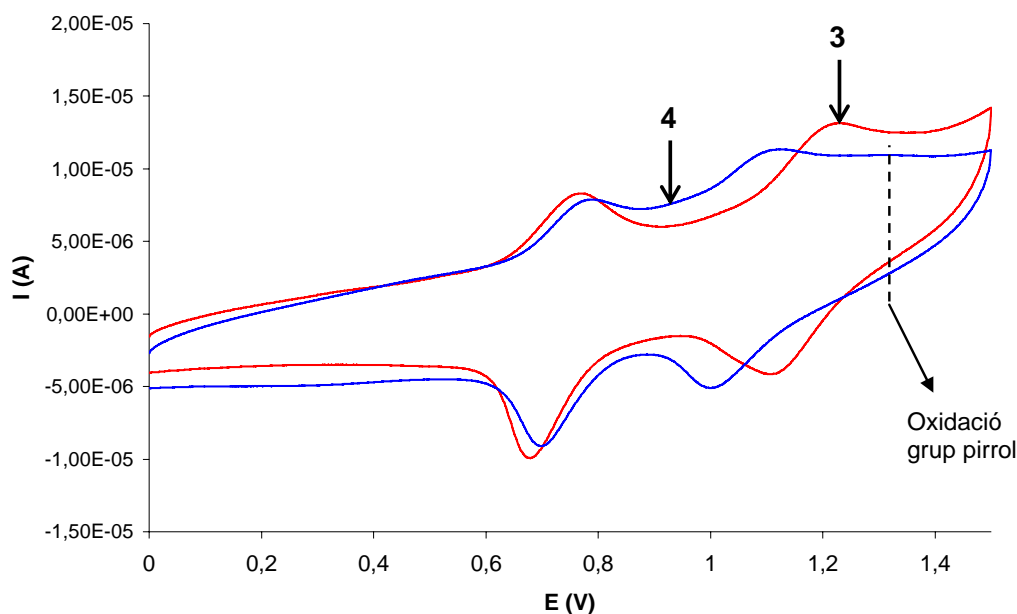
²² a) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T. Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150.

VII.3.4. Química redox.

El comportament electroquímic dels dos complexos **3** i **4** ha estat investigat per VC en $\text{CH}_2\text{Cl}_2+0.1 \text{ M TBAH}$, emprant com a elèctrode de treball un disc de grafit, un fil de platí com a elèctrode auxiliar i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) com a elèctrode de referència. Com a dissolvent s'ha escollit CH_2Cl_2 , ja que és poc coordinant i evita la substitució dels lligands pont per una molècula de solvent.

Les VC dels complexos **3** i **4** presenten dues ones monoelectròniques que corresponen a dos processos redox diferenciats: un primer procés associat a l'oxidació $\text{Ru(II,II)}/\text{Ru(II,III)}$ (a $E_{1/2}=0.712 \text{ V}$ pel complex **3** i 0.672 V pel complex **4**), i un segon procés d'oxidació $\text{Ru(II,III)}/\text{Ru(III,III)}$ (a $E_{1/2}=1.150 \text{ V}$ pel complex **3** i 1.007 V pel complex **4**). A més, en el cas del complex **4** s'observa una tercera ona irreversible associada a l'oxidació irreversible de la unitat pirròlica a un $E_{1/2}=1.27 \text{ V}$. Les VC dels dos complexos es mostren a la Figura VII-1.

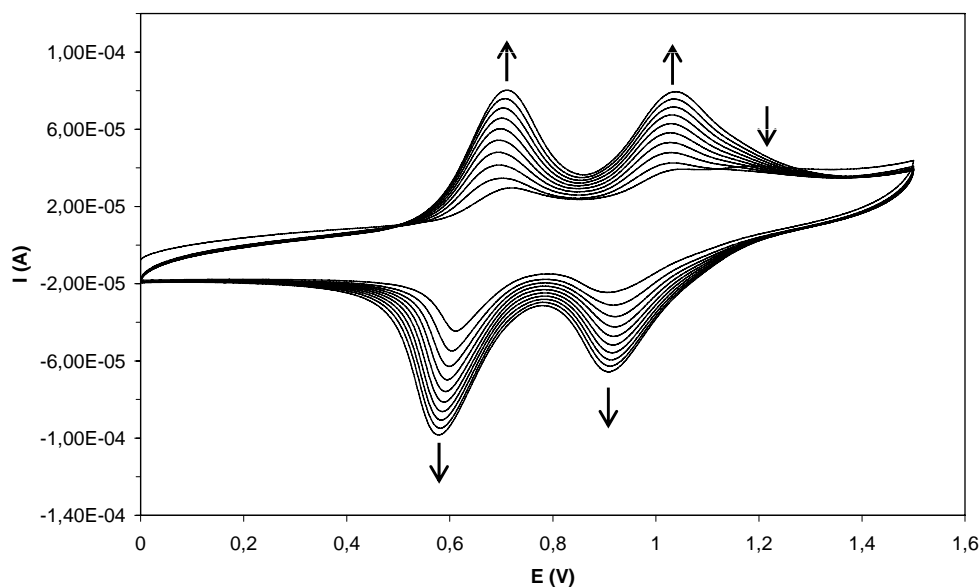
Figura VII-1 Voltametries cícliques dels complexos **3** i **4** ($C= 0.4 \text{ mM}$) enregistrades en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAH}$.



Amb el complex **4** s'han preparat els corresponents elèctrodes modificats en disc de grafit, generant així els derivats polimèrics **C/poly-4**. La preparació d'aquests derivats polimèrics té lloc realitzant cicles successius sobre dissolucions del complex **4** en el rang de potencials entre 0 i 1.5 V. A la Figura VII-2 es poden observar les principals característiques electroquímiques d'aquests derivats polimèrics. En el primer cicle s'observen les dues ones associades al complex i l'ona irreversible corresponent al grup pirròl, que ja s'han descrit anteriorment. Si es realitzen cicles successius sobre la solució de complex en el rang de potencials especificat,

s'observa un important increment de la intensitat de les dues ones corresponents a processos redox del complex dinuclear, indicant clarament la seva deposició progressiva, en forma d'esquelet de polipirrol, sobre la superfície de l'elèctrode de treball. Aquest increment va acompanyat d'un decreixement de l'ona irreversible d'oxidació del pirrol, a 1.27 V. Cal destacar que no s'observa comportament electroquímic de l'esquelet de polipirrol format, ja que el polímer s'obté en la seva forma sobreoxidada, com a conseqüència de l'elevat valor límit del potencial anòdic d'oxidació utilitzat per preparar-lo (1.5 V). Finalment, només afegir que l'estabilitat del polímer obtingut es comprova realitzant 5 cicles successius en el mateix rang de potencials sobre una solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAH}$), observant-se una mínima disminució de la intensitat de les ones, indicant per tant una bona estabilitat d'aquest film (Figura S-4).

Figura VII-2 Creixement d'un polímer de **C/poly-4** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.5 V, vs SSCE, durant 10 cicles.



Com que la finalitat última dels elèctrodes modificats preparats a partir del complex **4** és la seva aplicació com a catalitzadors heterogenis en la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular, s'han generat els corresponents polímers polipirròlics emprant també suports conductors d'elevada superfície. La preparació d'aquests nous materials es detalla tot seguit.

VII.3.5. Preparació d'elèctrodes modificats

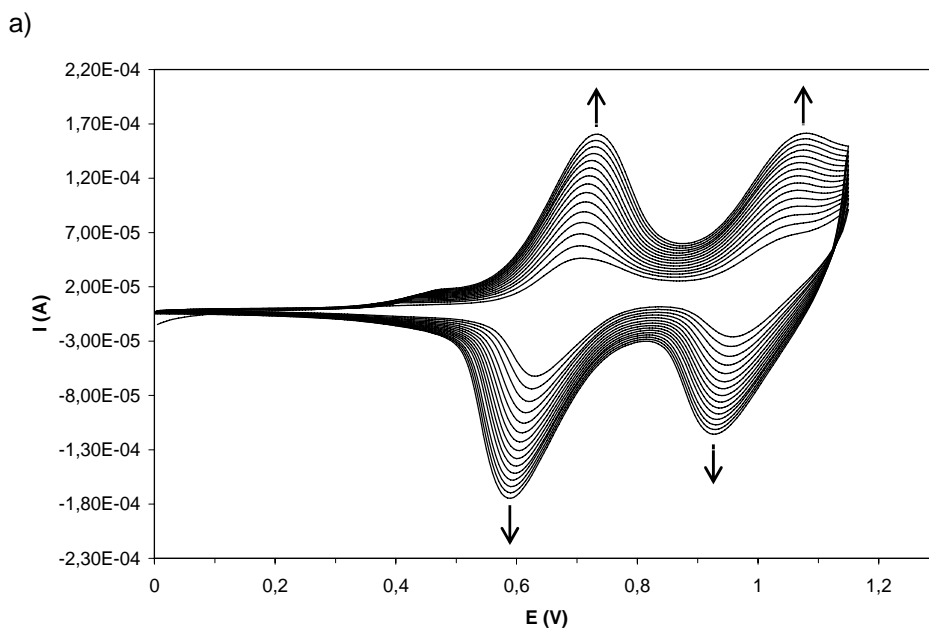
VII.3.5.1. Heterogeneïtzació del complex $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2](\text{PF}_6)_2$, **4**

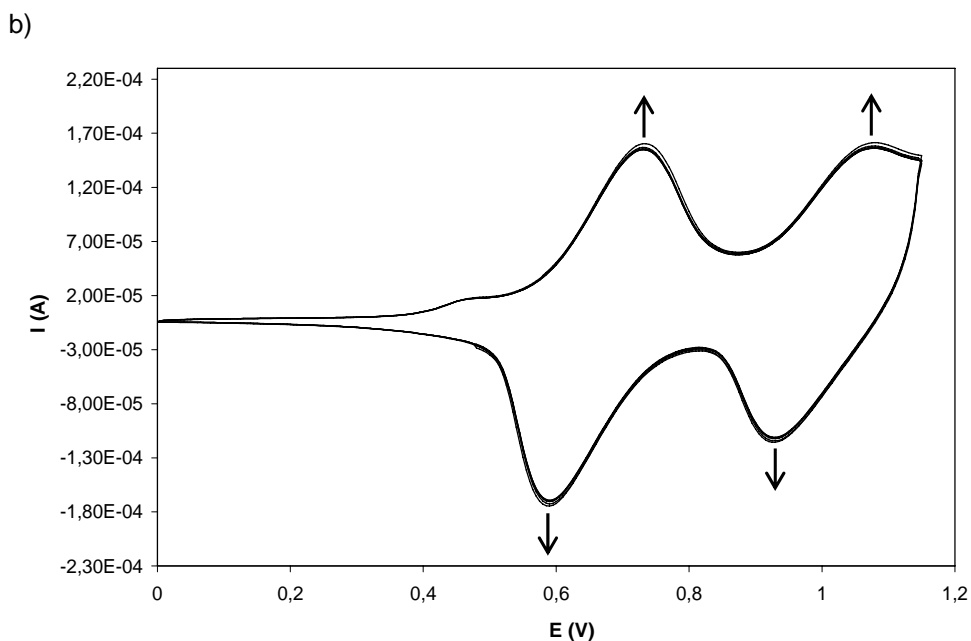
La preparació dels sistemes heterogenis s'inicia amb la polimerització del complex $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2](\text{PF}_6)_2$, **4**, sobre dos tipus de materials conductors d'elevada superfície:

suports conductors de carboni vitri (VCS) i suports conductors formats per partícules de SnO_2 dopat amb fluor (FTO).

L'heterogeneïtzació del complex sobre aquests suports (VCS i FTO) té lloc seguint el mateix protocol que el descrit prèviament pels elèctrodes de disc de grafit (veure detalls de la preparació a la secció experimental, apartat VII.5.4). Amb aquests suports conductors també s'observa un increment progressiu de la intensitat de les dues ones corresponents als centres metàl·lics de ruteni, la qual cosa indica la formació del derivat polimèric. Cal destacar que, en el derivat polimèric **FTO/poly-4**, s'observa l'aparició d'una petita ona a un $E_{1/2} = 0.5$ V associada a l'oxidació de l'esquelet de polipirrol, que es pot observar en aquest cas perquè la ciclació s'ha dut a terme en un rang de potencial màxim de 1.15 V, evitant doncs la sobreoxidació. A la Figura VII-3 es poden observar les principals característiques electroquímiques d'aquest derivat polimèric, **FTO/poly-4**, així com la seva estabilitat en ser transferit a una solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAH) després de 10 cicles. El creixement dels derivats polimèrics **VCS/poly-4** presenta un comportament similar (veure Figura S-5a del material suplementari).

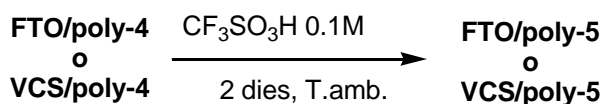
Figura VII-3 a) Creixement del derivat polimèric **FTO/poly-4** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.15 V, vs SSCE, durant 15 cicles. b) Estabilitat del polímer obtingut en ser transferit a una solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAH), després de 10 cicles. VC enregistrades a 50 mV/s.





VII.3.5.2. Generació dels aquocomplexos en suports sòlids. Caracterització espectroscòpica i electroquímica

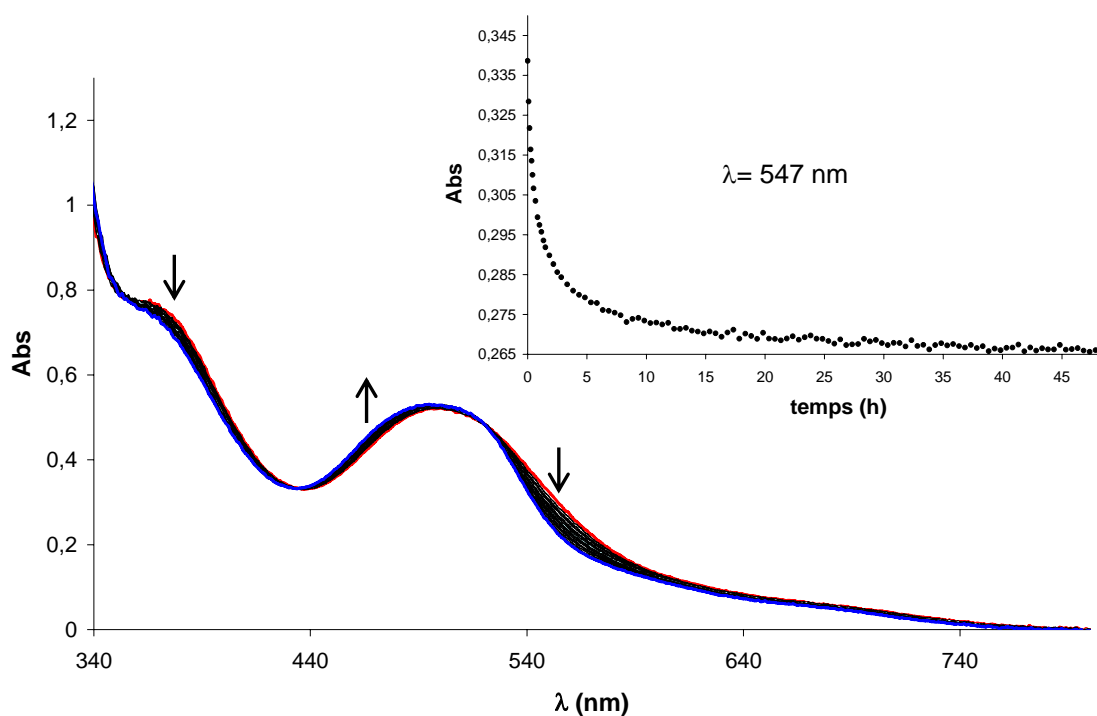
La hidròlisi àcida dels derivats polimèrics **FTO/poly-4** i **VCS-poly-4** té com a principal objectiu l'obtenció dels aquocomplexos heterogenis, precursors de les espècies catalíticament actives capaces d'oxidar l'aigua a oxigen molecular. L'estratègia sintètica seguida per a la preparació d'aquests nous derivats polimèrics, resumida a Esquema VII-3, consisteix en submergir els elèctrodes modificats amb aquests films polimèrics en una solució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M durant 2 dies. Sota aquestes condicions àcides, el lligand pont acetat del complex **4**, ancorat a l'elèctrode, pateix una hidròlisi àcida i és substituït per dos lligands aquo, generant els corresponents films polimèrics diaquo, **FTO/poly-5** i **VCS-poly-5**.



Esquema VII-3 Preparació dels elèctrodes modificats amb el diaquo complex **5**

Aquest procés s'ha seguit per UV-Vis en el cas del film **FTO/poly-5** (ja que les característiques del suport heterogeni el fan transparent a la llum visible), i els canvis espectrals observats mostren a la Figura VII-4. El seguiment de l'absorbància a una $\lambda = 547$ nm (requadre interior, Figura VII-4) permet determinar que el procés d'hidròlisi es completa en aproximadament 48 hores.

Figura VII-4 Canvis espectrals observats durant el procés d'hidròlisi de **FTO/poly-4** a **FTO/poly-5** en una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M. El requadre interior mostra els canvis de l'absorbància a una $\lambda=547$ nm.

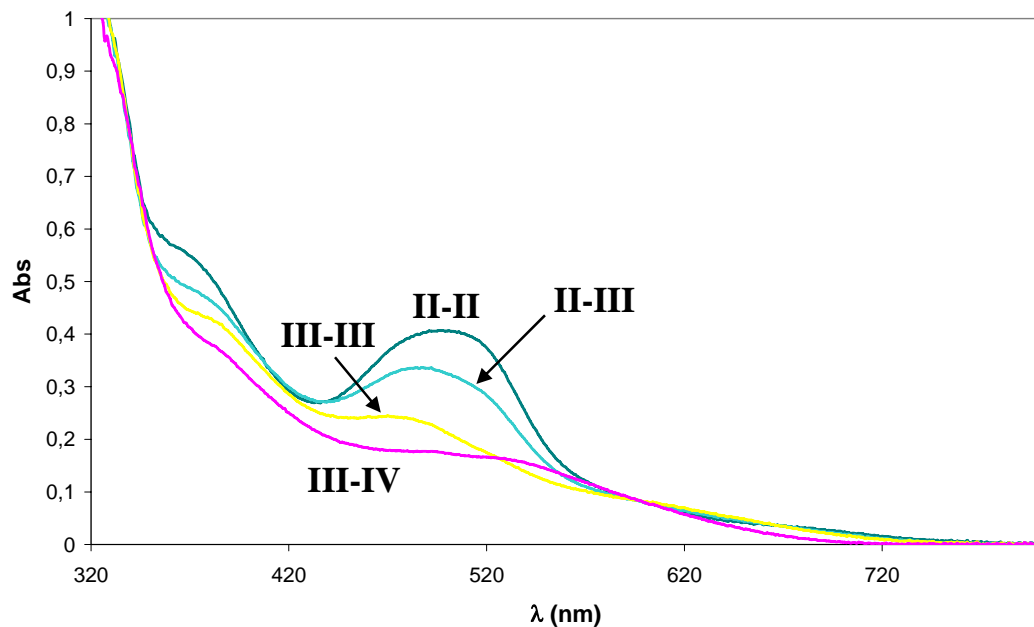


El derivat polimèric obtingut després del procés d'hidròlisi, **FTO/poly-5**, es caracteritza per tècniques espectroscòpiques (UV-Vis) i electroquímiques (VC), mentre que el derivat **VCS/poly-5** es pot caracteritzar únicament per VC. L'espectre UV-Vis d'aquest nou material **FTO/poly-5**, en què els dos centres metàl·lics de Ru es troben en l'estat d'oxidació (II,II), així com també els de les espècies a estats d'oxidació superiors (generades químicament i electroquímicament, veure l'apartat VII.5.5 de la secció experimental per a més detalls), presenten les mateixes transicions electròniques que les del seu anàleg estructural, en fase homogènia, $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (veure Figura VII-5).²³ La similitud entre aquests espectres posa de manifest que les propietats electròniques dels complexos en fase heterogènia i homogènia són similars, i confirma també que el lligand trpy modificat amb el grup pirrol no provoca una influència sobre les propietats electròniques del complex, tal i com s'havia descrit anteriorment pel complex **4**.

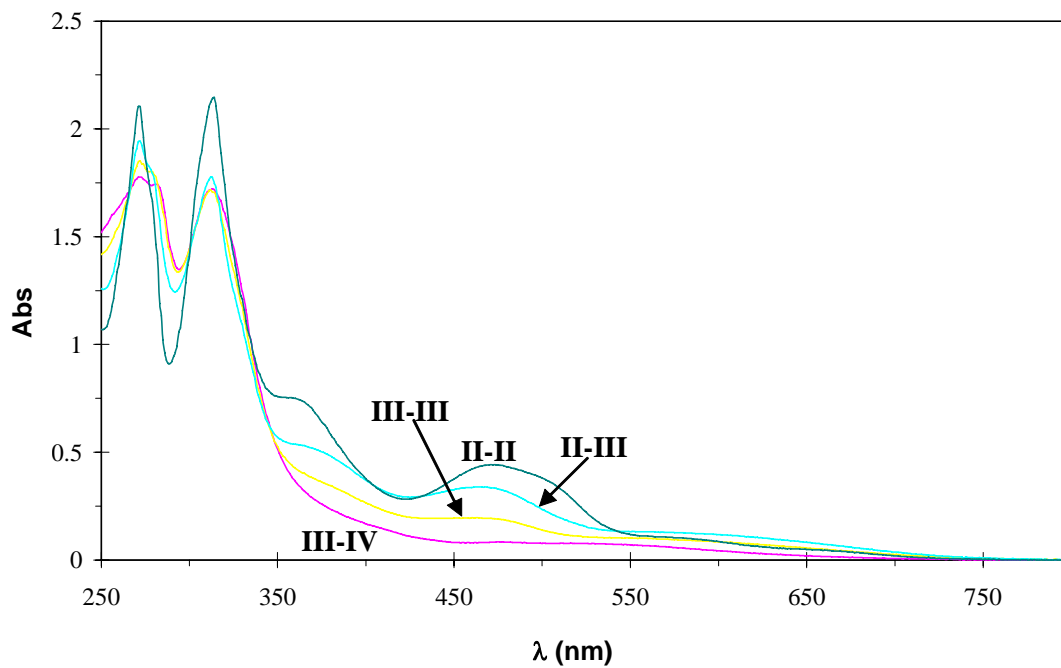
²³ Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798.

Figura VII-5 a) Espectres UV-Vis dels diferents estats d'oxidació del derivat polimèric **FTO/poly-5**, obtinguts electroquímicament després d'aplicar els potencials de 0.60, 0.71 i 1.01 V vs SSCE, enregistrats en una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M. b) Espectres UV/Vis obtinguts pel complex homogeni de fórmula general $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, obtinguts electroquímicament després d'aplicar els potencials de 0.54, 0.61 i 0.84 V vs SSCE.

a)



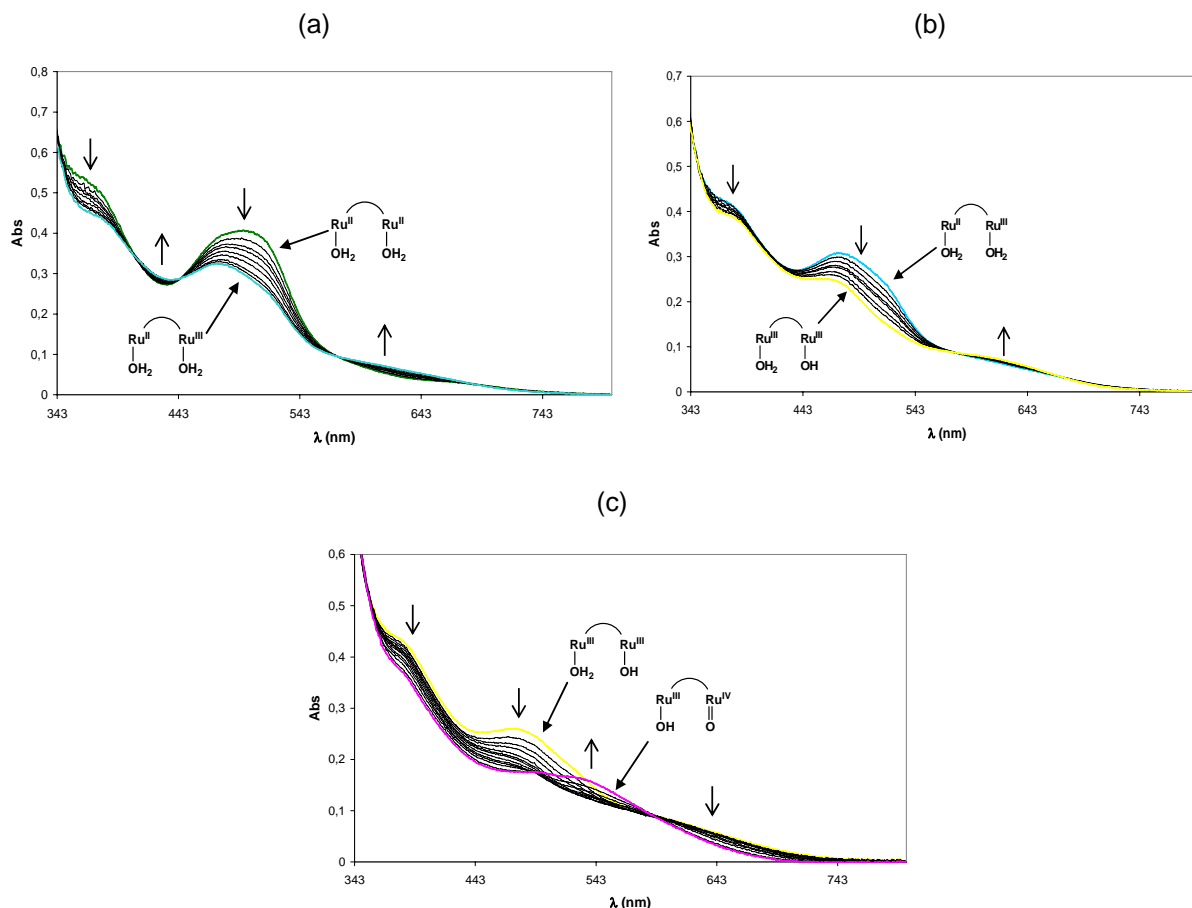
b)



Pel que fa a les característiques electròniques d'aquests sistemes, els potencials redox dels derivats polimèrics **FTO/poly-5** i **VCS/poly-5** són similars als obtinguts pel seu anàleg estructural en fase homogènia, observant-se però un petit desplaçament anòdic pel cas dels films polimèrics. A més, els dos processos redox de Ru(II,II)/Ru(II,III) i Ru(II,III)/Ru(III,III) apareixen, en els sistemes **FTO/poly-5** i **VCS/poly-5**, fusionats en una sola ona a un $E_{1/2}=0.64$ V, un fet que es pot atribuir a la geometria de l'elèctrode. Les VC d'aquests films, conjuntament amb la VC del complex homogeni es mostren a la Figura S-6. Cal destacar que l'assignació d'aquestes transicions electròniques ha estat confirmada mitjançant una valoració espectrofotomètrica redox a potencial controlat. Tal com es veu a la Figura VII-6a-c, l'oxidació realitzada a un potencial de 0.60 V, amb un valor de càrrega total consistent amb l'oxidació a un electró de Ru(II,II)/Ru(II,III), mostra quatre punts isobèstics (406, 444, 573 i 687 nm) que evidencien una conversió quantitativa entre les dues espècies. L'oxidació realitzada a un potencial de 0.71 V també mostra la presència de tres punts isobèstics (349, 577 i 674 nm), posant de manifest la conversió neta de Ru(II,III)/Ru(III,III). Finalment, l'oxidació a un potencial de 1.01 V permet observar la conversió neta de Ru(III,III) a Ru(III,IV) (veure Figura VII-6c). El conjunt d'espectres associats a la conversió global de Ru(II,II) a Ru(III,IV) del complex heterogeni es mostren a la Figura S-7 del material suplementari.

Les tècniques electroquímiques permeten també quantificar els mols totals de complex polimeritzats. Per fer aquesta quantificació, els derivats polimèrics **FTO/poly-5** i **VCS/poly-5** es transfereixen a una dissolució neta de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M i s'estabilitzen realitzant 5 cicles successius en el rang de potencials de 0-1.2 V. La integració de la càrrega corresponent a la primera ona, que apareix a un $E_{1/2}=0.64$ V, permet determinar els mols totals de complex polimeritzats a partir de l'equació de Faraday, $Q = n.F.c$. A l'hora de fer aquest càlcul, és important recordar que aquesta ona engloba els dos processos consecutius de Ru(II,II)/Ru(II,III) i de Ru(II,III)/Ru(III,III) amb el que $n=2$. L'estabilització dels films per tal de dur a terme aquesta quantificació es mostra a la Figura S-8 del material suplementari.

Figura VII-6 a) Canvis espectrals observats pel derivat polimèric **FTO/poly-5**: a) després de l'oxidació de Ru(II,II)/Ru(II,III) aplicant un potencial de 0.60 V, b) després de l'oxidació de Ru(II,III)/Ru(III,III) aplicant un potencial de 0.71 V, c) després de l'oxidació de Ru(III,III)/Ru(III,IV) aplicant un potencial de 1.01 V, enregistrats en una dissolució de CF₃SO₃H 0.1 M.



VII.3.5.3 Preparació de copolímers contenint compostos de tipus carborà

La majoria de copolímers que es troben descrits a la literatura i que s'apliquen en processos catalítics, es preparen per copolimerització del complex catalíticament actiu juntament amb el monòmer pirrol.²⁴ La introducció del monòmer pirrol a l'estructura del film permet reduir els problemes d'impediment estèric existents per a complexos voluminosos que poden dificultar el creixement eficient del polímer durant el procés d'electropolimerització i, paral·lelament, permet incrementar la distància existent entre els centres actius dels catalitzadors ja que actua com a un agent de dilució. Tanmateix, la preparació de copolímers contenint el monòmer pirrol i el complex **4** no ha estat possible, donada la polimerització electroquímica preferent del monòmer pirrol respecte aquest complex, que condueix a la formació de films contenint únicament pirrol

²⁴ a) Naji, A.; Cretin, M.; Persin, M.; Sarrazin, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 3947. b) Chen, J.; Burell, A. K.; Collis, G. E.; Officer, D. L.; Swiegers, G. F.; Too, C. O.; Wallace, G. G. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, 2715. c) Bandeira, M. C. E.; Franco, C. V.; Martini, E. *J. Solid State Electrochem.* **1999**, 3, 210. d) Armengaud, C.; Moisy, P.; Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 277, 197.

polimeritzat. S'ha assajat doncs, la copolimerització amb un altre tipus d'agent, concretament amb el complex N-pirròlic **7** (l'estructura del qual es mostra a la Figura VII-7), donat que presenta unes condicions d'electropolimerització compatibles amb les del complex **4**, a més de mostrar una bona eficiència de polimerització.

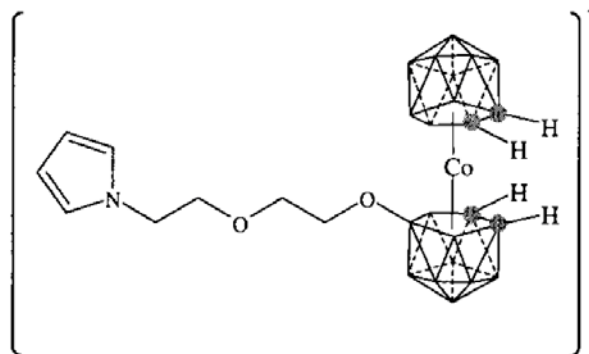


Figura VII-7 Estructura del complex $3,3'\text{-Co}(8\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{-O-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{]K}$, **7**.

S'ha descrit a la bibliografia que la presència del grup carborà en la polimerització electroquímica d'aquest complex **7**, inhibeix la sobreoxidació de l'esquelet de polipirrol,²⁵ la qual cosa pot donar lloc a un augment de l'estabilitat dels polímers i copolímers i, per tant, una millora de l'activitat catalítica en sistemes que continguin espècies actives. A més, en aquests darrers sistemes també permet augmentar la distància existent entre les espècies catalíticament actives, fet que limita les interaccions intermoleculares responsables de la desactivació dels catalitzadors.

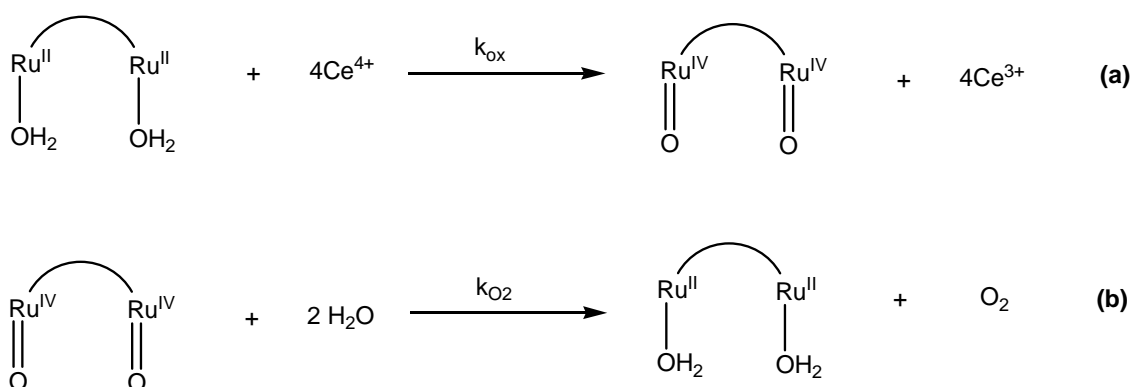
Una vegada vistos els avantatges que ens pot aportar la copolimerització del complex **7** amb el complex **4**, es passen a descriure les condicions que s'utilitzen per tal de preparar aquests copolímers. En general, els copolímers es generen realitzant el procés d'electropolimerització sobre una dissolució contenint les dues espècies electroactives. La quantitat que es diposita de cada complex es pot controlar variant les concentracions relatives de cadascun d'ells en la solució de polimerització. Per al cas dels copolímers dels complexos **4** i **7**, **FTO/poly-(4-co-7)**, l'optimització de la concentració de cada complex en la mescla de polimerització ha mostrat que la relació òptima per a obtenir una elevada eficiència de polimerització correspon a una relació molar de 1:1. En aquestes condicions, i per ciclació del potencial entre 0 i 1.2 V, es produeix un creixement continuat de les ones corresponents al complex **4** en la VC (veure Figura S-9), indicant que té lloc la immobilització eficient del copolímer en la superfície dels suports conductors FTO. Els detalls per a la preparació d'aquests films es mostren a l'apartat VII.5.4 de la secció experimental. Finalment, la hidròlisi àcida del copolímer **FTO/poly-(4-co-7)** en CF₃SO₃H 0.1 M genera el corresponent film polimèric diaquo, **FTO/poly-(5-co-7)**.

²⁵ Masalles, C.; Llop, J.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 826.

Com en els casos anteriors, abans d'analitzar les propietats catalítiques d'aquests nous copolímers s'han de quantificar els mols dels complexos **5** i **7** que es troben ancorats sobre el suport conductor. La quantitat del dímer aquo **5** en els copolímers **FTO/poly-(5-co-7)** es pot determinar espectrofotomètricament, per comparació amb l'absorbància obtinguda en els espectres UV-Vis dels homopolímers **FTO/poly-5** a una longitud d'ona de 509 nm (a on només absorbeix el complex **5**), i també per tècniques electroquímiques, integrant la càrrega corresponent a la primera ona, que apareix a un $E_{1/2} = 0.64$ V. La quantitat de carborà **7**, en canvi, es determina pel valor de l'absorbància a una $\lambda = 370$ nm, a on tant el complex **5** com el **7** absorbeixen, a partir de l'absortivitat relativa ($\epsilon_{(5)}/\epsilon_{(7)}$) dels dos compostos determinada en fase homogènia. El seguiment d'aquest protocol ens ha permès determinar que la relació molar dels dos complexos (**5** i **7**) a l'estructura del film és aproximadament de 1:1, la qual cosa indica que la velocitat de polimerització dels dos complexos és pràcticament la mateixa. A la Figura S-10 del material suplementari es mostra l'espectre UV-Vis d'aquests films polimèrics **FTO/poly-(5-co-7)**, així com també els espectres UV-Vis dels dos complexos en fase homogènia.

VII.3.6. Activitat catalítica dels aquoderivats polimèrics

La combinació de dos grups $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}$ en un mateix catalitzador sembla ser un requisit indispensable per a la catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. Tal i com es mostra a l'Esquema VII-4, aquesta reacció implica l'oxidació prèvia dels dos grups $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}$ a $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$, un procés que té lloc després de l'addició d'un oxidant químic com per exemple el nitrat de Ce(IV), o bé per oxidació electroquímica. La posterior reacció de l'espècie catalíticament activa $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-Ru}^{\text{IV}}$ amb dues molècules d'aigua genera oxigen molecular, revertint al pre-catalitzador inicial, $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$.



Esquema VII-4 Esquema general proposat per a la catàlisi d'oxidació de l'aigua

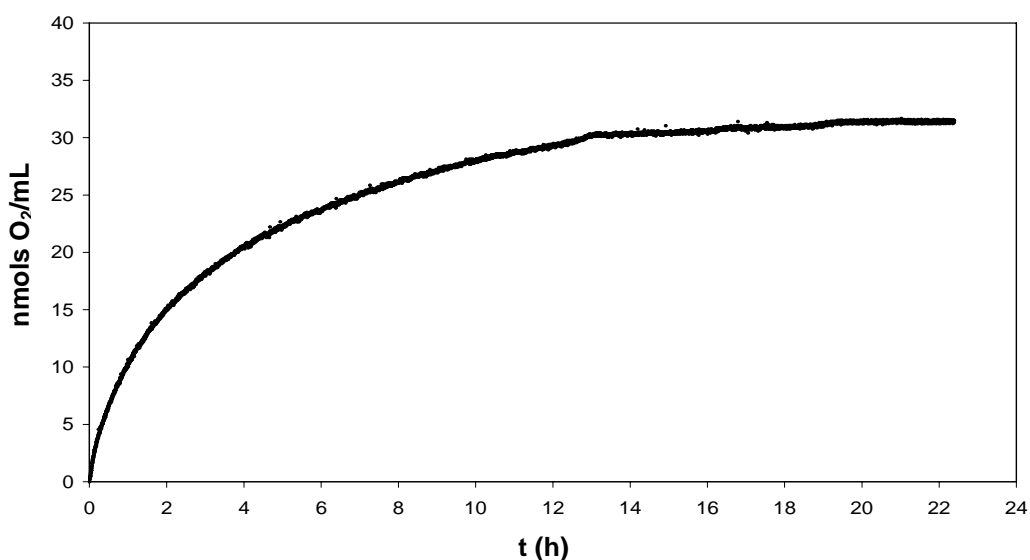
Així, l'addició d'un excés d'oxidant químic en una solució prèviament desgasada de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M contenint els films polimèrics (FTO i VCS) permet observar, tal i com s'ha descrit en fase homogènia, la formació d'oxigen. Les mesures de l'oxigen generat per aquests sistemes

catalítics s'han portat a terme amb un elèctrode de Clark connectat a una cel·la com la que es mostra a la Figura VII-8, a on els films polimèrics (FTO i VCS) s'han introduït prèviament en el recipient de mesura contenint la dissolució aquosa àcida. A la Figura VII-9 es mostra l'evolució de l'oxigen generat pel derivat polimèric **FTO/poly-5**, mesurat després de la reacció amb 3.6 μmols de nitrat de Ce(IV), quantitat que representa una relació molar de $[\text{Ce(IV)}]/[\text{Cat}]$ de 3600/1. El procediment experimental que s'ha seguit per fer aquestes mesures es detalla a l'apartat VII.5.6.1. A la Taula VII-1 es mostren els resultats catalítics obtinguts amb aquests nous materials polimèrics conjuntament amb els resultats dels sistemes homogenis amb el complex de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, **5**.



Figura VII-8 Cel·la sensor d'oxigen

Figura VII-9 Evolució d'oxigen, mesurat amb un elèctrode de Clark, generat pel derivat polimèric **FTO/poly-5** després de la reacció amb 3.6 μmols de nitrat de Ce(IV).



Tal com succeeix amb altres sistemes descrits a la bibliografia, el procés d'oxidació d'aigua a oxigen molecular efectuat pel catalitzador homogeni és força més ràpid que el dels catalitzadors heterogenis sota excessos similars d'agent oxidant (comparar per exemple la entrada 2 amb 4 o 5). D'entre els catalitzadors heterogenis, els suports de tipus **VCS** (entrada 3) són els que mostren una velocitat de formació d'O₂ més petita. Tenint en compte l'elevada porositat del suport de tipus VCS, la menor velocitat inicial en la generació d'O₂ es pot associar a un problema de difusió lenta, tant de l'oxidant cap a l'interior del sistema heterogeni com de l'O₂ format cap a l'exterior.

Pel que fa al nombre de cicles catalítics, tots els sistemes heterogenis mostren una millora substancial respecte el catalitzador homogeni **5**. Així, el sistema **VCS/poly-5** (entrada 3) és capaç de realitzar fins a 41 cicles catalítics, uns resultats que dupliquen el nombre de cicles del sistema homogeni. Més important és l'increment que s'observa en els polímers **FTO/poly-5** (entrada 4), en els que es pot arribar fins a un total de 76 cicles catalítics.

Taula VII-1 Activitat catalítica dels catalitzadors homogenis i dels nous materials polimèrics en solucions de CF₃SO₃H 0.1 M a T= 25°C.

Entrada	Catalitzador	mols Ru cat x10 ⁹	mols Ce(IV) x 10 ⁶ c	TN ^d	UO ₂ ^f
1	5^a	1828	186 (102)	18.6	2.5.10 ⁻¹¹
2	5^b	167	857 (5132)	22.9	8.65.10 ⁻¹⁰
3	VCS/poly-5	3.1	3.6 (1162)	41 (32+9) ^e	6.25.10 ⁻¹²
4	FTO/poly-5	1.0	3.6 (3600)	76	1.2.10 ⁻¹¹
5	FTO/poly-(5-co-7)	0.5	1.8 (3600)	250 (130+101+19) ^e	1.1.10 ⁻¹¹

^aEn fase homogènia amb un volum total de 2 mL (el procediment experimental que s'ha seguit per fer aquestes mesures es detalla a l'apartat VII.5.6.2). ^bMateixes condicions que en el cas anterior però canviant la quantitat de catalitzador i oxidant químic, tal i com s'indica. ^cEntre parèntesis s'especifica la relació molar [Ce(IV)]/[Cat]. ^dTurn over number. ^eReutilitzacions del catalitzador després de rentar-lo amb CF₃SO₃H 0.1 M i desgasar-lo durant tota la nit sota corrent de N₂. ^fMols d'O₂ generats per segon, obtinguts a partir dels pendents inicials dels gràfics de [O₂] vs. temps.

Una altra característica diferencial dels catalitzadors heterogenis respecte els homogenis és el fet que només s'han pogut reutilitzar en usos posteriors els sistemes heterogenis, cosa que fa pensar amb la possibilitat de que els dos sistemes catalítics segueixin diferents camins de reacció i, per tant, que les espècies desactivades siguin diferents. Les diferències existents entre les VC i els espectres UV-Vis dels catalitzadors una vegada desactivats confirmen aquesta hipòtesi (veure Figura S-12). Així, la VC del catalitzador homogeni una vegada

desactivat mostra una ona a un $E_{1/2} = 0.58$ V, mentre que la VC del catalitzador heterogeni desactivat apareix a un $E_{1/2} = 0.72$ V. Pel que fa als espectres UV-Vis, el catalitzador homogeni desactivat mostra una banda molt intensa a una $\lambda = 473$ nm. En els espectres UV-Vis dels catalitzadors heterogenis, en canvi, aquesta transició electrònica no s'observa.

D'entre tots els sistemes heterogenis, destaca l'elevat nombre de cicles catalítics que és capaç de realitzar el copolímer **FTO/poly-(5-co-7)**. A la Figura S-13 es mostra l'evolució de l'oxigen generat per aquest copolímer mesurat després de la reacció amb 3×1.8 μ mol de nitrat de Ce(IV). Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'elevada activitat catalítica que presenta aquest sistema pot ser deguda a dos factors: a) a la resistència a l'oxidació que confereix el complex **7** a l'esquelet de polipirrol; b) a la dilució de l'espècie catalítica per les unitats de tipus carborà en l'estructura del film, minimitzant els processos d'autodesactivació. La combinació d'aquests dos factors, doncs, ha permès allargar la vida del catalitzador i, per tant, augmentar-ne l'efectivitat en medis oxidatius. Així, a diferència del que succeeix amb el film polimèric **FTO-poly-5**, el copolímer **FTO/poly-(5-co-7)** s'ha pogut reutilitzar fins a tres vegades. Els espectres UV-Vis d'aquests dos sistemes després de cada reacció mostren que el polímer **FTO-poly-5** es desactiva després de la primera reacció ja que les bandes MLCT associades al pre-catalitzador inicial amb els estats d'oxidació Ru^{II} - Ru^{II} desapareixen. En el copolímer **FTO/poly-(5-co-7)**, en canvi, aquestes bandes no desapareixen fins la tercera reacció, cosa que demostra l'elevada estabilitat d'aquest copolímer (veure Figura S-14).

VII.4. Conclusions

Al llarg d'aquest capítol s'ha preparat i caracteritzat completament una nova família de complexos de Ru contenint unitats de pirrol en la seva estructura. Aquests grups s'han introduït amb l'objectiu d'ancorar aquests complexos mitjançant electropolimerització anòdica sobre diferents suports conductors.

Una vegada s'han dissenyat i obtingut amb èxit els nous materials polimèrics suportats sobre elèctrodes VCS i FTO, s'ha vist que les propietats espectroscòpiques i electroquímiques d'aquests materials polimèrics són similars a les dels seus anàlegs estructurals en fase homogènia. Amb aquestes observacions, doncs, es pot concloure que l'heterogeneïtzació d'aquestes espècies dimèriques sobre suports conductors no altera de manera significativa les característiques complexos.

Els elèctrodes modificats de tipus polipirròlic obtinguts amb aquests complexos representen el primer exemple de sistema heterogeni generat per electropolimerització que s'ha aplicat en la catalisi d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular. Aquests sistemes, a més, milloren notablement el nombre de cicles catalítics que realitza el sistema homogeni anàleg, un fet que es pot explicar per una possible disminució de les interaccions existents entre les espècies catalíticament actives, provocada per la immobilització del catalitzador sobre l'elèctrode.

Per últim, cal destacar que els materials generats per copolimerització del complex **5** amb el complex de tipus carborà **7** s'han mostrat més actius en la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular que els homopolímers corresponents, sobretot a causa de la resistència a l'oxidació que confereix aquest complex a l'esquelet de polipirrol i també per la dilució que provoca la introducció d'aquest monòmer carborànic a l'estructura del film. Amb aquests materials ha estat possible recuperar el sistema catalític i reutilitzar-lo fins a dues vegades, fet que ha permès assolir fins a 250 TON, uns resultats que situen aquests sistemes com els millors catalitzadors heterogenis descrits fins el moment a la literatura.

VII.5. Secció experimental

VII.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres IR s'han enregistrat en un espectrofotòmetre tipus transformada de Fourier Mattson Satellite dins un rang de freqüències entre 4000 i 500 cm^{-1} utilitzant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR System.

L'espectroscòpia UV-vis s'ha dut a terme amb un espectrofotòmetre UV-vis Cary-50 de Varian, amb cel·les de quars d'un cm.

Els experiments de VC s'han enregistrat a partir de dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i, com a elèctrode de treball, un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 (TBAH 0.1 M com a electròlit suport), en absència de llum i sota N_2 a menys que s'indiquin altres condicions. Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{pa}+E_{pc})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1 mM i la velocitat d'escombrat 0,1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500MHz i també en un aparell Bruker 200Mhz, en acetona- d_6 , amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

L'oxigen generat en els experiments de catàlisi d'oxidació d'aigua a oxigen molecular es determina a partir d'un elèctrode de Clark de la marca Hansatech Instruments.

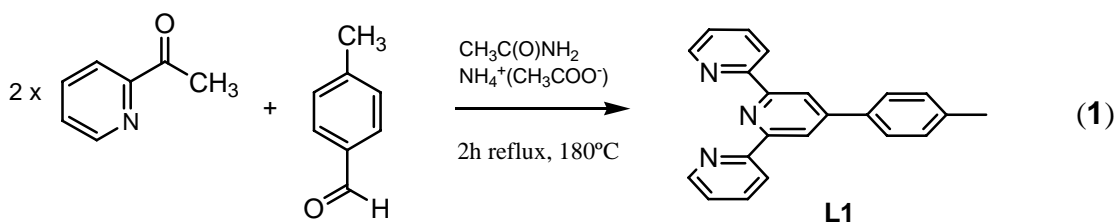
VII.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

VII.5.3. Preparacions

Les manipulacions sintètiques s'han dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit. El lligand 3,5-bis(2-piridil)pirazola (Hbpp)²⁶ i el complex 3,3'-Co(8-C₄H₄N-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]K, **7**,²⁷ s'han preparat d'acord amb els els procediments sintètics descrits a la literatura. La preparació de la resta de compostos es detalla tot seguit.

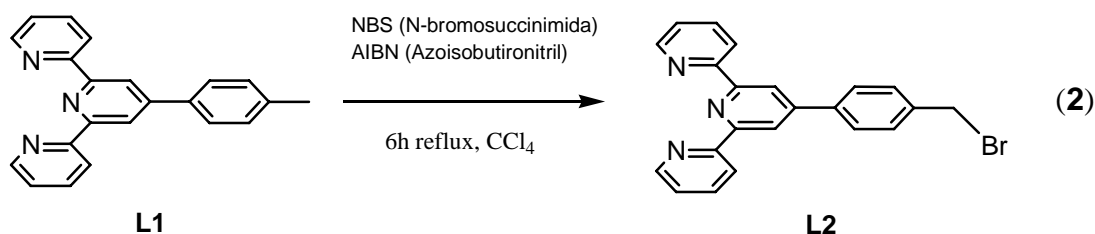
VII.5.3.1 Preparació de la 4'-(para-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina, L1



En un baló de 500 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'addicionen 9.7g (0.08 mols) de 2-acetilpiridina, 4.85g (0.08 mols) de 4-tolylaldehid, 46g (0.59 mols) d'acetat d'amoni i 71g (1.20 mols) d'acetamida. La mescla anterior es manté a reflux durant dues hores a una temperatura de 180°C. A continuació es refreda la mescla fins a una temperatura de 120°C i s'addicionen 35g de NaOH dissolts en 75 mL d'H₂O. La dissolució resultant es manté a reflux durant 2 hores més. Seguidament es refreda fins a temperatura ambient obtenint-se així una substància negra amb consistència de goma. Aquesta substància es filtra i es torna a dissoldre escalfant sota agitació en la mínima quantitat d'àcid acètic glacial. La posterior addició de 10 mL d'HBr concentrat permet obtenir la sal d'hidrobromur, de color groc clar. Aquesta sal es filtra i es torna a dissoldre en 50 mL d'H₂O. La posterior addició d'uns 5 mL d'una dissolució de KOH 4 M permet neutralitzar aquesta mescla. A continuació, es fan dues extraccions amb 2x50 mL de CH₂Cl₂ i la fase orgànica resultant s'asseca amb sulfat de magnesi anhidre. Finalment s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el sòlid obtingut es recristalitza en EtOH. S'obtenen 4.5 g del lligand **L1** amb un rendiment del 34.5%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 25 °C): δ, 8.75-8.6 (m, 6H), 7.9-7.75 (m, 4H), 7.4-7.28 (m, 4H), 2.4 (s, 3H).

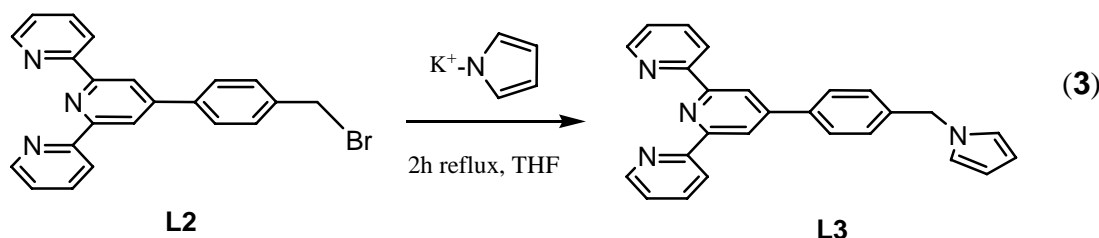
²⁶ a) Teixidor, F.; Garcia, R.; Pons, J.; Casabó, J. *Polyhedron* **1998**, 7, 43. b) Pons, J.; Sánchez, F. J.; López, X.; Teixidor, F.; Casabó, J. *Polyhedron* **1990**, 9, 2839. c) Casabó, J.; Pons, J.; Siddiqi, K. S.; Teixidor, F.; Molins, E.; Miravittles, C. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401. d) Levine, R; Sneed, J.K. *J.Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5614.
²⁷ Masalles, C.; Llop, J.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Adv. Mater.* **2002**, 14, No. 11, 826.

VII.5.3.2 Preparació de la 4'-(para-bromometilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina, L2



En un baló de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, es dissolen 1 g (3.08 mmols) del lligand **L1**, 0.58 g (4.91 mmols) de N-bromosuccinimida (NBS) i 0.1 g (0.61 mmols) d'azoisobutironitril (AIBN) en 40 mL de CCl₄. La mescla anterior es manté a reflux durant 6 hores. Una vegada finalitzada la reacció, es deixa refredar la dissolució i es filtra amb un filtre de plecs. A continuació es fan dues extraccions amb H₂O i la fase orgànica resultant s'asseca amb sulfat de magnesi anhidre. Finalment s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el sòlid obtingut es purifica per cromatografia en sílice. S'obtenen 0.7 g del lligand **L2** amb un rendiment del 56%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 25 °C): δ, 8.74-8.64 (m, 6H), 7.91-7.86 (m, 4H), 7.53 (d, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.56 (s, 2H).

VII.5.3.3 Preparació de la 4'-(para-pirrolilmetilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina, L3



En un baló de dues boques de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i sota atmosfera de N₂, s'addicionen 101.46 μL (1.43 mmols) de pirrol i 30 mL de THF anhidre. Tot seguit i amb molt de compte s'afegeixen 0.068 g (1.70 mmols) de potassi metàl·lic. La mescla es manté en agitació durant una hora a temperatura ambient i després a reflux durant dues hores més, observant-se l'aparició d'un precipitat blanquinós corresponent a la sal de pirrolat potàssic. Una vegada formada la sal, s'afegeixen 0.48 g (1.19 mmols) del lligand **L2** prèviament dissolt en 5 mL de THF anhidre a través d'una cànula i sota corrent de nitrogen. La mescla resultant es manté a reflux durant dues hores més. A continuació s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el residu resultant es dissol en 50 mL de CH₂Cl₂. La fase orgànica es renta amb 2x50mL d'H₂O i s'asseca amb sulfat de magnesi anhidre. Finalment, s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el sòlid obtingut es purifica per cromatografia en sílice. S'obtenen 0.24 g del lligand **L3** amb un rendiment del 52%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 25 °C): δ, 8.74-8.64 (m, 6H), 7.87-7.83 (m, 4H), 7.34 (m, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.22 (t, 2H), 5.15 (s, 2H).

VII.5.3.4. [Ru^{III}Cl₃(ttrpy)], **2**

Una dissolució de 247 mg (0.947 mmols) de Ru^{III}Cl₃·3H₂O, **1**, i 368 mg (0.947 mmols) de la 4'-(para-pirrolilmetilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina, **L3**, en 20 mL de MeOH, es manté a reflux durant 4 hores sota condicions d'atmosfera inert. El sòlid obtingut després de refredar el cru de la reacció a temperatura ambient es filtra i es renta amb 5 mL de MeOH fred, èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 86% (489 mg) de **2**. IR: $\nu = 3095, 3072, 3012, 1598, 1535, 1496, 1469, 1430, 1403, 1290, 1247, 1087, 784, 734 \text{ cm}^{-1}$; Anàl. exp. (calc.) per C₂₆H₂₀Cl₃N₄Ru·1.5H₂O: C, 50.30 (50.13); H, 3.90 (3.72); N, 9.20 (8.99).

VII.5.3.5. [Ru₂^{II}(μ -Cl)(bpp)(ttrpy)₂](PF₆)₂, **3**

En una dissolució de 353 mg (0.592 mmols) de [RuCl₃(ttrpy)], **2**, i 75 mg (1.776 mmols) de LiCl, en 30 mL de MeOH, s'afegeixen 0.164 ml de Et₃N i es manté en agitació durant 30 minuts. Tot seguit s'afegeixen 65 mg (0.296 mmols) del lligand Hbpp i 17 mg de MeONa, dissolts en la mínima quantitat de MeOH. La mescla es manté a reflux durant 4 hores sota condicions d'atmosfera inert. A continuació es refreda el cru de la reacció a temperatura ambient i es filtra. La dissolució obtinguda es manté sota radiació lumínica durant tota la nit. Tot seguit s'afegeixen 20 mL d'aigua destil·lada i 2 mL d'una dissolució saturada de NH₄PF₆. El sòlid obtingut es filtra i es purifica per cromatografia flash en alúmina neutra utilitzant com a eluents CH₂Cl₂, CH₂Cl₂:acetona 1:1, acetona i finalment acetona:MeOH 1:1. Per tal d'acabar de purificar el producte obtingut es fan tres extraccions amb CH₂Cl₂ (3x20 ml). Es redueix el volum de la fase orgànica fins a sequedat obtenint un sòlid que es torna a dissoldre en una mescla acetona:H₂O 1:1. Seguidament s'afegeixen 2 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆. Es redueix de nou el volum de la dissolució fins a observar l'aparició d'un precipitat corresponent al complex **3**. Aquest sòlid es filtra i es renta amb èter etílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 36% (160mg) de **3**. ¹H-NMR (acetona-d₆, 500 MHz, 25 °C): δ , 8.96 (s, H9), 8.71 (d, $J_{12-13} = 7.5\text{Hz}$, H12), 8.52 (s, H22), 8.41 (d, $J_{15-14} = 4.5\text{Hz}$, H15), 8.28 (d, $J_{19-18} = 8\text{Hz}$, H19), 8.06 (d, $J_{6-5} = 8.5\text{Hz}$, H6), 7.96 (t, $J_{13-12} = J_{13-14} = 7.5\text{Hz}$, H13), 7.83 (t, $J_{18-19} = J_{18-17} = 7.5\text{Hz}$, H18), 7.64 (t, $J_{14-13} = J_{14-15} = 4.5\text{Hz}$, H14), 7.52 (d, $J_{16-17} = 5\text{Hz}$, H16), 7.4 (d, $J_{5-6} = 8.5\text{Hz}$, H5), 6.84 (t, H2), 6.82 (t, H17), 6.10 (t, H1), 5.26 (s, H3); ¹³C-NMR (acetona-d₆, 500 MHz, 25 °C): δ , 160 (C11), 158.6 (C20), 158.2 (C10), 153.9 (C16), 153.4 (C15), 148.4 (C21), 145.7 (C8), 141.4 (C4), 137.5 (C13), 137.3 (C18), 136 (C7), 128.2 (C5), 127.6 (C6), 127.3 (C14), 124 (C12), 122 (C2), 121.8 (C17), 120.3 (C9), 120.1 (C19), 108.1 (C1), 103.5 (C22), 52.1 (C3); Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VII-1a. UV-Vis (CH₂Cl₂) [$\lambda_{\text{màx}}/\text{nm}$; (ϵ)/M⁻¹cm⁻¹]: 285 (48318), 314 (40672), 383 (15902), 490 (12844), 516 (11500); E_{1/2} (Ru^{III,III}/Ru^{II,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH) = 0.712 V i E_{1/2} (Ru^{III,III}/Ru^{II,II}) (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH) = 1.150 V vs. SSCE; IR: $\nu = 3090, 2920, 1625, 1390, 850 \text{ cm}^{-1}$; Anàl. exp. (calc.) per C₆₅H₄₉ClF₁₂N₁₂P₂Ru₂·3H₂O: C, 49.12 (49.42); H, 3.80 (3.51); N, 10.43 (10.64).

VII.5.3.6. $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2](\text{PF}_6)_2$, **4**

Es dissolen 83 mg (0.054 mmols) de $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2](\text{PF}_6)_2$, **3**, i 15 mg (0,108 mmols) d'acetat de sodi amb 20 mL d'una mescla acetona:H₂O en relació 3:1. La dissolució es manté a reflux durant 1h 30 min. A continuació es refreda a temperatura ambient i es filtra. Una vegada filtrada la dissolució s'afegeixen 2 mL de dissolució saturada de NH₄PF₆ i es redueix el volum fins a observar la formació de precipitat. El producte es filtra i es renta amb H₂O, èter dietílic i s'asseca sota buit. Rendiment: 80% (67mg) de **4**. **¹H-NMR (acetona-d₆, 500 MHz, 25 °C):** δ, 9.08 (s, H9), 8.84 (d, $J_{12-13}= 8\text{Hz}$, H12), 8.57 (s, H22), 8.48 (d, $J_{15-14}= 5.5\text{Hz}$, H15), 8.23 (d, $J_{19-18}= 7.5\text{Hz}$, H19), 8.16 (d, $J_{6-5}= 8\text{Hz}$, H6), 8.06 (t, $J_{13-12}= J_{13-14}= 8\text{Hz}$, H13), 7.76 (t, $J_{18-19}= J_{18-17}= 7.5\text{Hz}$, H18), 7.55 (t, $J_{14-13}= J_{14-15}= 7\text{Hz}$, H14), 7.48 (d, H16), 7.47 (d, H5), 6.85 (t, H17), 6.85 (t, H2), 6.12 (t, H1), 5.31 (s, H3), 0.49 (s, H24). **¹³C-NMR (acetona-d₆, 500 MHz, 25 °C):** δ, 192.2 (C23), 160.4 (C11), 160.4 (C10), 157.3 (C20), 154.7 (C15), 153.7 (C16), 152.3 (C21), 146.5 (C8), 142.1 (C4), 138.8 (C7), 138.1 (C13), 136.8 (C18), 128.9 (C5), 128.6 (C6), 128.2 (C14), 124.6 (C12), 121.8 (C17), 121.8 (C2), 121.1 (C9), 120.4 (C19), 109.1 (C1), 102.5 (C22), 53(C3), 25.6(C24); Per l'assignació dels RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en la Figura VII-1b. **UV-Vis (CH₂Cl₂) [$\lambda_{\text{màx}}$ /nm; (ϵ)/M⁻¹cm⁻¹):** 285(67297), 316(57875), 370 (26918), 499(15814), 547(15141); $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH) = 0.672 V i $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III,III}}/\text{Ru}^{\text{II,II}})$ (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH) = 1.007 V vs. SSCE; **IR:** $\nu = 3090, 2920, 1625, 1390, 1230, 850 \text{ cm}^{-1}$; **Anàl. exp. (calc.)** per C₆₇H₅₂F₁₂N₁₂O₂P₂Ru₂·4H₂O: C, 49.34 (49.63); H, 3.59 (3.73); N, 10.08 (10.37).

VII.5.4. Preparació dels catalitzadors heterogenis

VCS/poly-5. L'electropolimerització per ciclació del potencial entre 0 i 1.15 V (vs SSCE) en una dissolució de 0.5 mM de **4** en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH, utilitzant elèctrodes de carboni vitri (VCS) (1.7 x 0.7 x 0.6 cm) com a elèctrodes de treball, genera el film polimèric **VCS/poly-4**. L'estabilitat d'aquest film es comprova realitzant 5 cicles successius en el mateix rang de potencial en una solució neta d'electròlit (CH₂Cl₂ + TBAH). Per tal d'hidrolitzar el grup acetat, l'elèctrode es transfereix a 10mL d'una dissolució aquosa de CF₃SO₃H 0.1 M durant 48 hores, generant així el film polimèric diaquo **VCS/poly-5**. L'estabilitat d'aquest film en medi àcid es comprova realitzant 5 cicles successius en el rang de potencials de 0-1.20V sobre una solució neta de CF₃SO₃H 0.1 M (Figura S-8b).

FTO/poly-5: L'electropolimerització per ciclació del potencial entre 0 i 1.15V (vs SSCE) en una dissolució de 0.5 mM de **4** en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH, utilitzant elèctrodes de SnO₂ dopat amb fluor (FTO) (1.6 x 0.6 cm) com a elèctrodes de treball, genera el film polimèric **FTO/poly-4**. L'estabilitat d'aquest film es comprova seguint el mateix procediment que en el cas anterior. La posterior hidròlisi en medi àcid també genera el film polimèric diaquo **FTO/poly-5**. L'estabilitat

d'aquest film en medi àcid es comprova realitzant 5 cicles successius en el rang de potencial de 0-1.20 V sobre una solució neta de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M (Figura S-8a).

FTO/poly-(5-co-7): L'electropolimerització per ciclació del potencial entre 0 i 1.15 V (vs SSCE) en una dissolució de 0.5 mM de **5** i 0.5 mM de **7** en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAH, utilitzant elèctrodes de SnO_2 dopat amb fluor (FTO) (1.6 x 0.6 cm) com a elèctrodes de treball, genera el copolímer **FTO/poly-(4-co-7)**. Després del procés de polimerització es segueix el mateix procediment experimental que en el cas anterior. L'estabilitat del copolímer **FTO/poly-(5-co-7)** en medi àcid es mostra a la Figura S-9b.

VII.5.5. Valoració espectrofotomètrica redox del derivat polimèric FTO/poly-5

En una cel·la de quars de 1 cm contenint 2 mL d'una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M, s'afegeix el derivat polimèric **FTO/poly-5**. L'aplicació seqüencial dels potencials de 0.60, 0.71 i 1.01 V vs SSCE permet enregistrar els canvis espectrals observats per a la conversió de $\text{Ru(II,II)}/\text{Ru(III,IV)}$. Cal destacar que l'addició gradual d'una dissolució de nitrat de Ce^{IV} sobre el mateix sistema, també permet observar els canvis espectrals associats a l'oxidació d'aquest film.

VII.5.6. Procediment per a la determinació d'oxigen

VII.5.6.1. Sistemes heterogenis

Les mesures de l'oxigen generat pels sistemes heterogenis s'han portat a terme amb un elèctrode de Clark connectat a una cel·la com la que es mostra a la Figura VII-8. En un experiment típic, el catalitzador heterogeni prèviament desgasat durant tota la nit sota corrent de nitrogen es submergeix dins de la cel·la del sensor d'oxigen contenint 2.6 mL d'una dissolució aquosa desgasada de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M. Tot seguit s'elimina la fase gasosa de la cel·la i s'addicionen 100 μL d'una dissolució aquosa desgasada de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ triflic 0.1 M contenint 2mg (3.6 μmols) de l'oxidant químic de fórmula general $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$. Immediatament després es tanca el sistema per tal d'evitar l'entrada d'oxigen de l'exterior i començar a enregistrar l'oxigen generat pel catalitzador heterogeni. Els experiments en blanc de les catàlisis s'han realitzat utilitzant suports conductors (VCS i FTO) amb les mateixes dimensions però sense contenir el catalitzador de ruteni polimeritzat.

VII.5.6.2. Sistemes homogenis

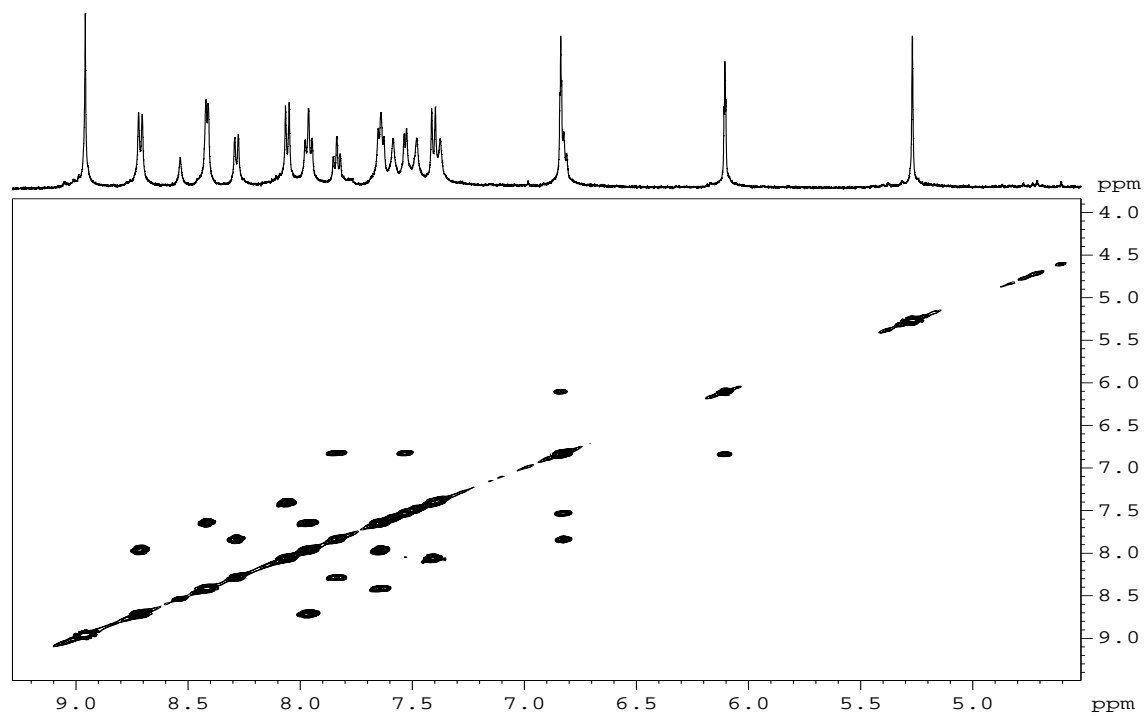
Les mesures de l'oxigen generat pels sistemes homogenis s'han portat a terme amb un GC de la marca Thermoquest Trace equipat amb un detector de conductivitat tèrmica i una columna

de tamís molecular de dimensions (30 m x 0.32 mm x 10 μm) amb un tamany de porus de 5 Å. El gas portador és heli (flux de 2 mL/min) i la temperatura de treball de la columna és de 40 °C. En un experiment típic, un vial desgasat, tapat amb un sèptum i equipat amb un agitador magnètic, contenint 2.21 mg ($1.82 \cdot 10^{-3}$ mmols) del complex homogeni **5** i 102 mg (0.186 mmols) de nitrat de Ce^{IV} ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$), s'hi afegeixen 2 mL d'una dissolució desgasada de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M. Els mols totals d'oxigen generats per aquest sistema es determinen injectant volums coneguts (500 μL) de la fase gas que conté el vial, al GC equipat amb el detector de conductivitat tèrmica. Aquests mols es determinen a partir de la recta de calibrat, obtinguda injectant volums coneguts d'oxigen molecular pur en un vial contenint 102 mg de nitrat de Ce^{IV} i 2 mL de dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M, sense el catalitzor **5**, i coneixent el volum mort del vial. Els blancs s'han realitzat seguint el mateix procediment experimental, sense afegir els 2.21 mg de complex homogeni **5**.

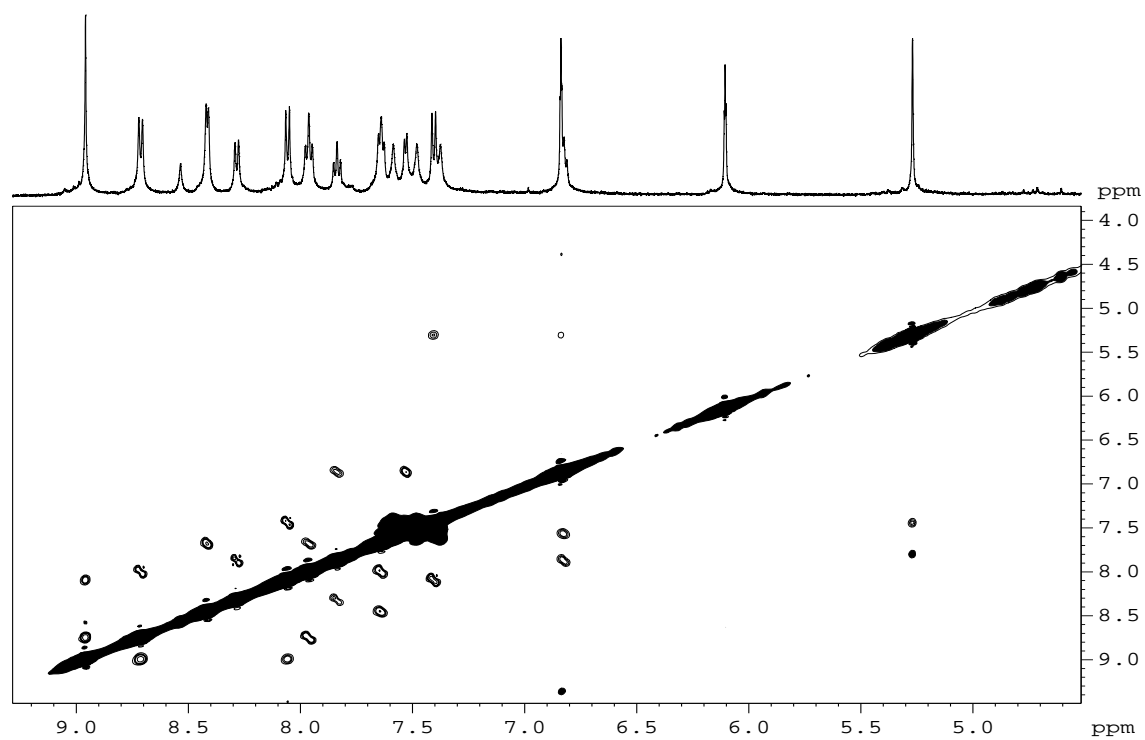
VII.6. Material suplementari

Figura S-1 Espectres de RMN (500 MHz, acetona-d₆, 25°C) del complex **3**: a) COSY, b) ROESY, c) HSQC.

a)



b)



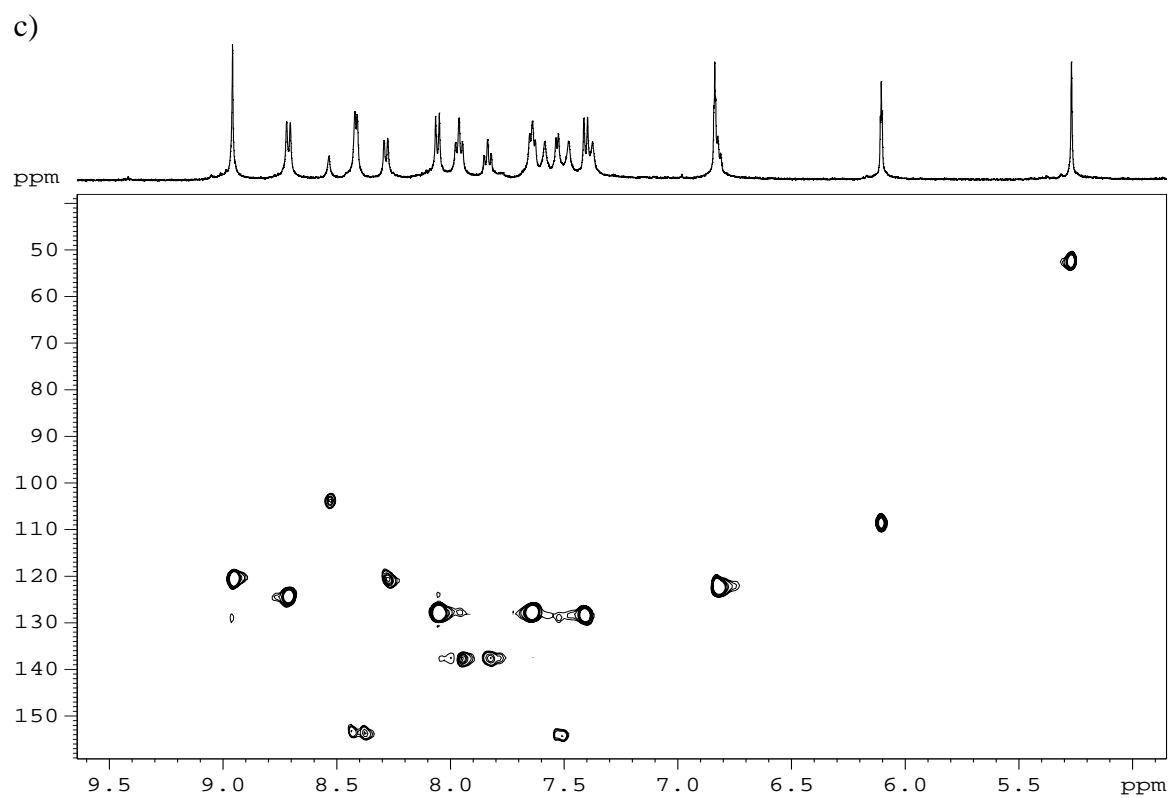
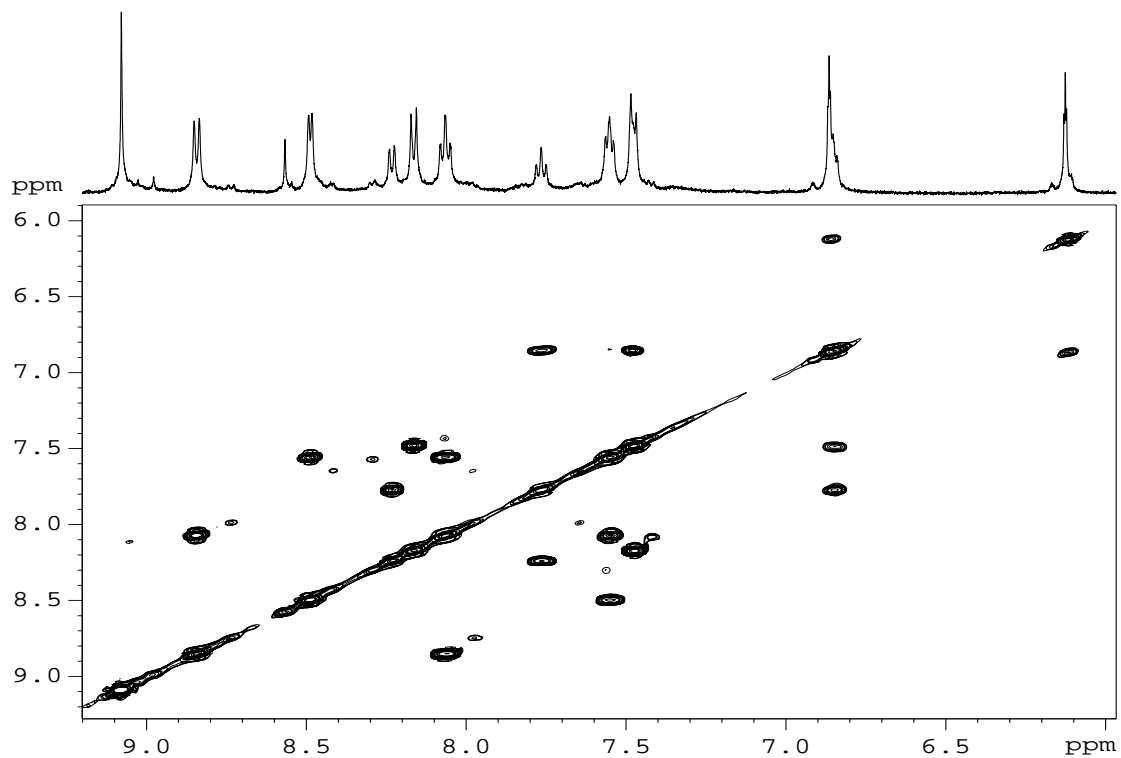
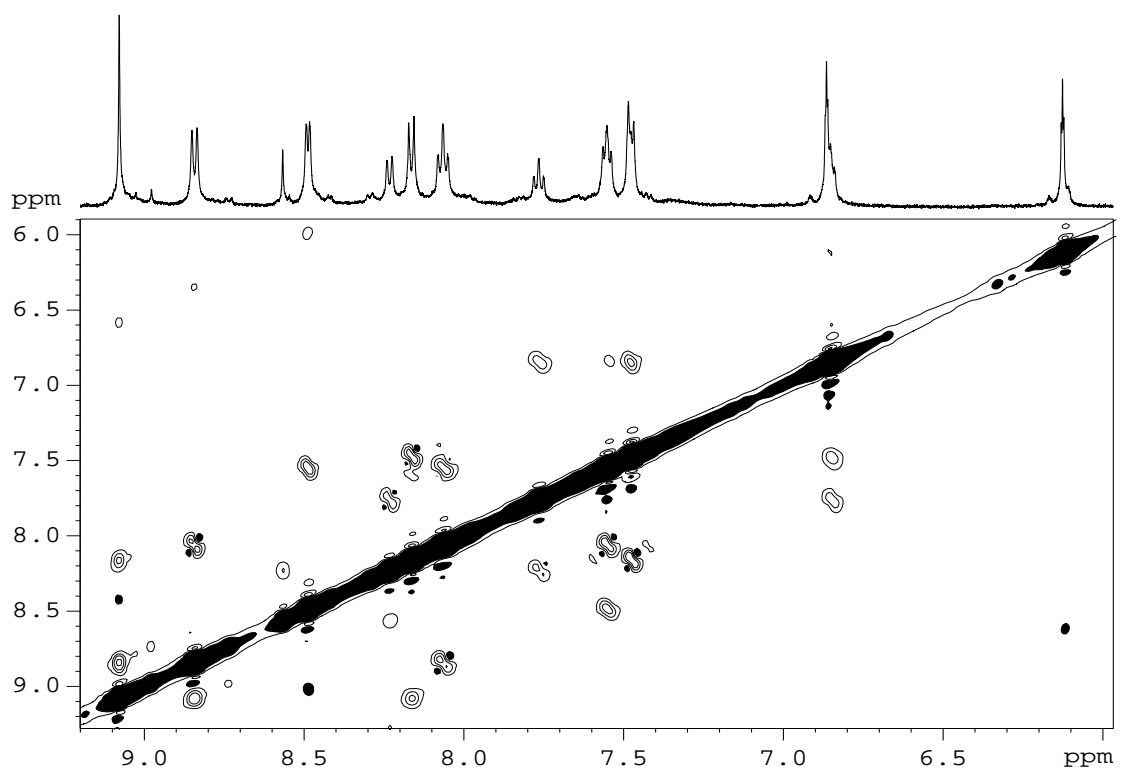


Figura S-2 Espectres de RMN (500 MHz, acetona-d₆, 25°C) del complex 4: a) COSY, b) ROESY, c) HSQC.

a)



b)



c)

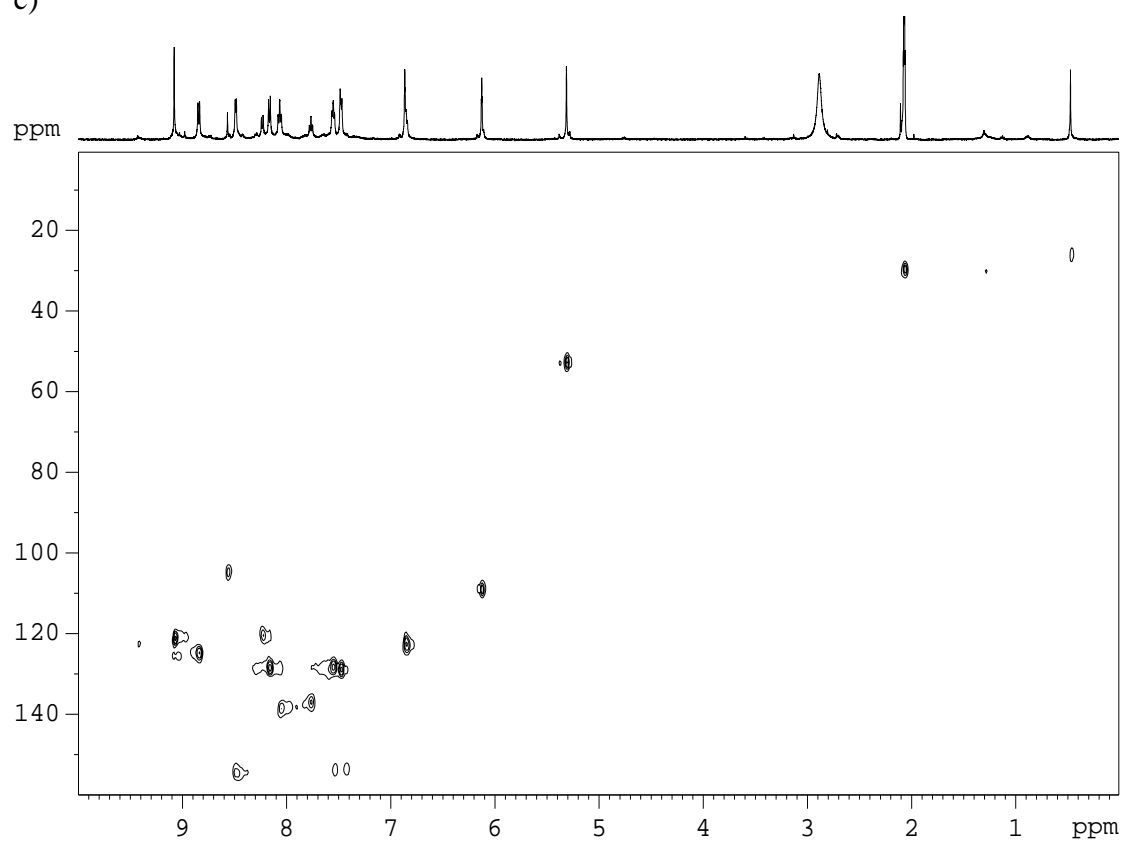


Figura S-3 Comparació dels espectres UV-Vis del complex **4** i de l'anàleg estructural de fórmula general $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{bpp})(\text{trpy})_2]^{2+}$, enregistrats en CH_2Cl_2 .

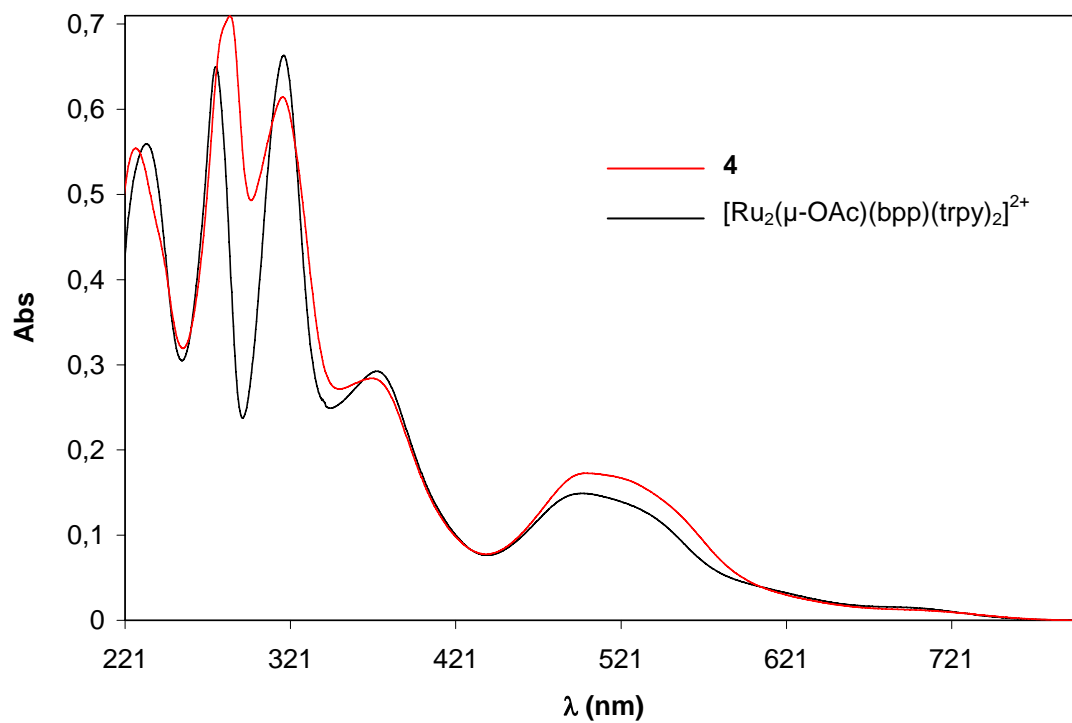


Figura S-4 a) Estabilitat del polímer obtingut en ser transferit a una solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M TBAH}$) i ciclat entre 0 i 1.5 V durant 10 cicles. VC enregistrada a 100 mV/s.

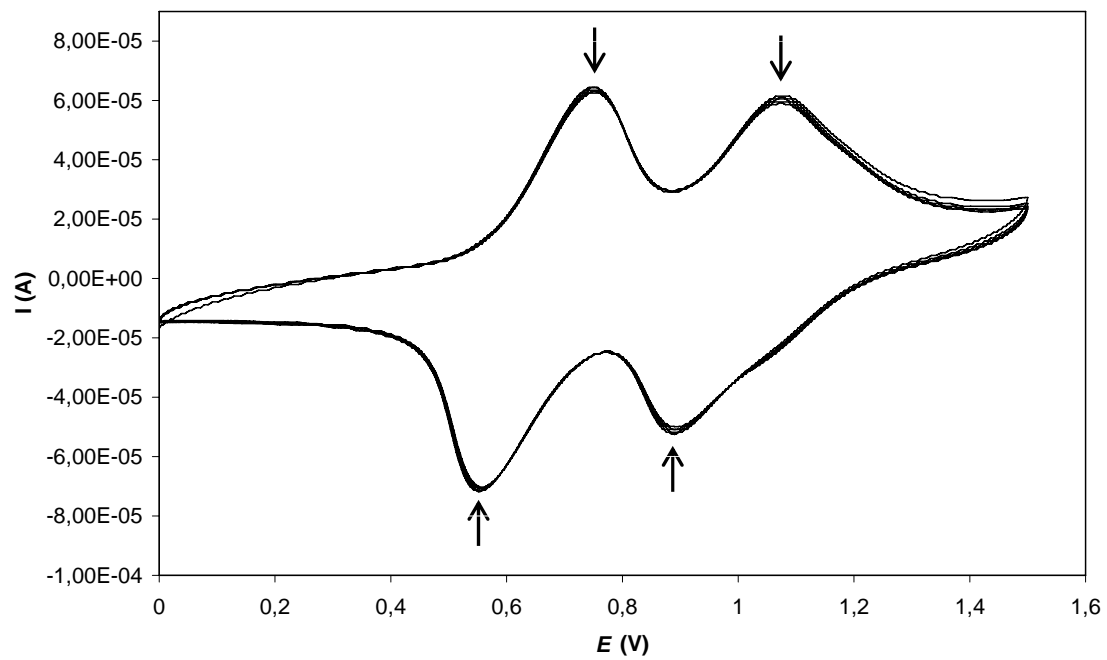


Figura S-5 Creixement del derivat polimèric **VCS/poly-4** (1.7x0.7x0.6 cm, tamany de porus = 10 PPI) per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.2 V vs SSCE sobre una dissolució del complex **4** (0.5 mM), 0.1 M TBAH, CH₂Cl₂ ($\nu = 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), durant 5 cicles.

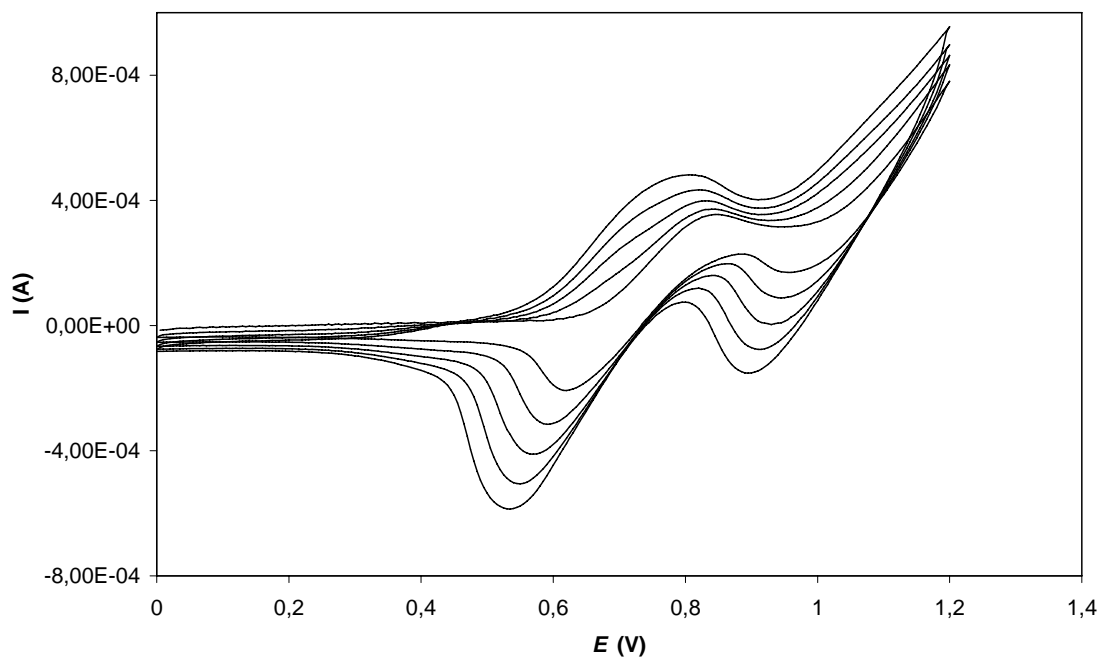


Figura S-6 a) VC del derivat polimèric **FTO/poly-5** en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M, enregistrada a 50 mV/s. b) VC del derivat polimèric **VCS/poly-5** en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M, enregistrada a 50 mV/s. c) VC del complex homogeni de fórmula general $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M, enregistrada a 100 mV/s.

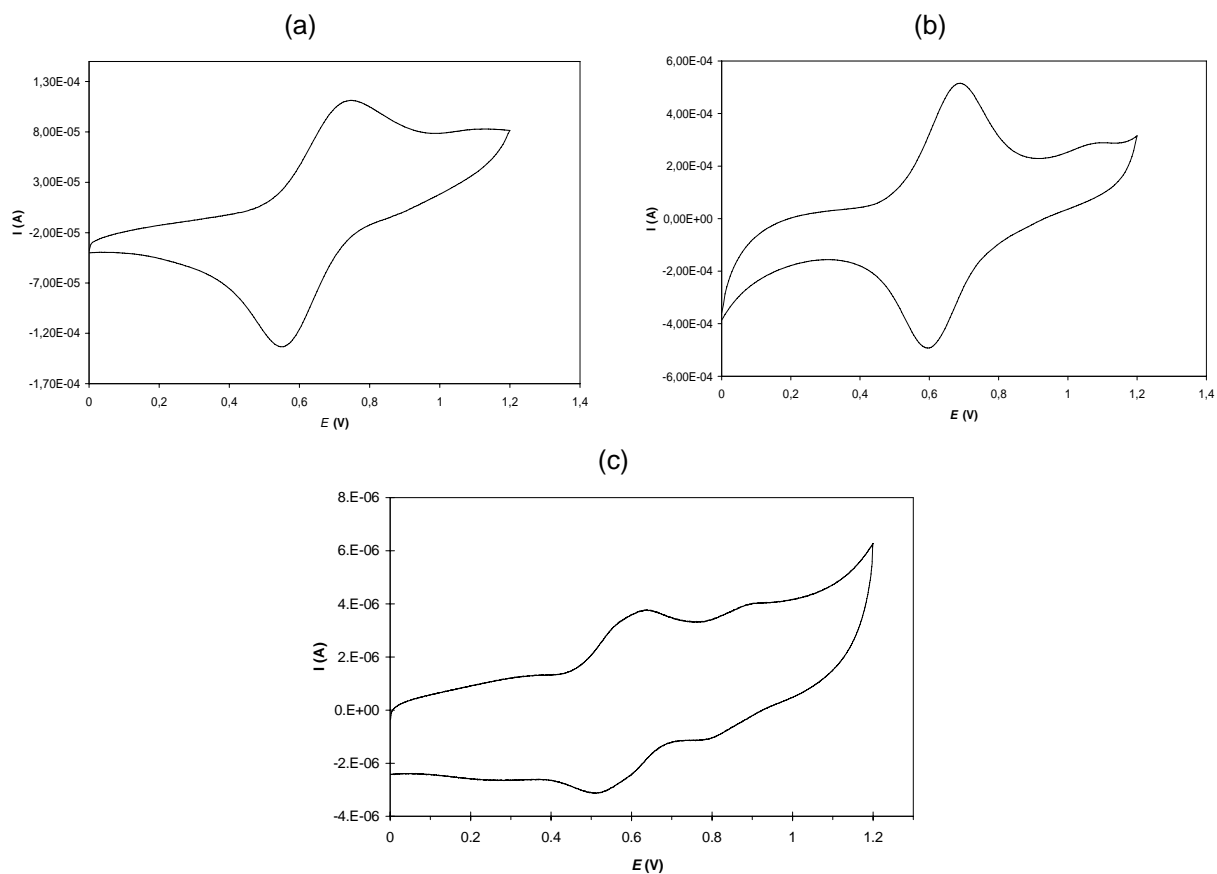


Figura S-7 Canvis espectrofotomètrics associats a l'oxidació de Ru(II,II)/Ru(III,IV) després d'aplicar un potencial de 1.01 V sobre el derivat polimèric **FTO/poly-5**

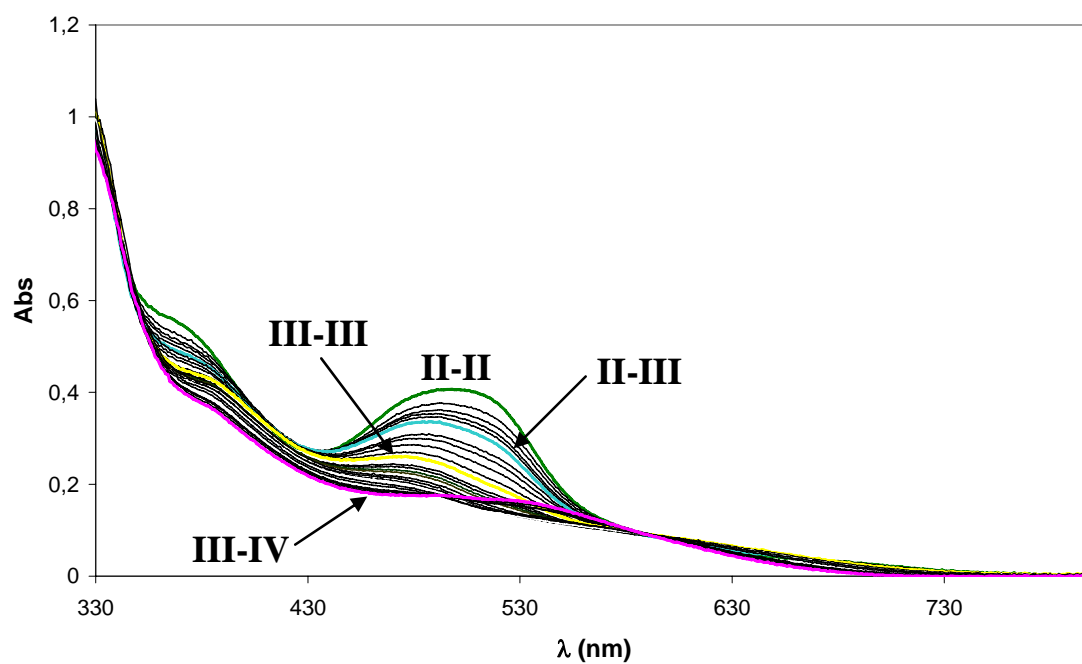
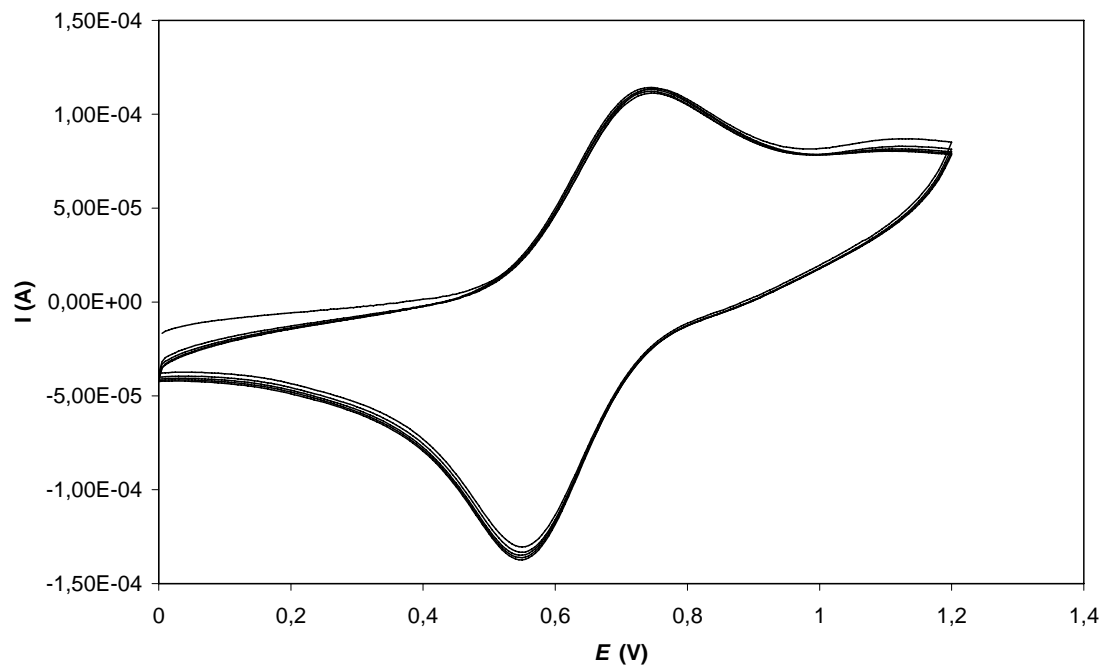


Figura S-8 a) Estabilitat del derivat polimèric **FTO/poly-5** (1×1 cm, $\Gamma_{Ru} = 1 \times 10^{-9}$ mol·cm⁻²), obtingut en ser transferit a una solució neta de CF₃SO₃H 0.1 M després de 2 dies d'hidròlisi. b) Estabilitat del derivat polimèric **VCS/poly-5**, obtingut en ser transferit a una solució neta de CF₃SO₃H 0.1 M després de 2 dies d'hidròlisi.

a)



b)

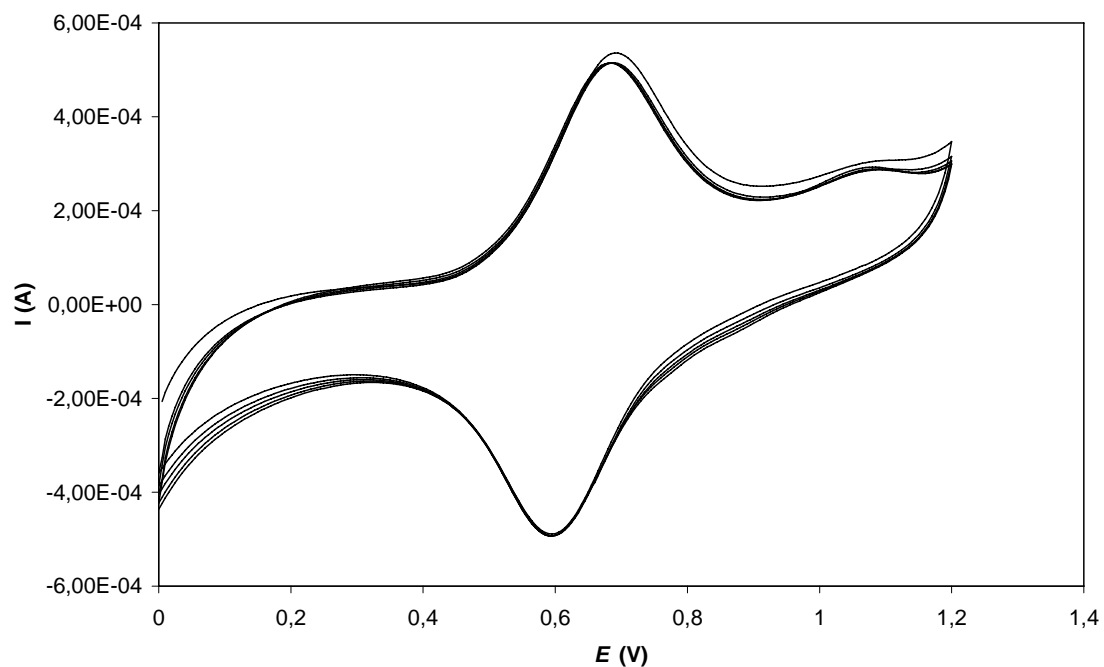
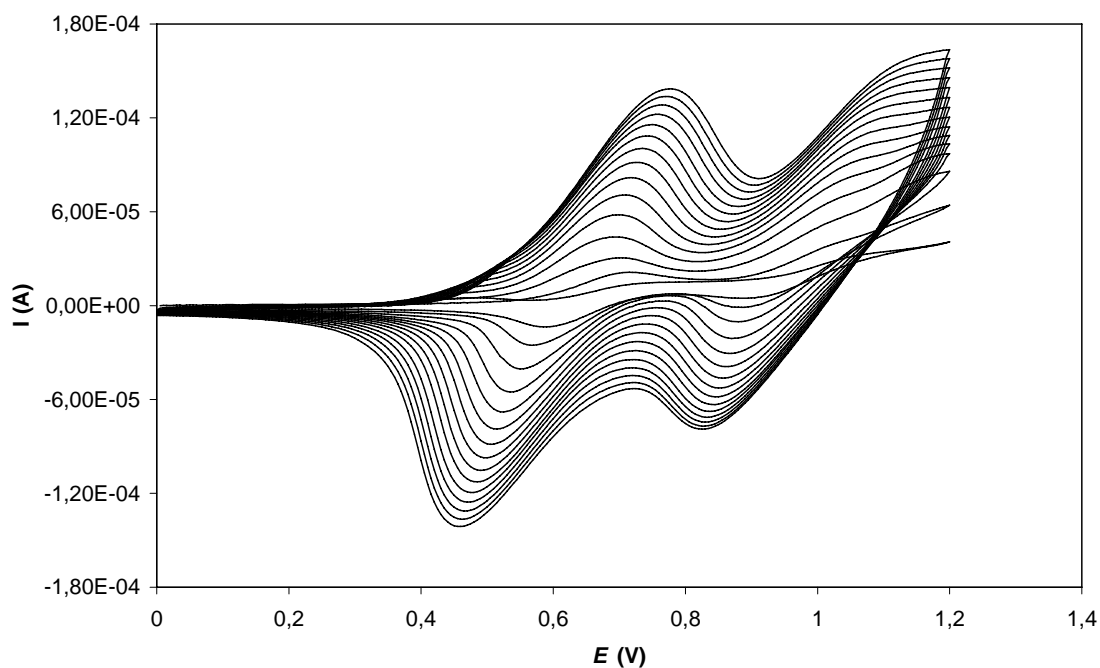


Figura S-9 a) Creixement del derivat polimèric **FTO/poly-(4-co-7)** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.2 V vs SSCE sobre una dissolució contenint el complex **4** (0.5 mM) i el complex **7** (0.5 mM), 0.1 M TBAH, CH₂Cl₂ ($\nu = 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), durant 15 cicles. b) Estabilitat del derivat polimèric **FTO/poly-(5-co-7)** (1x1 cm, $\Gamma_{\text{Ru}} = 0.5 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) obtingut en ser transferit a una solució neta de CF₃SO₃H 0.1 M després de 24 hores d'hidròlisi.

a)



b)

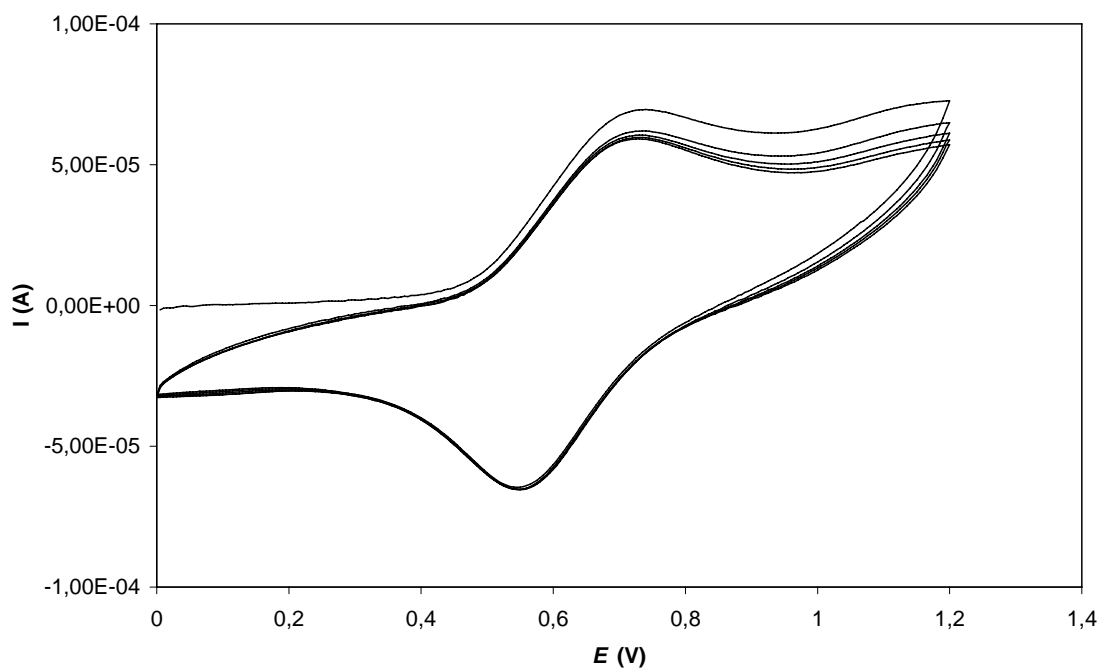
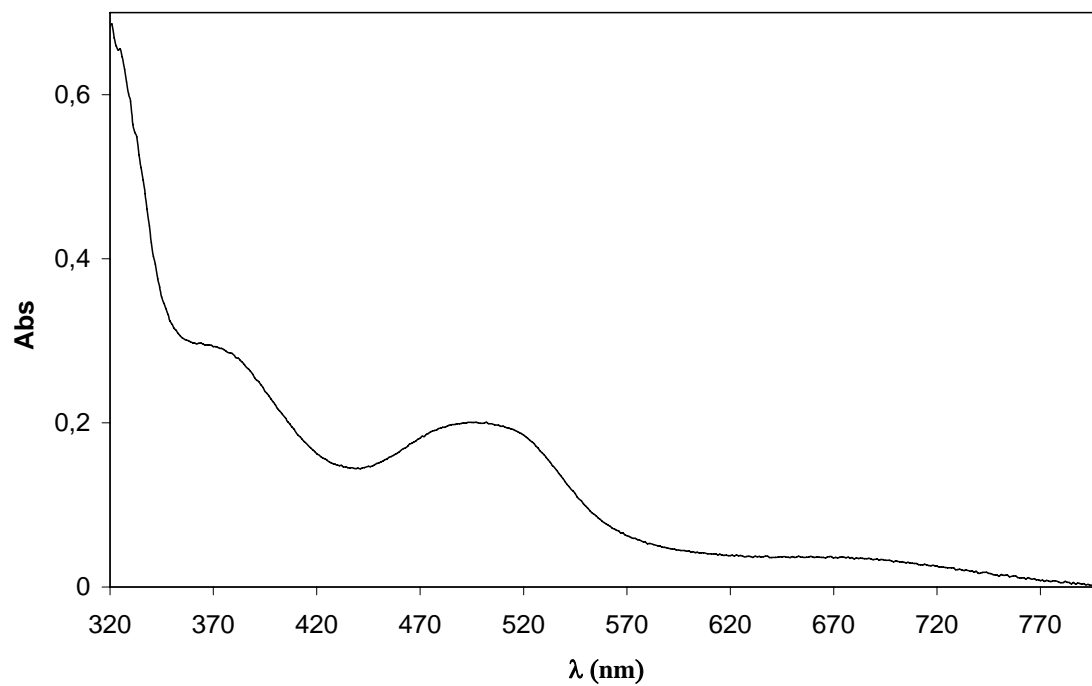


Figura S-10 a) Espectre UV-Vis del derivat polimèric **FTO/poly-(5-co-7)** enregistrat en una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M b) Espectres UV-Vis del complex **7** ($1 \cdot 10^{-4}$ M) i del complex de fórmula general $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{ttrpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, **5**, ($2 \cdot 10^{-5}$ M), enregistrats en una dissolució de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.1 M.

a)



b)

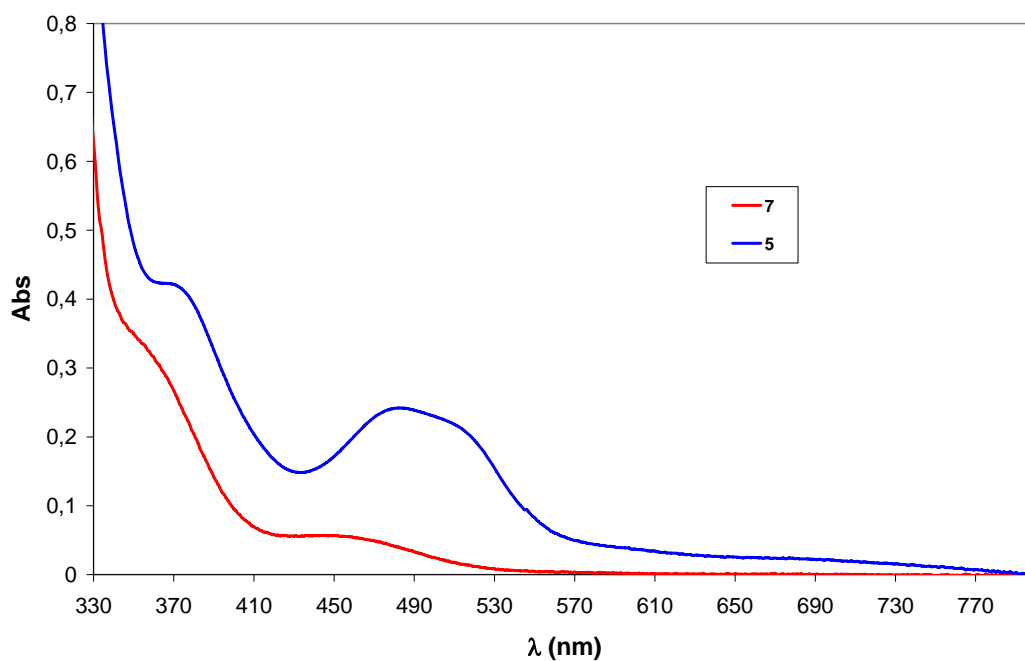
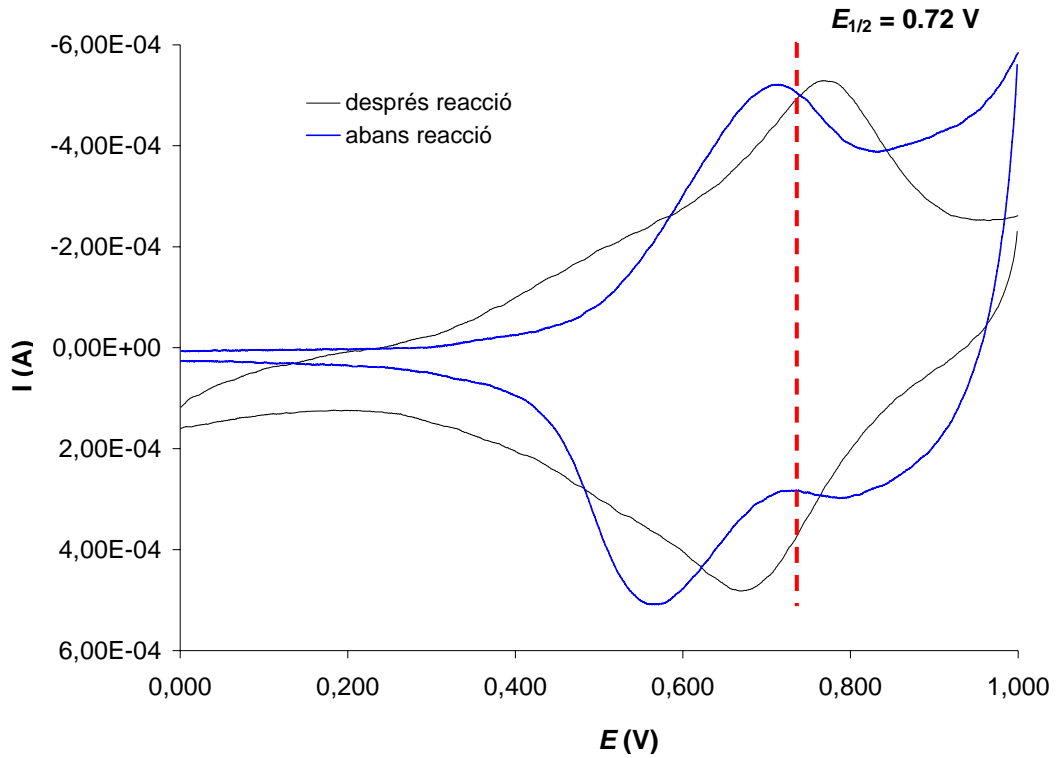


Figura S-11 Voltametries cícliques del film **VCS/poly-5**: a) abans i després de la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular. Els sistemes heterogenis FTO mostren el mateix comportament. b) VC obtinguda després de la mateixa reacció amb el sistema homogeni de fórmula general $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

a)



b)

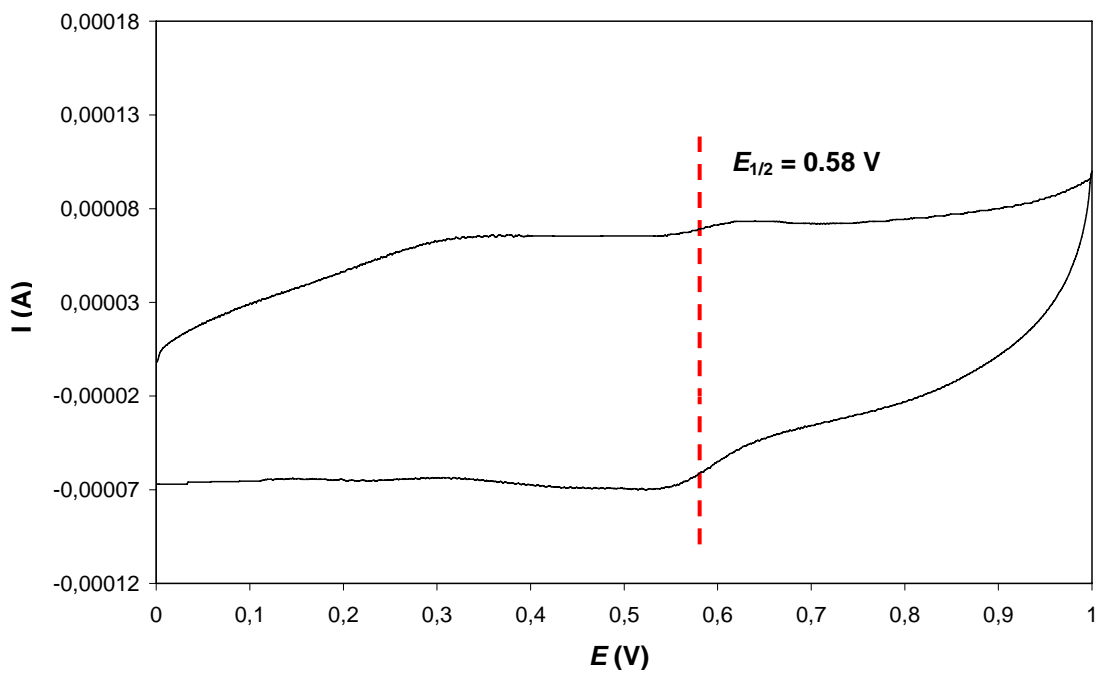
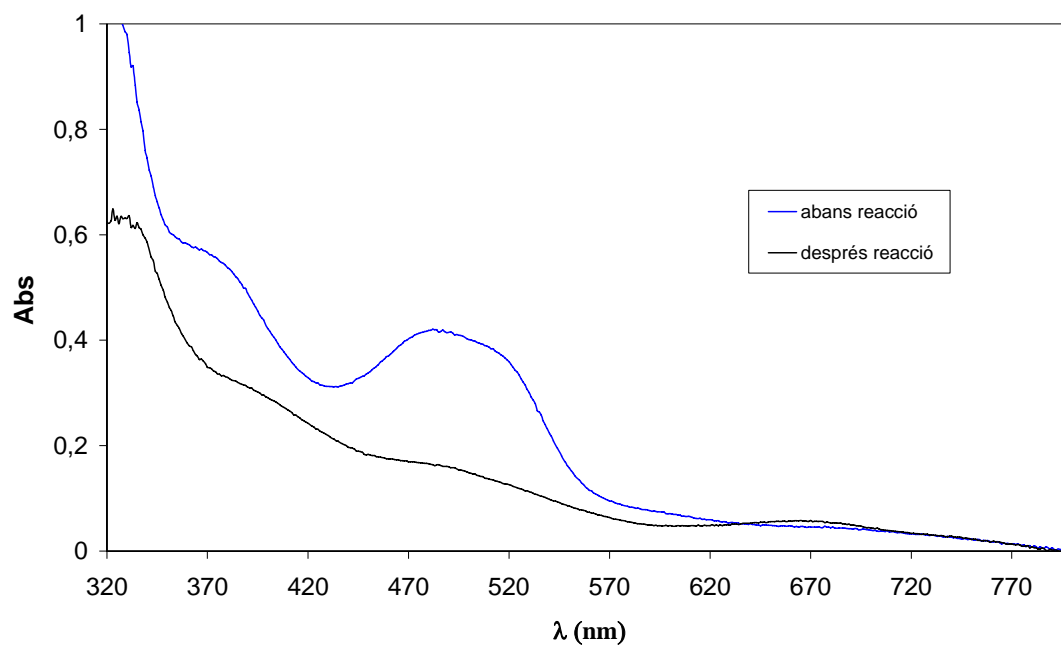


Figura S-12 Espectres UV-Vis de: a) polímer **FTO/poly-5** abans i després de la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular b) complex homogeni de fórmula general $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ abans i després de la reacció.

a)



b)

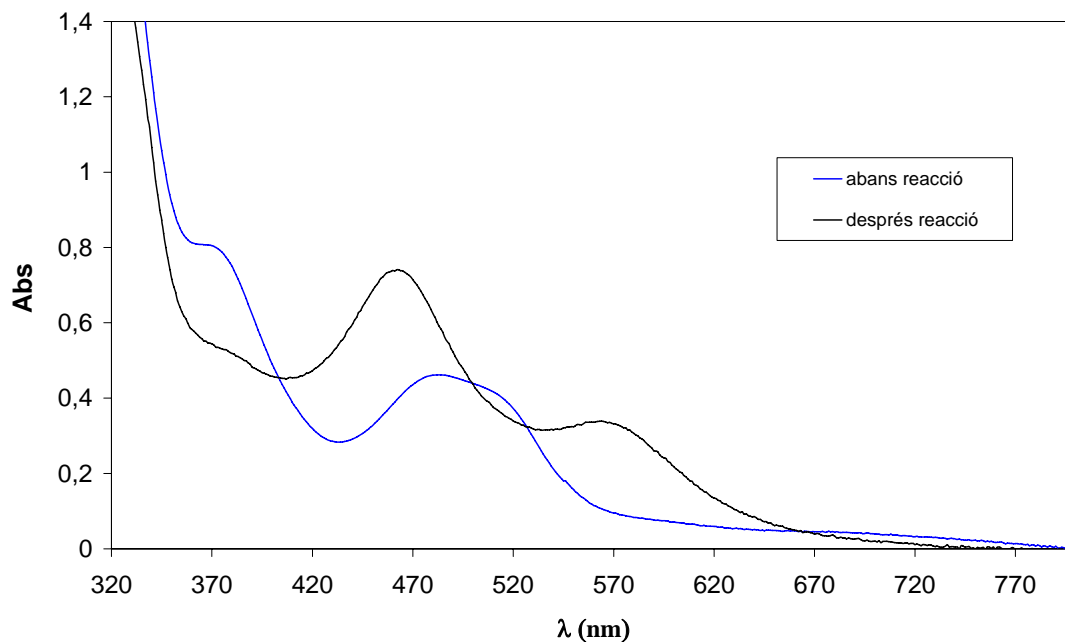
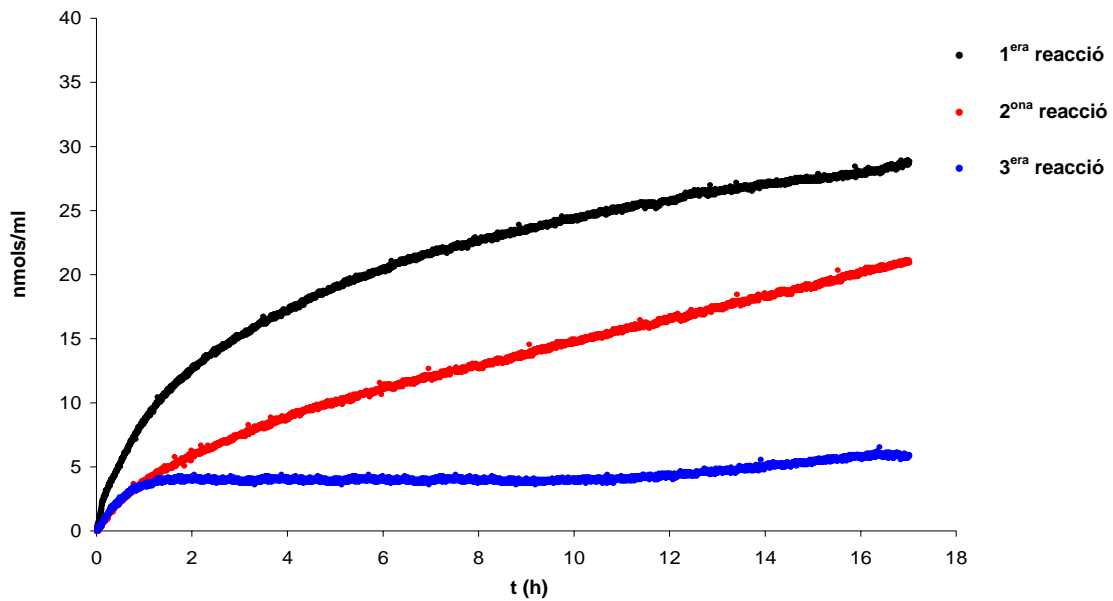


Figura S-13 a) Evolució de l'oxigen, mesurat amb un elèctrode de Clark de la marca Hansatech Instruments, generat pel copolímer **FTO/poly-(5-co-7)** després de dues reutilitzacions (addició de 1.8 μmols de nitrat de Ce(IV) en cada experiment. b) Blanc realitzat amb un suport conductor FTO, amb les mateixes dimensions, després de l'addició de 3.6 μmols de nitrat de Ce(IV) en 2mL de volum total.

a)



b)

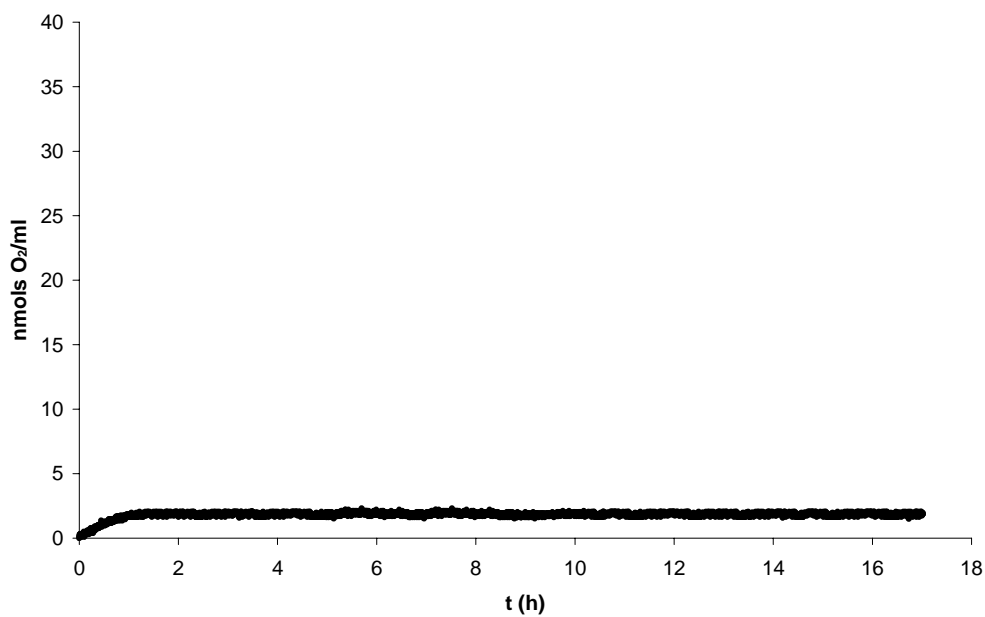
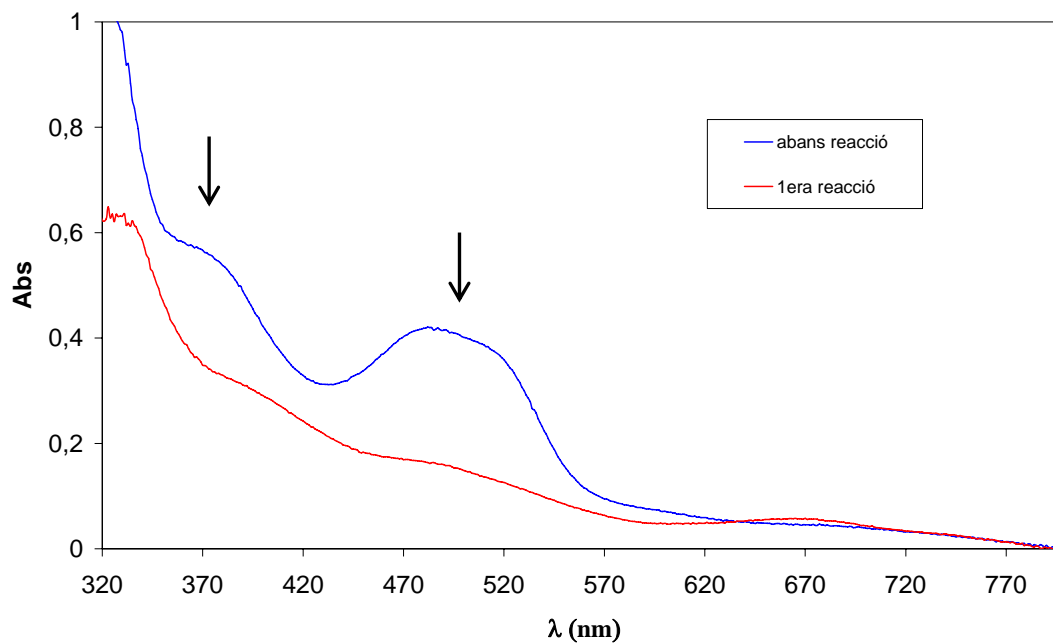
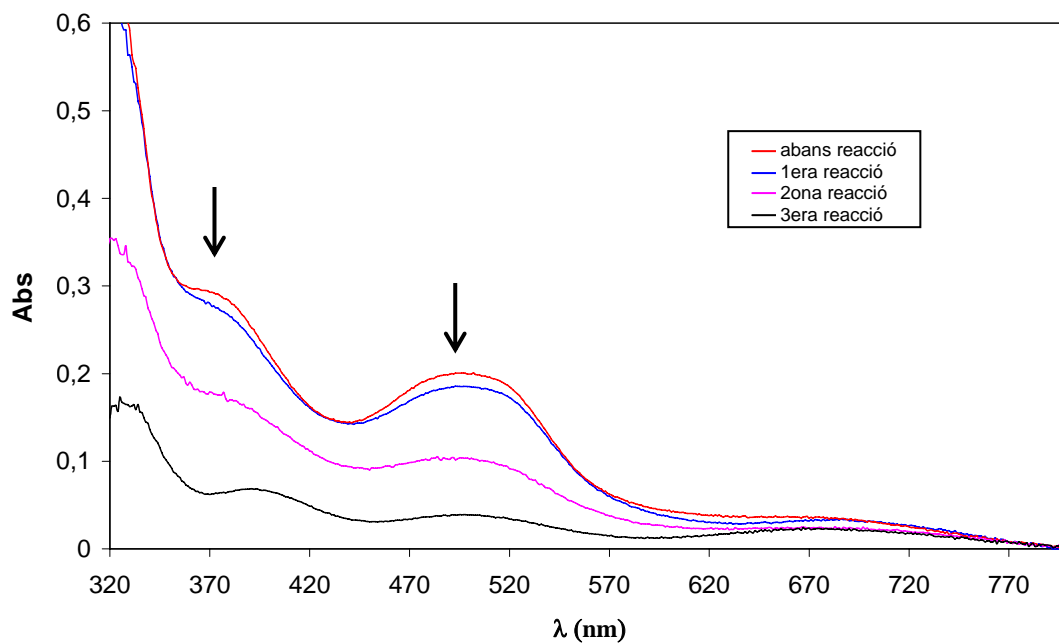


Figura S-14 Espectres UV-Vis del: a) polímer **FTO/poly-5** abans i després de la reacció amb 3.6 μmols de nitrat de Ce(IV), relació molar Ce(IV):Ru-cat de 3600:1 (1 nmol de catalitzador de Ru heterogeneïtzat). b) copolímer **FTO/poly-(5-co-7)** abans i després de tres reaccions consecutives amb $3 \times 1.8 \mu\text{mols}$ de nitrat de Ce(IV), relació molar Ce(IV):Ru-cat de 3600:1 (0.5 nmol de catalitzador de Ru heterogeneïtzat).

a)



b)



Capítol VIII

Conclusions generals

VIII. Conclusions generals

1- S'han sintetitzat dos isòmers geomètrics del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{dmsO})]$, **2**, així com també el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dmsO})_2]\text{Cl}$, **3**. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquests complexos ha permès concloure que el lligand N-tridentat bpea adopta una coordinació meridional en el complex **2a** i facial en els complexos **2b** i **3**.

Els estudis cinètics realitzats amb aquests complexos han proporcionat informació sobre el procés de conversió del complex **2a** al complex **3** i també sobre el mecanisme d'isomerització de **2a** a **2b**, que té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu, després de tres passos de reacció: un primer pas en el que es produeix una dissociació d'un dels lligands Cl^- , un segon pas en el que el lligand bpea es reorganitza fins a adoptar una geometria facial i un tercer pas de reacció en el que el lligand Cl^- es trona a coordinar generant així el complex *cis, fac* **2b**. Els càlculs DFT també estan d'acord amb aquests resultats experimentals, confirmant que el procés d'isomerització entre aquests dos complexos té lloc a través d'un mecanisme dissociatiu.

2- S'han sintetitzat tres isòmers geomètrics del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpea})(\text{dppe})]\text{BF}_4$, **4**, així com també el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{PPh}_3)]$, **3**. La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'aquestes espècies ha permès determinar que el lligand tridentat bpea presenta una coordinació facial en els complexos **3**, **4a**, i **4b**, i meridional en el complex **4c**.

Els càlculs TD-DFT realitzats amb els complexos **4a-c**, ens han permès conèixer els orbitals moleculars involucrats en les transicions MLTC que presenten aquestes espècies. Concretament s'ha vist que els orbitals (LUMO, L) d'aquests complexos **4a-c**, presenten una forta contribució del sistema π dels anells piridílics del lligand bpea, mentre que els orbitals (HOMO, H), presenten una contribució dels orbitals d_{yz} del centre metàl·lic i dels orbitals pz del lligand Cl^- . També s'ha vist que els orbitals (H i H-1) de l'isòmer meridional **4c**, són més estables que els dels isòmers facials **4a** i **4b**, la qual cosa està d'acord amb el valor experimental que presenta el potencial d'ona mitja d'aquest complex.

Per altra banda, s'ha avaluat la capacitat catalítica d'aquests complexos en la reacció de transferència d'hidrogen sobre substrats carbonílics, observant una clara influència de la geometria (facial, meridional) del lligand tridentat bpea, en les propietats catalítiques d'aquest complexos.

3- S'han sintetitzat dos nous complexos de ruteni contenint el CH_3CN , $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$, **4**, $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{dppe})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$, **5**, així com també l'intermedi sintètic $[\text{Ru}(\text{NO}_3)(\text{bpea})(\text{dppe})]^+$, **6**. Els estudis d'hidròlisi del lligand CH_3CN amb els complexos **4** i **5**, mostren unes constants d'hidròlisi (K_{OH}) alguns ordres de magnitud superiors a la constant

determinada per a la hidròlisi del lligand CH_3CN lliure, posant doncs de manifest que la coordinació d'aquest lligand al centre metàl·lic augmenta el caràcter electrofílic sobre el carboni del grup nitril, accelerant així el procés d'hidròlisi.

La comparació de les constants d'hidròlisi d'aquests complexos, amb les constants de diversos complexos de Ru similars descrits a la literatura, també ha permès determinar que tant els factors electrònics com els estèrics, tenen un efecte en la velocitat de reacció de la hidròlisi de l'acetonitril. D'aquesta manera, els complexos que presenten valors de potencial elevats, i que al mateix temps tenen el grup $\text{Ru-N}\equiv\text{C-Me}$ molt accessible, són els que presenten les millors activitats en la catàlisi d'aquest procés.

4- S'ha sintetitzat una nova família de complexos de Ru contenint el lligand dinucleant Hbpp i els lligands N-tridentats trpy, trpy' i bpea. L'estudi i la posterior comparació de les propietats catalítiques d'aquesta nova família de complexos amb les propietats del complex *in, in*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, ha permès determinar que la orientació propera dels dos lligands H_2O , és un factor clau en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular catalitzada per aquestes espècies. Aquesta orientació és especialment favorable sota condicions diluïdes (1:1000), en les quals aquest catalitzador assoleix un total de 159 cicles catalítics.

Per altra banda, també s'han preparat nous materials polimèrics d'aquest aquocomplex *in, in*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, mitjançant la introducció d'un grup pirròlic en els lligands 2,2':6',2"-terpiridina (trpy), per electropolimerització anòdica sobre elèctrodes VCS i FTO. Els sistemes heterogenis obtinguts s'han avaluat com a catalitzadors en la reacció d'oxidació d'aigua a oxigen molecular, mostrant que la immobilització del catalitzador sobre elèctrodes VCS i FTO n'augmenta l'estabilitat, i que permet incrementar notablement el nombre de cicles catalítics realitzats pel sistema.

Una vegada avaluats els homopolímers del complex *in, in*- $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, s'ha dissenyat una estratègia d'immobilització conjunta d'aquest complex amb el complex de tipus carborà **7**, emprant la tècnica d'electropolimerització anòdica del grup pirrol. Aquest mètode ha consistit en la deposició conjunta sobre elèctrodes dels dos complexos, generant copolímers dels dos components. Aquests copolímers s'han mostrat més actius en la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular que els homopolímers corresponents, sobretot a causa de la resistència a l'oxidació que confereix aquest complex a l'esquelet de polipirrol i també per la dilució que provoca la introducció d'aquest monòmer carborànic a l'estructura del film. Amb aquests materials ha estat possible recuperar el sistema catalític i reutilitzar-lo fins a dues vegades, fet que ha permès assolir fins a 250 TON, uns resultats que situen aquests sistemes com els millors catalitzadors heterogenis descrits fins el moment a la literatura.

La realització d'aquest treball ha estat possible gràcies al suport econòmic del Departament d'Educació i Universitats de la Generalitat de Catalunya i del Fons Social Europeu mitjançant una beca predoctoral per la Formació de Personal Investigador (FI) i també gràcies al suport econòmic del programa consolidider (CSD 2006-0003) i dels projectes concedits al grup de recerca de la Universitat de Girona (MEC). Durant aquests quatre anys també ha estat possible la realització d'una estada predoctoral a "Los Alamos National Laboratory" gràcies a una beca per a la mobilitat d'investigadors de la Universitat de Girona.



