

**Treball de recerca  
Màster en Experimentació Química**

**Síntesi i caracterització de complexos  
polipiridílics de ruteni com a  
catalitzadors de la reacció d'oxidació  
de l'aigua.**

**Direcció: Dr. Lluís Escriche  
Realització: Josep Saurí Jiménez  
Departament de Química  
Facultat de Ciències  
Desembre 2009**

**Memòria presentada per aspirar al títol de Màster en Experimentació Química.**

Vist i plau,

Dr. Lluís Escriche Martínez

Josep Saurí i Jiménez

Bellaterra, 1 de desembre de 2009



**Al meu avi i a la meva àvia.**

**També als meus pares.**



## Agraïments

En primer lloc vull agrair al Dr. Lluís Escriche per donar-me la possibilitat de fer aquest Màster i els consells donats per la realització de la memòria. També agrair-li més d'un dinar de grup i sobretot la inscripció al Congrés Internacional de Catàlisi Homogènia de l'any 2008, a Florència. Una experiència molt enriquidora.

De la mateixa manera vull agrair al Dr. Antoni Llobet per els seus consells i per donar-me la possibilitat de treballar tres mesos al Institut Català d'Investigació Química sota la seva direcció. Va ser un plaer i repetiria encantat.

Agrair també a tots els companys del departament de Química Inorgànica de la UAB, pel dia a dia, i perquè hi he estat molt bé: Dani, Oriol, Nacho, Jordi, Gemma..., i en especial als companys de laboratori, Laia i Joan, que són qui m'han aguantat a diari (tot i que jo a ells també). No vull oblidar-me dels companys del ICIQ de Tarragona amb qui també vaig passar bons moments i que em van rebre molt bé.

Per últim donar les gràcies a la gent més propera: la Carol indubtablement per la seva sola presència que ja m'anima, i als pares i germanes que sempre hi són i hi seran.



# Índex

Abreviatures.....	9
Índex de lligands i complexos.....	11
Abstract.....	13
<b>1. <u>Introducció General</u></b> .....	<b>15</b>
1.1. Propietats i aplicacions dels complexos de ruteni .....	15
1.2. Complexos polipiridílics de ruteni .....	16
1.3. Introducció a la fotosíntesi i oxidació de l'aigua.....	18
1.4. Complexos de ruteni capaços d'oxidar l'aigua .....	19
1.5. Complexos dinuclears amb altres lligands pont .....	20
1.6. Precedents del sistema Ru-Hbpp en catàlisi homogènia .....	22
<b>2. <u>Objectius</u></b> .....	<b>23</b>
<b>3. <u>Secció Experimental</u></b> .....	<b>25</b>
3.1. Reactius i dissolvents .....	25
3.2. Síntesi de lligands.....	25
3.2.1. Síntesi tris(1-pirazolil)metà, (TPM).....	25
3.2.2. Síntesi 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoà, (Me <sub>3</sub> TACN).....	26
3.2.3. Síntesi 3,5-bis(2-piridil)pirazol, (Hbpp).....	28
3.2.4. Síntesi de 3,10- dimetil- 3,10,16- triazabiciclo [10,3,1] hexadeca-1(16),12,14- triè, (Me <sub>2</sub> TABHD) .....	29
3.3. Síntesis de complexos.....	32
3.3.1. Síntesi de RuCl <sub>3</sub> (TPM)·1,5H <sub>2</sub> O (C1a) .....	32
3.3.2. Síntesi de RuCl <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) (C1b) .....	32
3.3.3. Síntesi de [Ru <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (bpp)(TPM) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (C2a).....	32
3.3.4. Síntesi de [Ru <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (bpp)(Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (C2b).....	33
3.3.5. Síntesi de RuCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>4</sub> (C3a).....	33
3.3.6. Síntesi de [RuCl <sub>2</sub> (bpy)(dmsO) <sub>2</sub> ] (C3b) .....	34
3.3.7. Síntesi de [Ru(Me <sub>2</sub> TABHD)(bpy)Cl](PF <sub>6</sub> ) (C3c) .....	34
3.3.8. Síntesi de [Ru(Me <sub>2</sub> TABHD)(bpy)(OH <sub>2</sub> )](PF <sub>6</sub> ) (C3e) .....	34



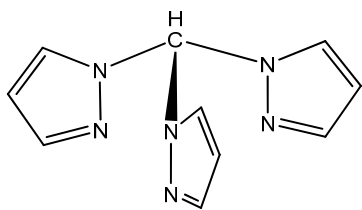
<b>4. Resultats i discussió</b> .....	35
4.1. Síntesi i caracterització de lligands.....	35
4.1.1. Síntesi de TPM.....	35
4.1.2. Síntesi de Me <sub>3</sub> TACN.....	37
4.1.3. Síntesi de Hbpp.....	40
4.1.4. Síntesi de Me <sub>2</sub> TABHD.....	42
4.2. Síntesi del complexos dinuclears.....	44
4.2.1 Síntesi de [Ru <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (bpp)(TPM) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	44
4.2.2 Síntesi de [Ru <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (bpp)(Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	46
4.3. Síntesi del complex mononuclear.....	47
4.3.1 Breu descripció del complex [RuCl(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)]PF <sub>6</sub> .....	47
4.3.2 Síntesi de RuCl(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)]PF <sub>6</sub> a partir de RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	48
4.3.3 Síntesi de RuCl(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)]PF <sub>6</sub> a partir de [RuCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>4</sub> ].....	50
4.3.4 Síntesi de [Ru(MeCN)(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> a partir de obtingut per la Ruta II.....	57
4.3.5 Síntesi de [Ru(MeCN)(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> a partir de [Ru(OH <sub>2</sub> )(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	58
4.3.6 Síntesi de [Ru(MeCN)(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> a partir de [Ru(OH <sub>2</sub> )(bpy)(Me <sub>2</sub> TABHD)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> en condicions de microones.....	61
4.4 Determinació estructural.....	63
<b>5. Conclusions</b> .....	65

## Abreviatures

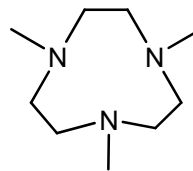
CV	Voltametria cíclica
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
$\delta$	desplaçament químic
t	triplet
d	doblet
s	singlet
m	multiplet
dd	doblet de dobllet
td	triplet de dobllet
ddd	doblet de dobllet de dobllet
g	grams
mmols	mil·limols
mL	mil·lilitres
V	Volt
mV	mil·livolt
ESI-MS	ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry
DNA	Àcid desoxiribonucleic
TMS	Tetrametilsil·là
DET	Dietilentriamina
PTC	Catalitzador de transferència de fase
NEt <sub>3</sub>	Trietilamina
Rf	Factor de retenció
TLC	Cromatografia de capa fina



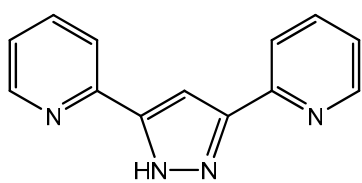
## Índex de lligands i complexos



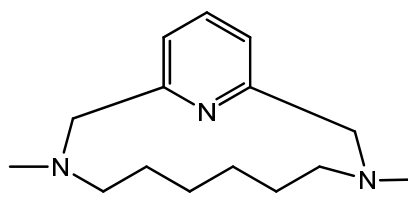
**L1a**



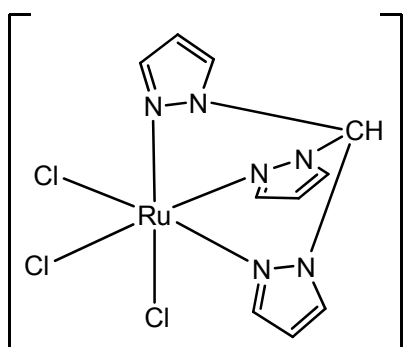
**L1b**



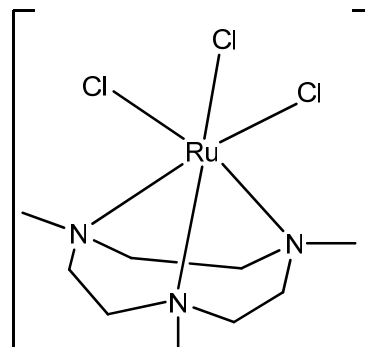
**L1c**



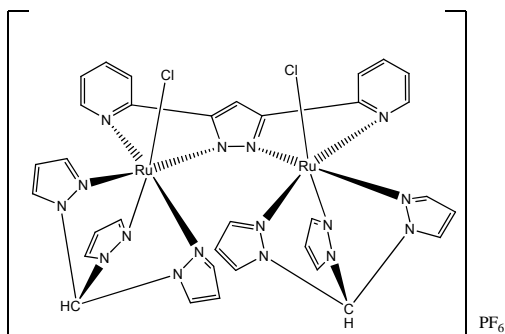
**L2**



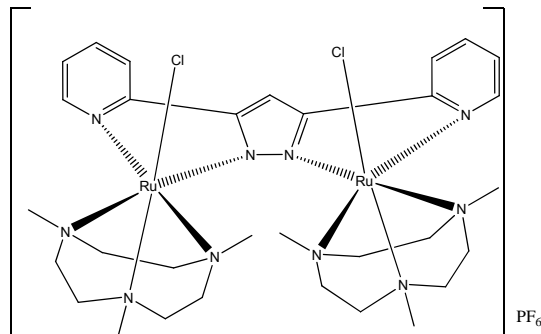
**C1a**



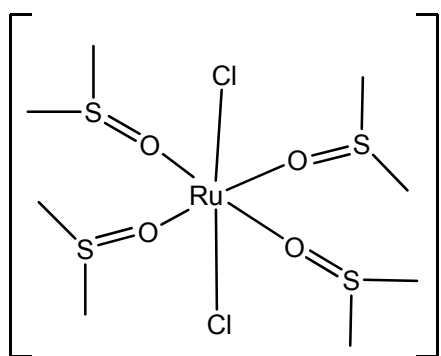
**C1b**



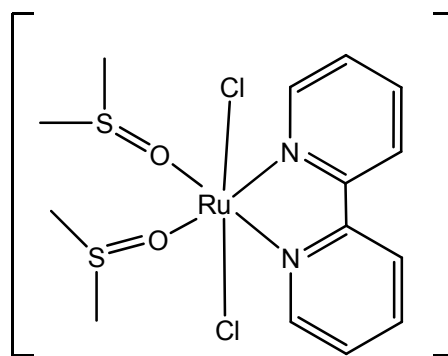
**C2a**



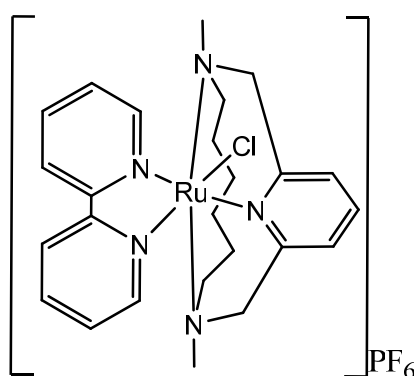
**C2b**



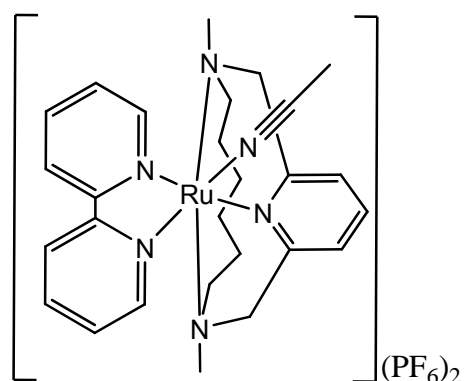
**C3a**



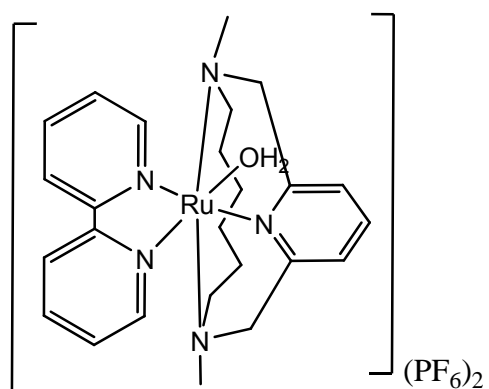
**C3b**



**C3c**



**C3d**



**C3e**

## **Abstract**

Aquest treball constitueix un estudi sobre els complexos polipiridílics de ruteni i les seves aplicacions en catàlisi oxidativa. Concretament es centren en la reacció d'oxidació de l'aigua per produir oxigen molecular (tot i que també poden ser utilitzats de manera eficient sobre altres substrats).

Recull, per tant, la síntesis i caracterització d'alguns lligands nitrogenats tridentats de caràcter facial i/o meridional, així com la seva complexació amb Ru.



## 1. Introducció General

### 1.1 Propietats i aplicacions dels complexos de ruteni

Des de fa unes dècades fins a l'actualitat s'ha dut a terme un ampli estudi de diferents complexos de ruteni. Una de les propietats més rellevants d'aquest metall, amb configuració electrònica  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ , és l'amplia varietat dels seus estats d'oxidació. De fet és l'únic metall, juntament amb l'osmi, capaç d'assolir l'estat d'oxidació +8, i els seus complexos cobreixen els onze estats d'oxidació possibles per un metall de transició<sup>1</sup>, corresponents a les configuracions electròniques que van des de  $d^0$  fins a  $d^{10}$  (estat d'oxidació -2 en el compost  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$  i estat d'oxidació +8 en  $\text{RuO}_4$ ).

La naturalesa dels lligands coordinats al centre metàl·lic i les propietats dels complexos guarden una important correlació. Les espècies d'aquest metall esdevenen molt interessants degut a la estabilitat cinètica dels seus diversos estats d'oxidació. Els compostos amb lligands que permeten la deslocalització electrònica mostren propietats específiques en camps com el magnetisme<sup>2</sup>, els sensors moleculars<sup>3</sup>, òptica no lineal<sup>4</sup>, en processos terapèutics on s'utilitzen com agents de reconeixement i trencament d'ADN<sup>5</sup>, o com a fotosensors per a la conversió de l'energia solar<sup>6</sup>.

Concretament, els complexos de ruteni amb lligands polipiridílics són fins a dia d'avui els més estudiats gràcies a les seves propietats espectroscòpiques, fotofísiques, fotoquímiques i electroquímiques. Entre les aplicacions en les que s'ha aprofundit més s'hi troba la síntesi de complexos de ruteni que actuen com agents catalítics i que participen en reaccions de transformacions químiques de substrats orgànics i/o inorgànics<sup>7</sup>.

L'interès rau en factors tals com la relativa poca dificultat (que no facilitat) pel que fa a la seva síntesi, la seva elevada activitat en condicions de reacció suaus, la

<sup>1</sup> Griffith, W.P.; *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 179-185.

<sup>2</sup> Larionova, J.; Mombelli, B.; Sanchiz, J.; Kahn, O.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 679-684

<sup>3</sup> Fillaut, J.; Andries, J.; Marwaha, R. D.; Lanoe, P.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth W. J. *Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228-234.

<sup>4</sup> Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175.

<sup>5</sup> Singh, S. K.; Joshi, S.; Singh, A. R.; Saxena, J. K.; Pandey, D. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10869-10876.

<sup>6</sup> Saito, Y.; Azechi, T.; Kitamura, T.; Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1469-1478.

<sup>7</sup> Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150.

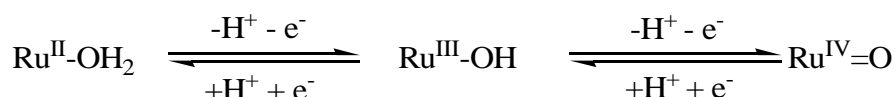


seva gran selectivitat, i perquè permeten modular l'activitat del sistema modificant l'esfera de coordinació del metall variant els lligands.

Per exemple els complexos de ruteni amb lligand tipus fosfina s'han aplicat amb èxit en reaccions d'hidrogenació<sup>8</sup>, de transferència d'hidrogen<sup>9</sup> i reaccions d'addició<sup>10</sup> i metàtesi<sup>11</sup>. Destacar també els complexos polipiridílics de ruteni amb lligands *aqua* que mostren una elevada eficiència en reaccions d'oxidació de substrats orgànics i/o inorgànics<sup>1</sup>, com per exemple l'epoxidació d'alquens<sup>12</sup>.

## 1.2 Complexos polipiridílics de ruteni

Des dels anys cinquanta fins a l'actualitat s'ha avançat molt en aquest camp, sobretot gràcies al treball realitzat pel Dr. Meyer durant gairebé els últims trenta anys. Existeix una extensa química de coordinació relacionada amb complexos hexacoordinats de ruteni amb lligands d'aquest tipus. Aquests lligands es caracteritzen per aportar estabilitat al complex gràcies a la seva resistència a l'oxidació i l'elevada capacitat de coordinació produïda en gran part pel seu efecte quelat, fet que els converteix en lligands poc làbils. No obstant, el fonament més important de la química redox d'aquests complexos és la presència addicional del lligand aquo. Gràcies a ells és possible accedir a estats d'oxidació elevats<sup>13</sup> mitjançant la pèrdua de protons del grup aquo que es dur a terme paral·lelament a l'oxidació del centre metàl·lic, obtenint així oxocomplexos de ruteni. (**Equació 1.2.1**)



**Equació 1.2.1 (Esquema de la pèrdua de protons per part dels lligands aquo)**

Els oxocomplexos de ruteni presenten unes característiques que afavoreixen l'oxidació de diferents substrats. La presència del grup oxo estabilitza els estats

<sup>8</sup> Sánchez-Delgado, R. A.; Medina, M.; López-Linares, F.; Fuentes, A. *J. Mol. Catal.* **1997**, *116*, 167-177.

<sup>9</sup> Mebi, C.A.; Nair, R.P.; Frost, B.J. *Organometallics*, **2007**, *26*, 429.

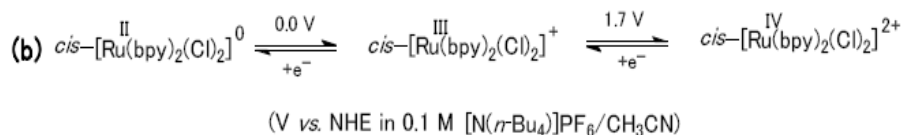
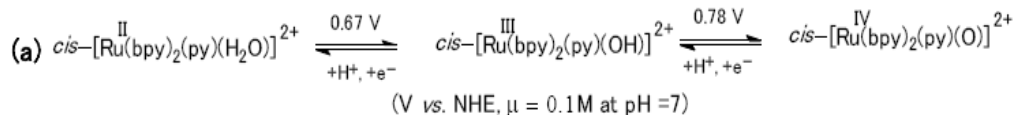
<sup>10</sup> Trost, B. M.; Frederiksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666

<sup>11</sup> Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726-764.

<sup>12</sup> Chatterjee, D. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 176-198.

<sup>13</sup> Meyer, T.; Huynh, M.H.V. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140-8160.

d'oxidació elevats (**Equació 1.2.2**) i disminueix els potencials redox de les transicions Ru(III/II) i Ru(IV/III) amb l'augment del pH<sup>14</sup> (**Equació 1.2.3**).



**Equació 1.2.2 (Esquema on es mostra l'estabilitat del Ru en presència de lligands aquo a l'esfera de coordinació)**

$$E_{1/2} = E^0_{1/2} - 0.059(m/n) \cdot \text{pH}$$

**Equació 1.2.3 ( $E_{1/2}$  = Potencial d'ona mitja a un determinat pH,  $E^0_{1/2}$  = Potencial d'ona mitja a pH=1,  $m$ =n° protons transferits,  $n$ = n° electrons transferits)**

Això es deu al solapament de tipus  $\pi$  entre l'orbital p del lligand i els orbitals d del metall que sorgeix en la formació de l'enllaç doble metall-oxigen<sup>15</sup>. D'altra banda i des d'un punt de vista mecanístic, la capacitat per acceptar dos electrons evita que la reacció avanci a través de intermedis radicalaris d'elevada energia, afavorint així la selectivitat dels productes.<sup>16</sup>

Com ja s'ha dit, existeix una gran varietat de reaccions d'oxidació on els oxocomplexos desenvolupen el rol de catalitzador. Destaca entre totes elles la reacció d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular, de gran importància els últims anys<sup>17</sup>, no tan sols perquè suposa una emulació de la fotosíntesi biològica sinó perquè també permet el desenvolupament de sistemes sintètics artificials capaços de generar energia basats en la descomposició de l'aigua.

Es coneixen diversos oxidants que son potencialment capaços d'oxidar l'aigua a oxigen molecular, per exemple sals de Ce(IV) o  $\text{MnO}_4^-$ , no obstant aquests

<sup>14</sup> Meyer, T.; Binstead, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3287-3297

<sup>15</sup> Che, C.M.; Yam, V.W.W. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 233.

<sup>16</sup> Keene, F.R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 121.

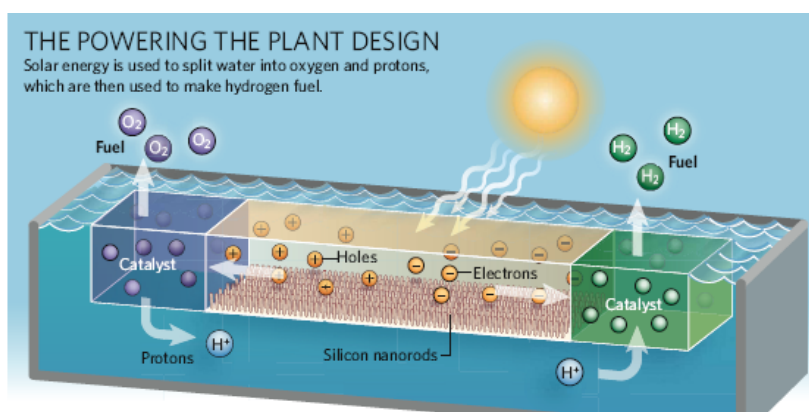
<sup>17</sup> Romero, I.; Rodríguez, M.; Sens, C.; Mola, J.; Kollipara, M.R.; Francàs, L.; Mas-Marza, E.; Escriche L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1824-1834.

complexos requereixen elevades barreres d'activació en el procés mecanístic que implica la reacció, la qual cosa fa que, al capdavall, resultin pràcticament inerts.

### 1.3 Introducció a la fotosíntesi i oxidació de l'aigua.

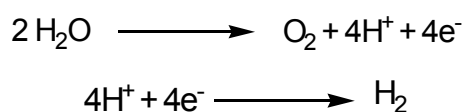
Hom sap, a dia d'avui, que la recerca de noves fonts d'energia forma part de l'interès general, donat que la demanda energètica de la societat ha incrementat molt els darrers anys. És lògica doncs, la necessitat de trobar una font renovable i sostenible, no contaminant, i d'eficient emmagatzematge.

Si es mira al voltant del nostre ecosistema de seguida trobem l'exemple a seguir. Des de fa milions d'anys el procés bioquímic a partir del qual les plantes verdes transformen l'energia solar en energia química, i que es coneix com a fotosíntesi, ens mostra el camí. Es per això que cada cop més, es desenvolupen sistemes artificials capaços de mimetitzar els processos biològics esmentats.



Il·lustració 1.3.1 (Esquema del dispositiu ideal per a l'obtenció d'hidrogen)

Com s'observa a la **Il·lustració 1.3.1**<sup>18</sup>, per dur a terme aquest procés es precisa de dos catalitzadors, un capaç d'oxidar l'aigua a oxigen i l'altre que sigui capaç d'obtenir hidrogen a partir dels protons alliberats. (**Equació 1.3.1**)



Equació 1.3.1 (Reacció d'oxidació de l'aigua -part superior- i formació de H<sub>2</sub> -part inferior-)

<sup>18</sup> Kayes, B.; Filler, M. *Nature*. **2008**, *452*, 400-402.

A les plantes la primera part d'aquest procés té lloc en un sistema proteic que conté un clúster de Mn i Ca (Mn<sub>4</sub>-Ca), del qual recentment se'n ha descrit amb una gran precisió l'estructura cristal·lina<sup>19</sup> i que es coneix com a fotosistema II (PSII) de les plantes verdes.

Existeixen pocs compostos de manganès descrits a la bibliografia capaços d'oxidar l'aigua<sup>20-21-22</sup>. No obstant, si que es coneixen alguns complexos polipiridílics de ruteni amb aquesta capacitat.

#### **1.4 Complexos de ruteni capaços d'oxidar l'aigua**

El primer exemple d'un complex de ruteni capaç d'oxidar l'H<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub> fou descrit l'any 1982 pel Dr. T. J. Meyer<sup>23</sup> i s'anomenà *Blue Dimer*  $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4$ . No obstant, els resultats catalítics<sup>24</sup> realitzats van demostrar una eficiència relativament baixa en medi homogeni (no supera els 13.2 TN).

Encara dins el mateix grup, val la pena destacar el complex de fórmula general  $[(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{trpy})_2)]^{4+}$ , espècie que, tot i que presenta dos lligands aqua per cada centre metàl·lic de ruteni, tan sols és capaç de realitzar 0.97 cicles catalítics<sup>25</sup>.

L'explicació a aquesta baixa activitat és la descomposició que pateix l'espècie dimèrica al llarg del procés d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular, generant-se el complex  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{trpy})(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Actualment es coneix una nova família de complexos de ruteni que, sense contenir el pont oxo, es mostren actius pel que fa a la generació d'O<sub>2</sub>. D'aquesta família destaca el complex  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{bpp}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_3$  (**Fig.1.4.1**), descrit l'any 2004 el grup del Dr. A. Llobet<sup>26</sup> i que, optimitzant les condicions catalítiques, pot arribar a els 200 TN. Aquest complex utilitza el lligand pont Hbpp (3,5-bis(2-piridil)pirazol) desprotonat. (**Fig. 1.4.2**).

<sup>19</sup> Barber J.; Murray, J.W. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 233-243.

<sup>20</sup> Shimazaki, Y.; Nagano, T.; Takesue, H.; Ye, B. H.; Tani, F.; Naruta, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 98.

<sup>21</sup> Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Chen, H.; de Paula, J. C.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 423.

<sup>22</sup> McKenzie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6916.

<sup>23</sup> Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029.

<sup>24</sup> Yamada, H.; Siems, W. F.; Koike, T.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9786-9795

<sup>25</sup> Lebeau, E. L.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6476.

<sup>26</sup> Sens, C.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798.

Tanmateix, posteriorment s'ha trobat que el lligand Hbpp ha esdevingut problemàtic pel que fa a la posició 4 de l'anell de pirazol, ja que es va observar que durant la catàlisi patia un procés d'oxidació en la posició esmentada que, malauradament, acabava desactivant el sistema Ru-Hbpp.

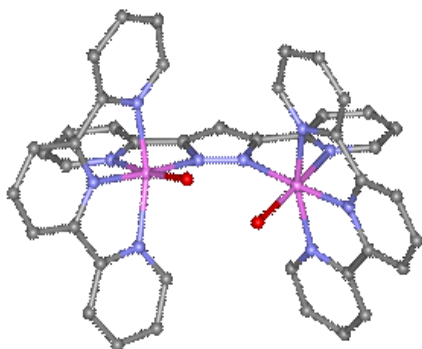


Fig. 1.4.1 (Esquema de  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{bpp}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_3$ . No es mostren els anions  $\text{PF}_6^-$ )

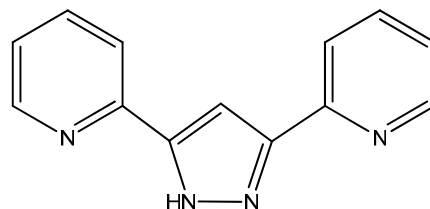


Fig. 1.4.2 (Esquema del lligand Hbpp)

### 1.5 Complexos dinuclears amb altres lligands pont

Més recentment però, ha augmentat l'interès en sintetitzar nous complexos dinuclears contenint nous lligands pont més rígids i resistents que els lligands pont oxo, per tal d'obtenir complexos més robustos. La síntesi d'aquests lligands elimina la possibilitat del trencament de l'enllaç pont oxo provocat per la reducció d'aquestes espècies dimèriques. A més són capaços de retenir els grups Ru-OH<sub>2</sub> a una distància i orientació òptimes que afavoreixen un acoblament intramolecular O-O.

A la bibliografia es troben descrits alguns anàlegs estructurals del *Blue Dimer* que contenen lligands bpy modificats, com per exemple el lligand bis-bpy (**L'1**), unit per un grup alquil; i els lligands 4,4'-dicloro-bpy (**L'2a**) i 5,5'-dicloro-bpy (**L'2b**)<sup>27</sup>. En qualsevol cas són complexos que no milloren els resultats catalítics del *Blue Dimer* ja que també es desactiven a causa de la coordinació dels anions -veure **Taula 1.4.1** a la pàgina 21-.

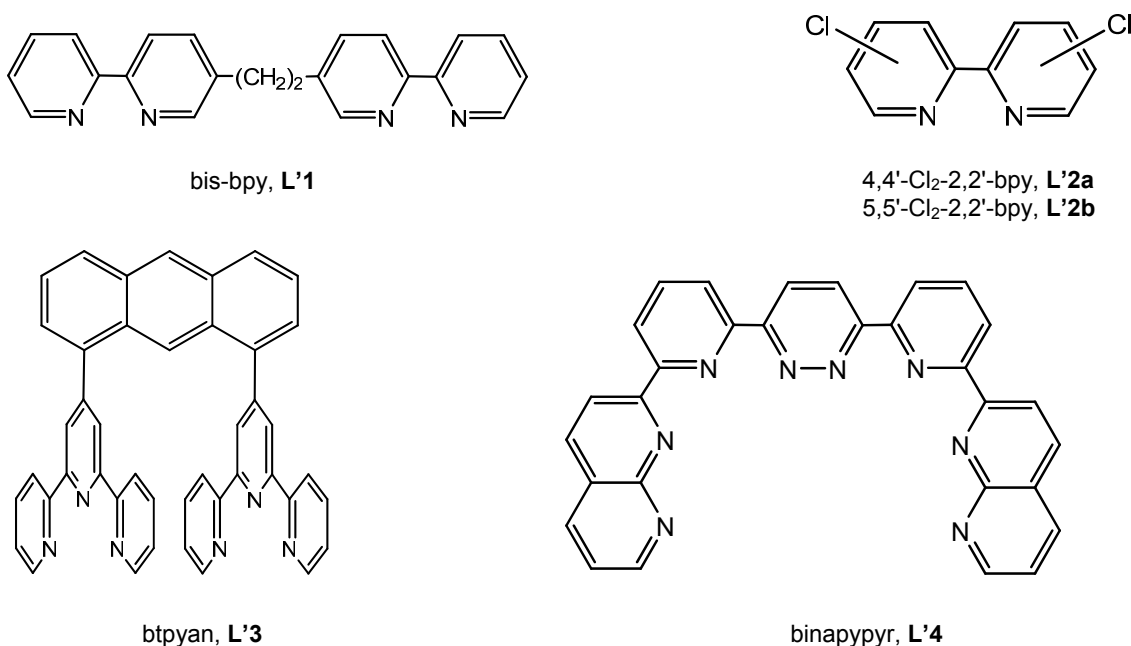
Un dels primers exemples amb èxit que van aparèixer a la literatura pertany al complex de fórmula general  $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-btptyan})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ , que conté el lligand  $\mu\text{-btptyan}$  (**L'3**). Aquesta espècie és capaç de catalitzar l'oxidació d'aigua a

<sup>27</sup> 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.

oxigen molecular assolint un total de 21 cicles catalítics, uns resultats que milloren sensiblement els sistemes descrits anteriorment. No obstant, l'elevat valor del potencial a aplicar (1.70V vs Ag/AgCl) per poder observar generació d'oxigen, fa que aquest complex resulti poc interessant al capdevall. Aquest valor relativament elevat de potencial s'explica per diferents motius:

- la disposició favorable dels grups Ru=O, que tal i com s'ha dit afavoreixen un acoblament intramolecular O-O
- l'absència del grup  $\mu$ -oxo, que evita la descomposició d'aquestes espècies
- el fet que la coordinació d'anions als centres metàl·lics de ruteni tingui lloc en menor mesura, donada la càrrega inferior que presenta aquesta espècie (3+) enfront del complex *Blue dimer* (4+)

Seguint aquesta estratègia, el grup del Dr. Thummel ha publicat una nova família de complexos dinuclears de ruteni amb el lligand hexadentat binapypyr (**L'4**). Aquestes espècies assolien un total de 538 cicles catalítics en la reacció d'oxidació de l'aigua, resultats que converteixen aquests complexos en els catalitzadors homogenis més actius publicats fins al moment.<sup>28</sup>



Taula 1.4.1 (Esquema d'altres lligands pont)

<sup>28</sup> a) 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.

### 1.6 Precedents del sistema Ru-Hbpp en catàlisi homogènia

El cicle catalític que es proposa per el sistema Ru-Hbpp (**Fig.1.6.1**) utilitza Ce(IV) com a agent oxidant i té lloc en medi aquós. Per tant, els complexos han de ser solubles en aigua, i aquesta s'utilitza com a reactiu i dissolvent alhora.

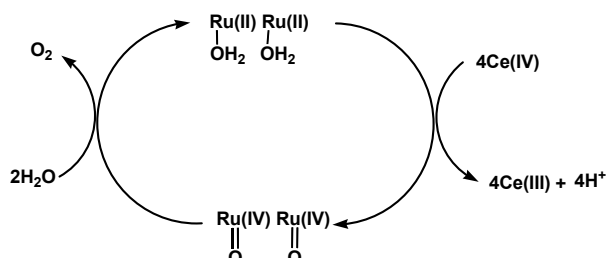


Fig. 1.6.1 (Esquema del cicle catalític que ens interessa)

Existeixen pocs estudis dedicats a esbrinar el mecanisme mitjançant el qual té lloc el procés de formació de la molècula d'oxigen i fins fa poc temps les dades obtingudes no permetien assegurar si era intramolecular o intermolecular. Però recentment el nostre grup de recerca ha publicat dos articles al respecte<sup>29,30</sup>, de manera que s'està aprofundint cada cop més en aquest aspecte.

En tots els casos, els sistemes Ru-Hbpp estudiats fins el moment contemplaven la coordinació del Ru mitjançant lligands meridionals de tipus terpiridina. Això provocava que, un cop assolit el procés d'equilibració entre els isòmers possibles, s'obtinguessin complexos que permetien una disposició veïnal (disposició *in-in*) dels substituents aquo o oxo en els complexos dinuclears.

L'ús de lligands complementaris de tipus facials hauria de permetre l'obtenció de complexos dinuclears diferents als obtingut fins ara. Els substituents aquo o oxo haurien de quedar en una orientació relativament favorable (disposició *up-up*). Aquest fet podria ajudar a aclarir encara més els mecanismes implicats en els processos d'oxidació (**Fig.1.6.2**).

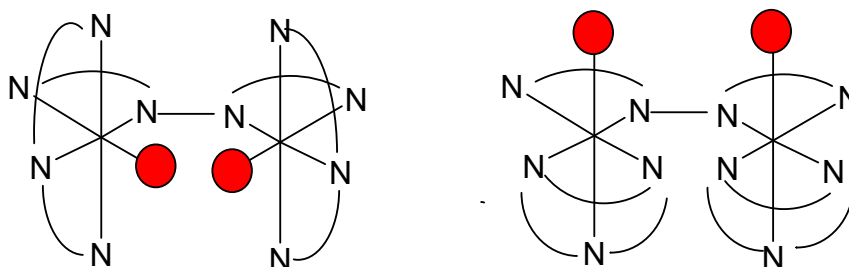


Fig.1.6.2 (Disposició *in-in* -a l'esquerra- i *up-up* -a la dreta-)

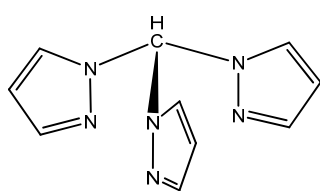
<sup>29</sup> Romain, S.; Bozoglian, F.; Sala, X.; Llobet, A. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 2768

<sup>30</sup> Romain, S.; Vigara, L.; Llobet, A. *Accounts of Chemical Research*. **2009**

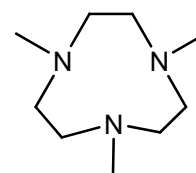
## 2. Objectius

Considerant els antecedents exposats, en proposem els següents objectius:

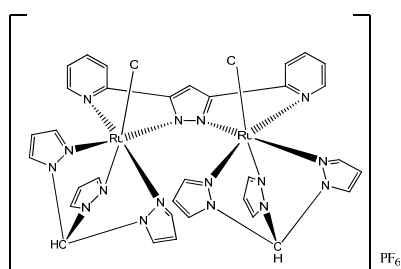
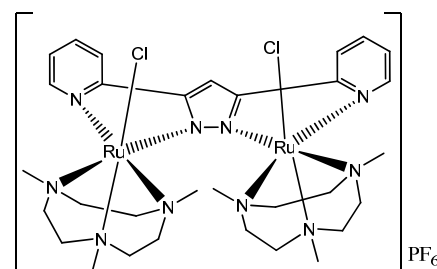
- Preparar lligands tridentats de caràcter facial capaços d'interaccionar simultàniament amb Ru i el lligand pirazòlic Hbpp. En concret es pretenen assajar els lligands nitrogenats tris(1-pirazolil) metà (TPM) i 1,4,7-trimetil-1,4,7-traizacilonà (Me<sub>3</sub>TACN).



TPM

Me<sub>3</sub>TACN

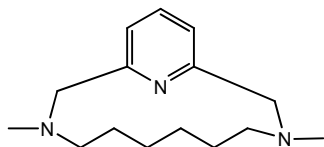
- Preparar i caracteritzar els precursors mononuclears adients  $[\text{RuCl}_3(\text{TPM})]$  i  $[\text{RuCl}_3(\text{Me}_3\text{TACN})]$  com a pas previ a la preparació del complexos dinuclears.
- Preparar i caracteritzar els corresponents complexos dinuclears  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{TPM})_2]\text{PF}_6$  i  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{PF}_6$ .

 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{TPM})_2]\text{PF}_6$  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{PF}_6$ 

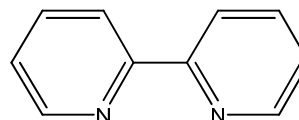
- Assajar, si és possible, el comportament d'aquests complexos com a catalitzador en l'oxidació de l'aigua.



- Preparar un nou lligand tridentat de caràcter meridional, 3,10- dimetil- 3,10,16- triazabicclo [10.3.1] hexadeca-1(16),12,14- triè (Me<sub>2</sub>TABHD), capaç d'interaccionar simultàniament amb Ru i el lligand bidentat 2,2'-bipiridina.

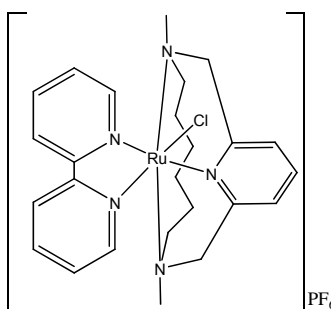


Me<sub>2</sub>TABHD



2-2' bipiridina

- Preparar i caracteritzar el corresponent complex mononuclear [RuCl(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)]PF<sub>6</sub>.



[RuCl(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)]PF<sub>6</sub>

### **3. Secció experimental**

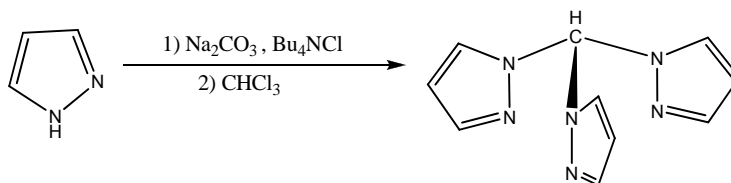
#### **3.1 Reactius i dissolvents**

Tots els reactius comercials utilitzats en aquest capítol s'han obtingut de Sigma-Aldrich i s'han utilitzat sense posterior purificació, excepte el  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que és de Alfa Aesar. Els dissolvents, de grau de síntesi, s'han obtingut de SDS.

Tots els espectres dels lligands han estat enregistrats utilitzant TMS com a referència interna. Els espectres es van realitzar amb aparells Bruker de 250 MHz, 360 MHz i/o 400 MHz pertanyents al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la UAB i a l'Unitat de Ressonància Magnètica del Institut Català d'Investigació Química.

#### **3.2 Síntesi de lligands:**

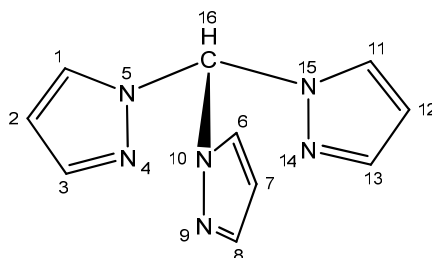
##### **3.2.1 Síntesi de tris(1-pirazolil)metà (TPM, L1a):**



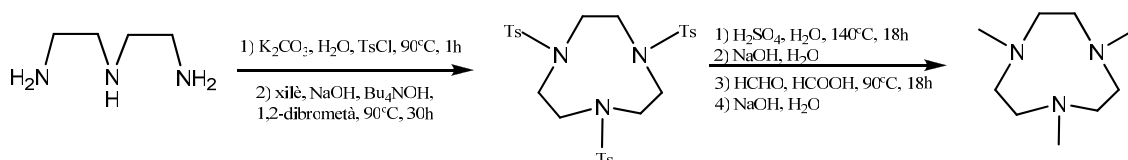
A 30 mL d'una solució aquosa s'afegeix seqüencialment 2.14 g de pirazol (31.4 mmol) i 0.5 g de clorur de tetrabutilamoni (1.80 mmol). Tot seguit s'addicionen 20 g de carbonat sòdic anhidre (189 mmol) paulatinament, mentre la mescla s'agita vigorosament. A continuació s'addicionen 15 mL de cloroform (187 mmol) i tot seguit es fa bombollejar nitrogen durant 10 minuts aproximadament. La mescla es posa a refluir durant 72 hores.

Acabat el reflux es deixa refredar a temperatura ambient. Es filtra amb un embut Büchner l'excés de base, i s'afegeix a les aigües mares 50 mL d' $\text{H}_2\text{O}$  i 30 mL d'èter dietílic. Se separa la fase orgànica i la fase aquosa s'extreu amb èter dietílic (3x20 mL). El conjunt de fases orgàniques es renten amb una dissolució saturada de  $\text{NaCl}$  (20 mL), després es tracten amb carbó actiu i finalment s'asseca amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidre. Es filtra la mescla i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El sòlid groc obtingut s'asseca al buit.

Rendiment: 54% (1.206 g).  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.44 (s, 1H, H16), 7.70 (d,  $J_{3-2} = 1.35$ , 3H, H3-H8-H13), 7.60 (d,  $J_{1-2} = 2.45$ , 3H, H1-H6-H11), 6.40 (t,  $J_{2-3} = 1.35$   $J_{2-1} = 2.45$ , 3H, H2-H7-H12).



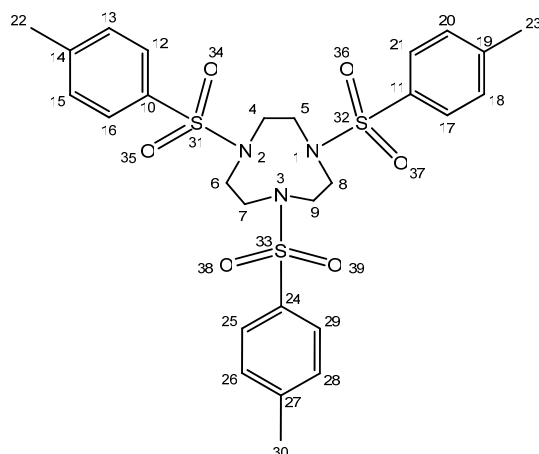
### 3.2.2 Síntesi 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoà ( $\text{Me}_3\text{TACN}$ , L1b):



A un baló de tres boques de 1 L, previst d'agitació magnètica, s'afegeixen 12.15 g (125 mmol) de carbonat de potassi anhidre en 300 mL d'aigua destil·lada. La solució s'agita vigorosament i a continuació s'afegeixen 2.9 mL de dietilentriamina (26.5 mmol) i 15.5 g de TsCl (80 mmol) durant 10 min, tot seguit la mescla s'escalfa a 90°C acoblant un refrigerant. Després d'1 hora s'addicionen seqüencialment 120 mL de xilè, 9.57 g de NaOH (240 mmol), 4 mL d'una solució 1M (8 mmol) d'hidròxid de tetrabutil amoni en aigua i 4 mL de 1,2-dibromoetà (46.5 mmol). Es manté la mescla a 90°C durant 30 hores, afegint a les 4 i a les 12 hores següents 4 mL de 1,2-dibromoetà respectivament.

Després d'aquest temps la mescla es refreda a temperatura ambient. El precipitat obtingut es filtra, es renta amb aigua destil·lada i s'asseca al buit obtenint un sòlid granular blanc (1,4,7-tritosil-1,4,7-triazaciclonoà).

Rendiment: 88.8% (14.008 g).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (d,  $J_{12-13} = 8.18$ , 6H, H12-26-H28), 3.44 (s, 12H, H4-H5-H6-H7-H8-H9), 2.46 (s, 9H, H22-H23-H30).

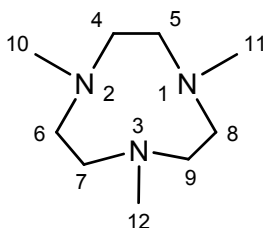


A un baló de 100 mL s'afegeixen 4 mL d'aigua destil·lada i 15 mL d'àcid sulfúric concentrat. Tot seguit s'addicionen 10.37 g de Ts<sub>3</sub>TACN (18 mmol) a poc a poc. La mescla s'escalfa a reflux a 140°C durant 18 hores (s'observa que es torna de color negre).

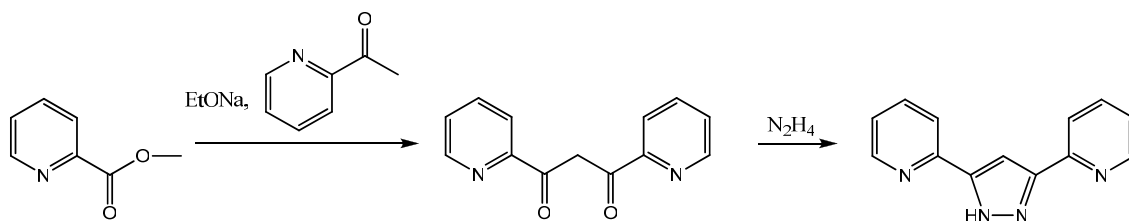
D'altra banda es prepara un baló de 500 mL que contingui 32 g d'una solució aquosa de NaOH al 50% en pes i hi afegim després 15 mL d'H<sub>2</sub>O. La mescla es refreda a 0°C i es manté en agitació. Posteriorment s'addiciona la mescla d'àcid sulfúric amb molta precaució i durant uns 15 minuts (la solució es torna marró fosc). Finalment s'afegeix seqüencialment 23 mL de formaldehid al 37% i 23 mL d'àcid fòrmic al 88%. S'escalfa la solució a 90°C durant 14-18 hores (s'observa despreniment de CO<sub>2</sub>).

Passat aquest temps la mescla es refreda a 0°C i s'addiciona 32 g d'una solució aquosa de NaOH al 50% en pes en un període de 15 min (la suspensió resultant hauria de mostrar un pH = 14). Tot seguit s'afegeix 20 mL d'hexà i s'agita vigorosament durant 2 minuts. Es filtra la suspensió i es renta amb més hexà. Les aigües mares es recuperen i se separa la fase orgànica. La fase aquosa s'extreu amb hexà (3x10 mL). El conjunt de fases orgàniques s'assequen amb sulfat de sodi anhidre, es filtren i es concentren per produir un oli de color groc intens (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononà).

Rendiment: 39.3% (1.180 g) <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.61 (s, 12H, H4-H5-H6-H7-H8-H9), 2.32 (s, 9H, H10-H11-H12).



## 3.2.3 Síntesi de 3,5-bis(2-piridil)pirazol (Hbpp, L1c):



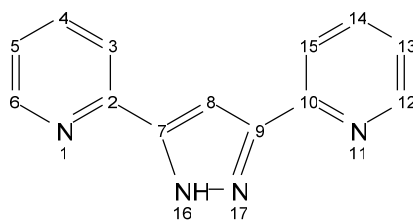
A un baló de 100 mL que conté 60 mL d'etanol prèviament desgasat, s'afegeixen 2 g de Na (87 mmol) de manera gradual amb agitació constant i sota atmosfera de nitrogen.

Un cop el Na s'ha consumit tot, s'evapora el dissolvent al buit fins l'aparició d'un sòlid blanc, corresponent a l'etòxid de sodi. En aquest mateix baló s'afegeixen 100 mL de toluè sec i 10.5 mL de metil picolinat (87 mmol). Tot seguit s'afegeixen molt a poc a poc 13.75 mL de 1-(piridina-2-il)etanona (123 mmol). S'observa com la temperatura de la mescla va augmentant progressivament i com es passa d'un color groc a vermell fosc. Es continua agitant fins a l'aparició d'un sòlid blanc, aleshores s'escalfa lleugerament la solució durant uns 15 minuts. Es refreda, es filtra i s'asseca al buit. El sòlid es purifica addicionant-lo en una mescla que contingui 100 mL d'àcid acètic, 100 mL d'H<sub>2</sub>O i 100 g de gel, en agitació constant. Tot seguit es filtra i finalment es recristal·litza en etanol. S'obté 1,3-di(piridina-2-il)propà-1,3-diona en forma d'un sòlid grisos.

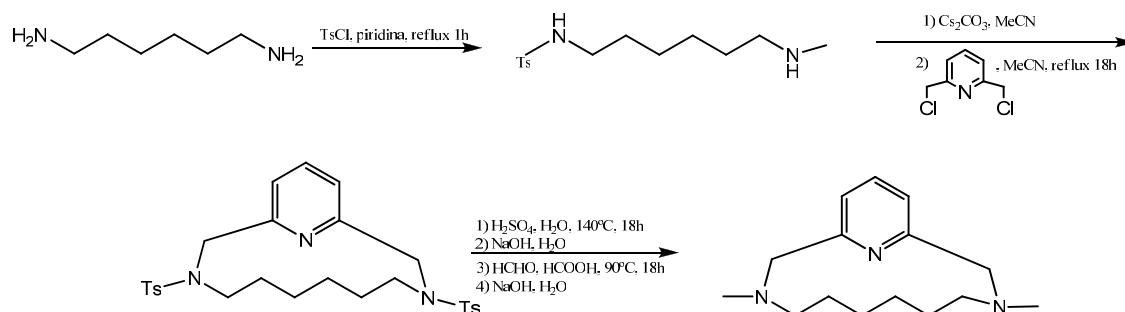
Rendiment: 66% (13.024 g).

A un baló de 250 mL que conté 50 mL d'etanol i 50 mL de THF i s'afegeix 0.461 g de 1,3-di(piridina-2-il)propà-1,3-diona (2.04 mmol) i 0.5 mL de hidrazina monohidratada (10.5 mmol). La mescla es posa a reflux durant 7 hores sota atmosfera de nitrogen. Després es refreda la solució a temperatura ambient i es porta a sequedat. Es redissol el residu obtingut en la mínima quantitat de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> calent i tot seguit s'aboca sobre una 5 mL de metanol a 0°C. Es deixa reposar la mescla a una temperatura de -10°C fins l'aparició de precipitat blanc el qual es filtra, es renta amb metanol a 0°C i s'asseca al buit.

Rendiment: 25% (0.112 g). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.68 (d, *J*<sub>6-5</sub> = 5.84, 2H, H6-H12), 7.93 (d, *J*<sub>3-4</sub> = 7.96, 2H, H3-H15), 7.80 (ddd, *J*<sub>4-3</sub> = 7.96, *J*<sub>4-5</sub> = 6.85, *J*<sub>4-6</sub> = 1.51, 2H, H4-H14), 7.44 (s, 1H, H8), 7.28 (td, *J*<sub>5-6</sub> = 5.84, *J*<sub>5-4</sub> = 6.85, *J*<sub>6-4</sub> = 1.51, 2H, H5-H13).

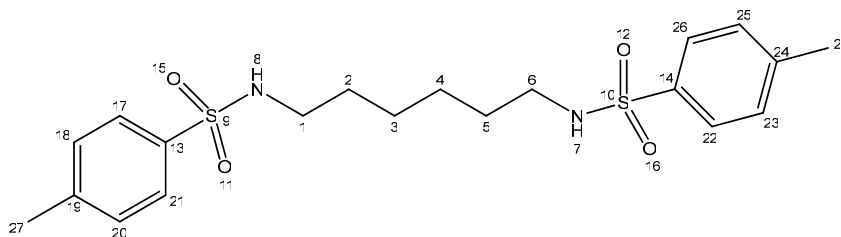


### 3.2.4 Síntesi de 3,10- dimetil- 3,10,16- triazabicyclo [10,3,1] hexadeca-1(16),12,14- triè (Me<sub>2</sub>(TABHD), L2):



A un baló de 25 mL s'introdueix 1.000 g de 1,6-hexandiamina (8.605 mmol) dissolt en 10 mL de piridina. Es refreda la solució a 0°C i a continuació s'addicionen gradualment 3.281 g de TsCl (17.210 mmol). La mescla es posa a reflux durant 1 hora. Es refreda després a 0°C i s'acidifica amb HCl concentrat de tal manera que apareix un precipitat, el qual es filtra i es renta varies vegades amb HCl diluït i després amb H<sub>2</sub>O. S'obté un producte de color groguenc molt pàl·lid (N,N'-(hexà-1,6)bis(4-metilbenzensulfonamida)) que s'asseca al buit.

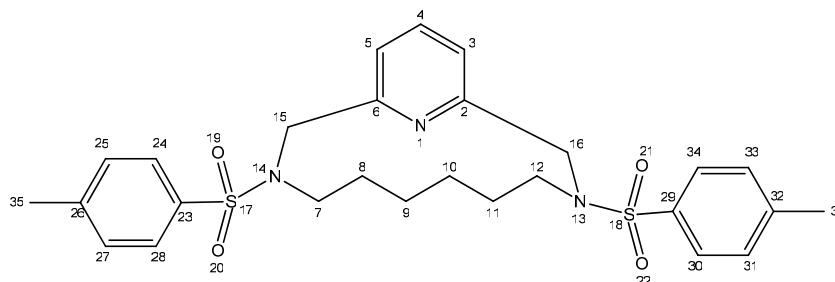
Rendiment 86.7% (3.059 g) <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.01 – 7.90 (m, 2H, H7-H8), 7.77 (d, *J*<sub>17-18</sub> = 8.26, 4H, H17-H21-H22-H26), 7.32 (d, *J*<sub>18-17</sub> = 8.26, 4H, H18-H20-H23-H25), 2.91 (t, *J* = 6.88, 4H, H1-H6), 2.45 (s, 6H, H27-H28), 1.35 (m, 8H, H2-H3-H4-H5).



A un baló de 250 mL que conté 50 mL d'acetonitril s'hi afegeix 1.00 g de N,N'-(hexane-1,6-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonamide) (2.358 mmol) i tot seguit tres puntes d'espàtula de carbonat de cesi. Es manté agitant fins que es forma una suspensió. A aquesta suspensió s'addicionen, a raó de 30 mL/hora, una dissolució que consisteix en 0.415 g de 2,6-bis(clorometil)piridina (2.358 mmol) dissolts en 50 mL d'acetonitril.

Després de completar l'addició la mescla es posa a reflux durant 18 hores. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient, es filtra el precipitat format i es rotavapora el filtrat a sequedat fins a obtenir un residu de color vermell ataronjat que cal purificar mitjançant una columna en sílica (SiO60 35-70 micres) com a fase estacionària i una mescla de diclorometà:acetat d'etil 95:5 com a fase mòbil. El primer producte que es recull correspon al producte pur i majoritari (3,10-p-toluensulfonil-3,10,16-triazabicclo[10.3.1]-hexadecà-1(16),12,14 triè)

Rendiment: 56.7% (0.706 g)  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (conté emmascarat el protó H4) (d,  $J_{24-25} = 8.16$ , 4H, H24-H28-H30-H34 i H4), 7.47 (d,  $J_{3-4} = 7.28$ , 2H, H3-H5), 7.35 (d,  $J_{25-24} = 8.16$ , 4H, H25-H27-H31-H33), 4.36 (s, 4H, H15-H16), 3.08 (t,  $J_{7-8} = 7.49$ , 4H, H7-H12), 2.46 (s, 6H, H35-H36), 1.17 (m, 8H, H8-H9-H10-H11).



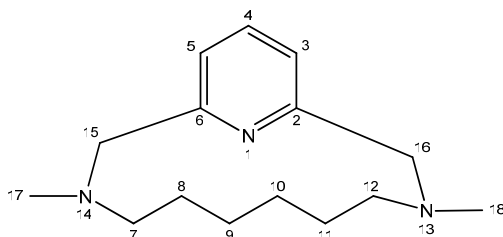
Es dissolen 0.64 g de la diamina obtinguda (1.214 mmol) en 5 mL d'àcid sulfúric concentrat. La mescla s'escalfa durant 18 hores a 140°C, acoblant un refrigerant. S'observa com es torna de color negre. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient.

Paral·lelament es prepara una solució aquosa de NaOH al 50% en pes i es manté en agitació constant i a 0°C. La solució àcida s'afegeix a poc a poc i amb cura sobre la mescla alcalina. A continuació s'addicionen seqüencialment 10 mL de formaldehid al 37% i 10 mL d'àcid fòrmic al 88%. S'escalfa la mescla a 90°C durant 18 hores acoblant un refrigerant. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient i després es manté la mescla a 0°C. Tot seguit s'addiciona de nou una solució aquosa de NaOH al 50% en pes fins a obtenir un pH = 14.

Finalment s'addicionen 20 mL d'hexà i s'agita vigorosament durant dos minuts. A continuació es filtra la suspensió i el precipitat es renta amb més hexà. Les aigües mares es recuperen i se separa la fase orgànica. La fase aquosa s'extreu amb més hexà (3x10 mL). El conjunt de fases orgàniques s'assequen amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i es concentra per obtenir un oli blanquinós, Me<sub>2</sub>TABHD.

Rendiment: 53.8% (0.158 g)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.63 (t,  $J_{4-5} = 7.66$ , 1H, H4), 7.19 (d,  $J_{5-4} = 7.66$ , 2H, H3-H5), 3.78 (s, 4H, H15-H16), 2.51 (s, 6H, H17-H18), 2.36 (t,  $J = 7.05$ , 4H, H7-H12), 1.60 – 1.53 (m, 4H, H8-H9), 1.25 (m, 4H, H10-H11).





### **3.3 Síntesi de complexos:**

#### **3.3.1 Síntesi de RuCl<sub>3</sub>(TPM)·1,5H<sub>2</sub>O (C1a):**

A un baló de 500 mL que conté 350 mL d'etanol absolut s'afegeix 1 g de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (3.83 mmol) i 0.82 g de TPM (L1a) (3.83 mmol). La mescla es manté a reflux durant 4 hores. Tot seguit es deixa refredar a temperatura ambient i es filtra el precipitat. Es renta amb èter dietílic (3x30 mL) i acetona (3x30 mL), i després s'asseca el producte. Rendiment: 55% (0.941 g).

#### **3.3.2 Síntesi de RuCl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN) (C1b):**

A un baló de 100 mL que conté 30 mL d'etanol absolut s'afegeix 1 g de RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub> (C3a) (2.1 mmol) i 0.8 g de Me<sub>3</sub>TACN (L2b) (4.7 mmol). La mescla s'escalfa durant 1 hora a 60 °C, tot acoblant un refrigerant. Un cop la solució es torna de color vermell intens, es deixa durant 2 hores a temperatura de reflux. Passat aquest temps la mescla es refreda a temperatura ambient i s'evapora el dissolvent fins a obtenir un residu oliós de color vermell fosc. Tot seguit s'addicionen 5 mL d'HCl concentrat i la mescla es posa a reflux de nou durant 30 minuts. Es deixa refredar i es porta a sequedat un altre cop. El residu obtingut (de color ataronjat) es redissol en la mínima quantitat d'aigua. S'observa l'aparició d'un precipitat taronja. Es deixa a la nevera tota la nit i l'endemà es filtra i es renta varis cops amb aigua i èter dietílic. S'obté un producte taronja que s'asseca al buit. Rendiment: 47.4% (0.377 g).

#### **3.3.3 Síntesi de [Ru<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(bpp)(TPM)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (C2a):**

A un schlenk de 250 mL que conté 100 mL d'una mescla etanol/H<sub>2</sub>O 3:1 s'afegeixen 0.456 g de RuCl<sub>3</sub>(TPM)·1.5H<sub>2</sub>O (C1a) (1.016 mmol) i 0.128 g de LiCl (3.049 mmol). A continuació addicionem 282 µl de NEt<sub>3</sub> (2.032 mmol) i es deixa la solució agitant durant 30 minuts sota atmosfera de nitrogen.

D'altra banda, en un schlenk de 50 mL, es dissolen 0.115 g d'Hbpp (L1c) (0.508 mmol) en 20 mL d'etanol. A aquesta solució s'addiciona una quantitat estequiometríca d'una dissolució de NaMeO en MeOH (prèviament valorat amb HCl) per tal que l'Hbpp es desprotoni. Finalment es transvasa la dissolució d'Hbpp sobre la dissolució que conté el metall a través d'una cànula. La mescla es posa a reflux durant 3-4 hores,

sempre sota atmosfera de nitrogen. Passat aquest temps es deixa refredar a temperatura ambient i s'evapora el dissolvent fins a la meitat del volum. Tot seguit s'afegeixen 1-2 mL d'una dissolució aquosa saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  i es porta a sequedat de nou fins a l'aparició d'un precipitat. La mescla es deixa tota la nit a la nevera. Es filtra el precipitat i s'asseca al buit.

Rendiment: 41.4%

#### 3.3.4 Síntesi de $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (C2b):

A un schlenk de 100 mL que conté 40 mL d'una mescla d'etanol: aigua 3:1 s'afegeix 0.200 g de  $\text{RuCl}_3(\text{Me}_3\text{TACN})$  (C1b) (0.528 mmol) i 0.067 g de LiCl (1.856 mmol). Tot seguit s'addicionen 145  $\mu\text{l}$  de  $\text{NEt}_3$  (1.057 mmol) i es deixa la mescla en agitació, sota atmosfera de nitrogen, durant 20-30 minuts. S'observa com la solució canvia de color taronja fosc a verd fosc.

D'altra banda, en un schlenk de 25 mL, es dissolen 0.059 g d'Hbpp (L1c) (0.266 mmol) en 10 mL d'etanol. A aquesta solució s'afegeix una quantitat estequiomètrica d'una dissolució de NaMeO en MeOH (prèviament valorat amb HCl) per tal que l'Hbpp es desprotoni. Es transvasa la dissolució d'Hbpp sobre la dissolució que conté el metall a través d'una cànula. La mescla es posa a reflux durant 3-4 hores, sempre sota atmosfera de nitrogen. Passat aquest temps la solució pren definitivament un color verd fosc. Es deixa refredar a temperatura ambient i s'evapora el dissolvent fins a la meitat del volum. Tot seguit s'afegeixen 1-2 mL d'una dissolució aquosa saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  i s'evapora de nou fins a l'aparició d'un precipitat. S'observa que en el moment de l'addició de  $\text{PF}_6^-$  la solució canvia a un to més marronós. La mescla es deixa tota la nit a la nevera. Es filtra el precipitat obtingut i s'asseca al buit.

Rendiment: 40.9% (0.106 g).

#### 3.3.5 Síntesi $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (C3a):

A un baló de 25 mL que conté 12 mL de dmsO (168 mmol) hi afegim 0.8 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3.060 mmol). S'acobla un refrigerant de tal manera que el flux d'aigua a través seu no sigui constant, sinó que només hi contingui aigua sense circular. S'escalfa la mescla a temperatura de reflux, sota atmosfera de nitrogen, amb l'ajuda d'una manta elèctrica, tot envoltant el sistema amb paper d'alumini. Un cop assolits els 200°C es deixa 10-15 minuts refluïnt en un rang de temperatures que va entre els 200° i 210°C.

Després d'aquest temps la mescla es refreda a temperatura ambient i tot seguit es deixa en un bany d'aigua/gel a 0°C. S'afegeix acetona fins a observar l'aparició d'un precipitat groc. Es filtra el sòlid i s'asseca al buit.

Rendiment: 50.1% (0.731 g)

### 3.3.6 Síntesi $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{dmsO})_2]$ (C3b):

A un baló de 100 ml s'afegeixen 0.483 g de  $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$  (C3a) (0.999 mmol) i 0.237 g de 2,2'-bipiridina (bpy) (1.519 mmol) dissolts en 50 ml de  $\text{CHCl}_3$ . La mescla es posa a reflux durant 2 hores. Després de deixar refredar la mescla, es filtra el precipitat obtingut i les aigües mares s'evaporen a sequedat. El residu s'extreu amb 100 ml d'acetona i tot seguit es concentra fins a un volum de 20 ml. Tot seguit s'addicionen 100 ml d'èter dietílic i s'agita vigorosament. El precipitat format es filtra, es renta amb més èter dietílic i s'asseca al buit.

Rendiment : 54.6% (0.269 g)

### 3.3.7 Síntesi de $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{TABHD})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (C3c):

Es dissolen 0.1222 g de  $\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{dmsO})_2$  (C3b) (0.252 mmol) i 0.08 g de LiCl (1.9 mmol) en 45 mL d'EtOH. Tot seguit s'afegeix una dissolució que conté 0.075 g de  $\text{Me}_2\text{TABHD}$  (L2) (0.303 mmol) dissolts en 5 mL d'EtOH en agitació constant. S'escalfa la mescla fins a temperatura de reflux durant una hora. Passat aquest temps es deixa refredar la solució i es filtra a través de paper de filtre. Al filtrat se li afegeixen 1-2 ml d'una dissolució saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Tot seguit es redueix el volum de la solució amb el rotavapor fins l'aparició de precipitat. Es deixa tota la nit a la nevera i l'endemà es filtra. Es renta amb èter dietílic i s'asseca al buit.

Rendiment: 60.7% (0.107 g).

### 3.3.8 Síntesi de $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{TABHD})(\text{bpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ (C3e):

Es dissolen 0.070 g de  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{TABHD})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$  (C3c) i 0.017 g de  $\text{AgNO}_3$  en 30 mL d'una mescla de  $\text{H}_2\text{O}$ :acetona 3:2. La mescla es deixa refluir durant 2 hores. Després d'aquest temps es deixa refredar el baló i es filtra el sòlid gris format ( $\text{AgCl}$ ). Afegim 1 mL de dissolució saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  al filtrat i es concentra el volum mitjançant rotavaporació fins l'aparició d'un precipitat. Aquest es filtra i s'asseca al buit.

Rendiment: 30.3% (0.031 g).

## 4. Resultats i discussió

### 4.1 Síntesi i caracterització dels lligands

#### 4.1.1 Síntesi de TPM (L1a)

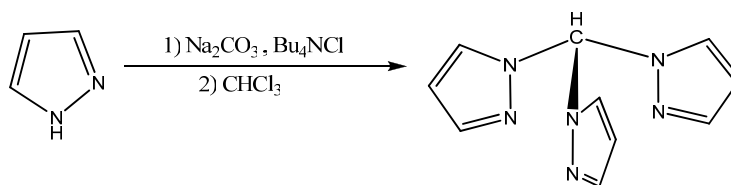
Fins no fa gaire, els antecedents bibliogràfics descrits per a la síntesi de L1a (**Esquema 4.1.1.1**) i derivats tenia l'inconvenient d'aportar uns rendiments molt baixos<sup>31</sup>.

Els primers en dur a terme la síntesi foren Hüchel i Bretschneider l'any 1937 fent reaccionar una sal de pirazol amb cloroform, però el rendiment no superava el 35%. Es va suggerir que la causa del baix rendiment era la presència d'una reacció secundària que implicava la formació d'un diclorocarbè, donat que el pirazol era sensible al atac del carbè.

Més tard, als anys 80, Elguero et al., van desenvolupar la reacció sota condicions catalítiques de transferència de fase líquid-líquid i utilitzant com a base  $K_2CO_3$ . No obstant, els rendiments no superaven el 30% pel cas de L1a, tot i que arribaven al 60% per alguns derivats<sup>32</sup>, els quals contenien radicals metil a l'anell pirazolílic.

Finalment, Reger i Grattan, van bescanviar el  $K_2CO_3$  per un abundant excés de  $Na_2CO_3$ , i s'obtingueren rendiments força satisfactoris.<sup>31</sup>

En el nostre cas la síntesi de L1a es va dur a terme en condicions de catàlisi per transferència de fase líquid-líquid ( $CHCl_3-H_2O$ ) i en presència d'un excés de  $Na_2CO_3$ . Els rendiments obtinguts es troben sempre al voltant del 50-60%.



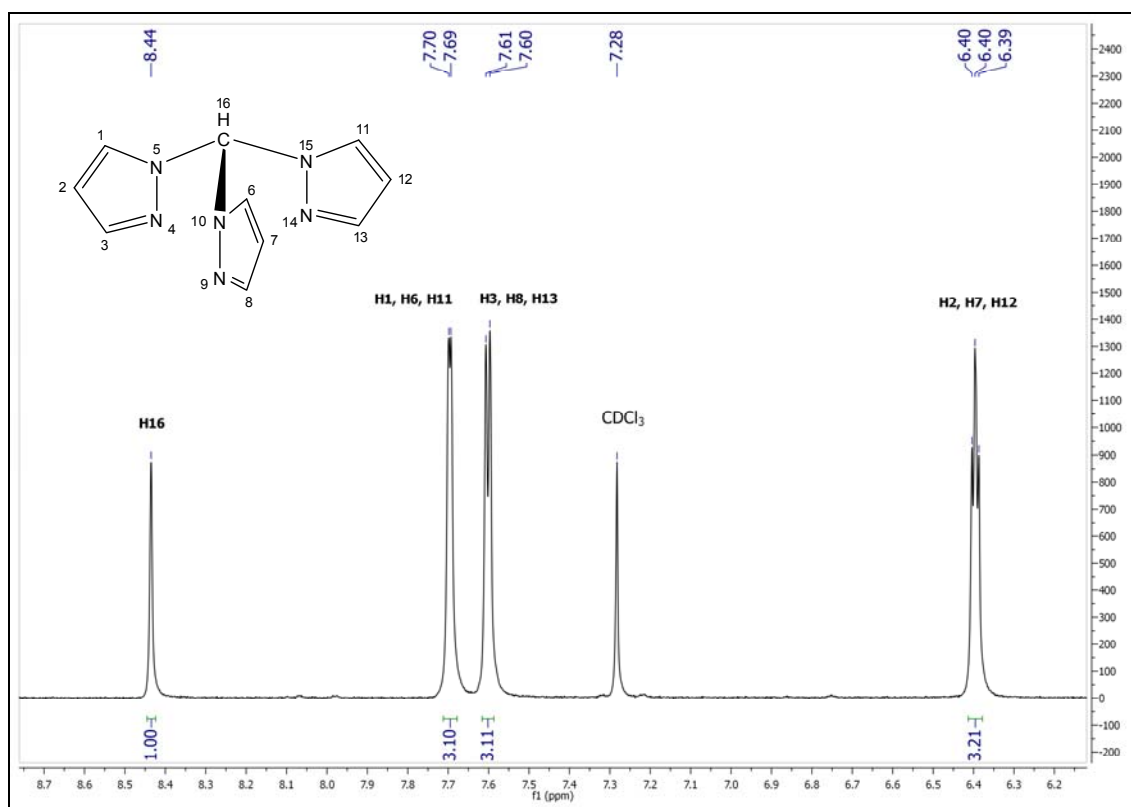
**Esquema 4.1.1.1 (Esquema sintètic per a l'obtenció d'L1a)**

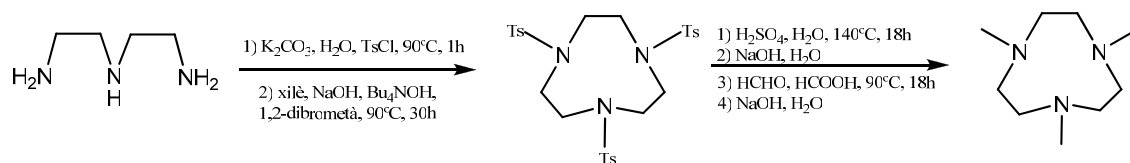
<sup>31</sup> Reger D. L.; Grattan T. C.; Brown K. J.; Little C. A.; Lamba J. J. S.; Rheingold A. L. and Sommer R. D. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 607, 120.

<sup>32</sup> Julia S.; Del Mazo J. M.; Avila L. and Elguero J. *Org. Prep. Proced. Int.*, **1984**, 16, 299.

Espectroscòpia  $^1\text{H}$  RMN de TPM (L1a)

La molècula conté un eix de simetria  $C_3$  que fa que l'espectre resulti bastant simple en la seva interpretació, obtenint únicament quatre senyals, tres dels quals corresponen als protons de l'anell de pirazol, mentre que l'altre correspon al protó alifàtic.



4.1.2 Síntesi de Me<sub>3</sub>TACN<sup>33</sup> (L1b)

Esquema 4.1.2 (Esquema sintètic per a l'ontenció de L1b)

El reactiu de partida utilitzat per a la síntesi de L1b (**Esquema 4.1.2**) és la 1,4,7-dietilentriamina (DET). Aquesta es fa reaccionar amb un halur de sulfonil en medi aquós i en presència d'una base soluble en aigua. El nivell necessari de base serà en quantitat suficient per separar qualsevol hidrohaur àcid que es pogués generar durant la reacció de sulfonamidació.

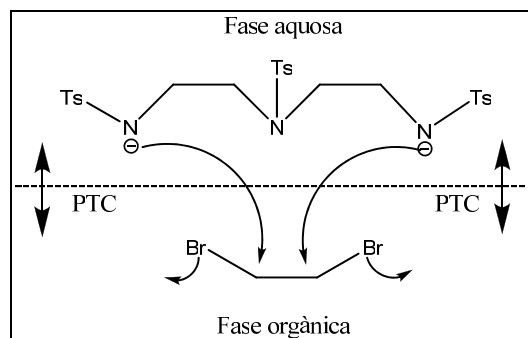
La temperatura òptima per aquesta etapa de la reacció és entre 80 i 100°C. A aquest rang de temperatures qualsevol tipus d'halur de sulfonil que es pogués formar (sòlid a temperatura ambient), es dissol per contacte amb l'aigua calenta. Ordinàriament la tècnica s'emplearia a temperatures relativament baixes utilitzant un dissolvent orgànic o un sistema bifàsic aquós/orgànic capaç de dissoldre l'halur de sulfonil. Per a aquesta síntesi s'utilitza el clorur de paratoluensulfonil (TsCl).

La ciclació de la DET sulfonamidada es realitza en un medi de reacció bifàsic que consisteix en un dissolvent orgànic i aigua. El dissolvent orgànic preferit és el xilè, per la seva baixa toxicitat i elevat punt d'ebullició. És necessària la presència d'una base soluble en aigua, tal com l'NaOH, que desprotoni l'amina sulfonamidada, pas previ a la ciclació.

Els millors rendiments s'obtenen mitjançant l'ús d'un catalitzador de transferència de fase (PTC), habitualment de la fórmula estructural R<sub>4</sub>NX. En aquest cas s'utilitza una solució aquosa d'hidròxid de tetrabutilamoni.

La ciclació de la DET sulfonamidada es pot assolir a través d'un reactiu difuncionalitzat seleccionat entre ditosil·lat, dibromur d'etilè, diclorur d'etilè i diacetil glicol. Cadascuna d'aquestes espècies proporciona dos àtoms de carboni pel tancament de l'anell. Per a la nostra síntesi s'ha utilitzat 1,2-dibromoetà. La **Il·lustració 4.1.2.1** indica com té lloc aquest procés de ciclació.

<sup>33</sup> Madison, Stephen Alan; Batal, David John, PCT Int. Appl., **1994**, WO 9400439 (A1)



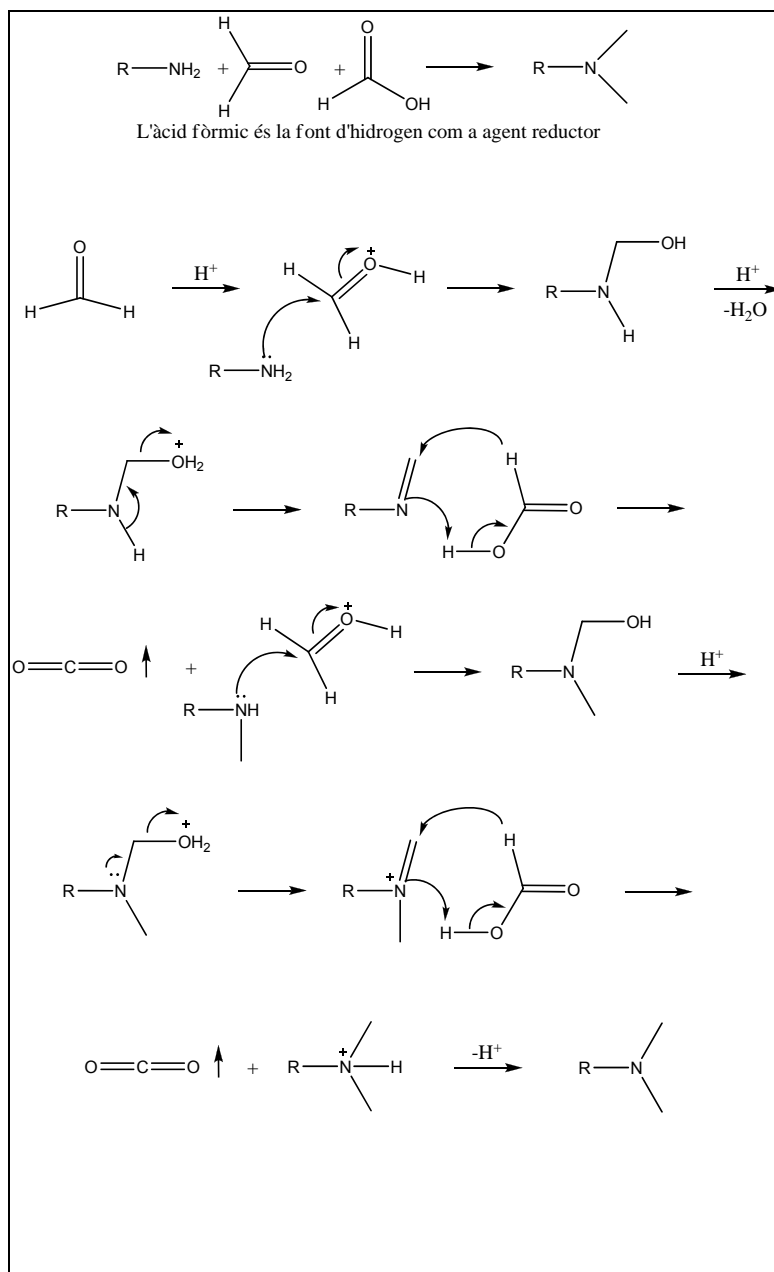
II·lustració 4.1.2.1 (Esquema mecanístic de la ciclació)

Un cop la ciclació ha tingut lloc la següent etapa és la desprotecció de la DET cíclica i sulfonamidada ( $\text{Ts}_3\text{TACN}$ ), per obtenir triazaciclononà (TACN), que s'aconsegueix mitjançant  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aquesta reacció s'utilitza en lloc del mètode més clàssic, que consisteix en utilitzar una mescla d' $\text{HBr}$  i  $\text{AcOH}$ , un procediment menys renditiu en el nostre cas.

L' $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet assolir una completa destosil·lació del  $\text{Ts}_3\text{TACN}$  a uns  $140^\circ\text{C}$  i en un període d'unes 14 hores.

Posteriorment la basificació de la mescla proporciona una suspensió final de sulfats que conté TACN lliure. La filtració d'aquesta mescla pot ser extremadament complexa i l'extracció amb dissolvents orgànics tan sols ofereix rendiments baixos de TACN.

El problema es pot resoldre mitjançant una alquil·lació reductiva de l'amina *in situ*, concretament realitzant una N-metil·lació, utilitzant àcid fòrmic i formaldehid segons el mecanisme proposat per la reacció de Eschweiler-Clarke (II·lustració 4.1.2.2). Posteriorment la basificació a pH 14 proporciona una suspensió del producte final, el qual pot ser extret mitjançant l'ús d'un hidrocarbur com a dissolvent, tal com l'hexà, que permet que el material en suspensió sigui separat i que, alhora, afavoreix la formació d'un precipitat semicristal·lí que és fàcilment separable per filtració. El precipitat és una mescla de subproductes. El lligand L1b pot ser seguidament recuperat en forma d'un líquid de color groc intens evaporant de la fase orgànica.

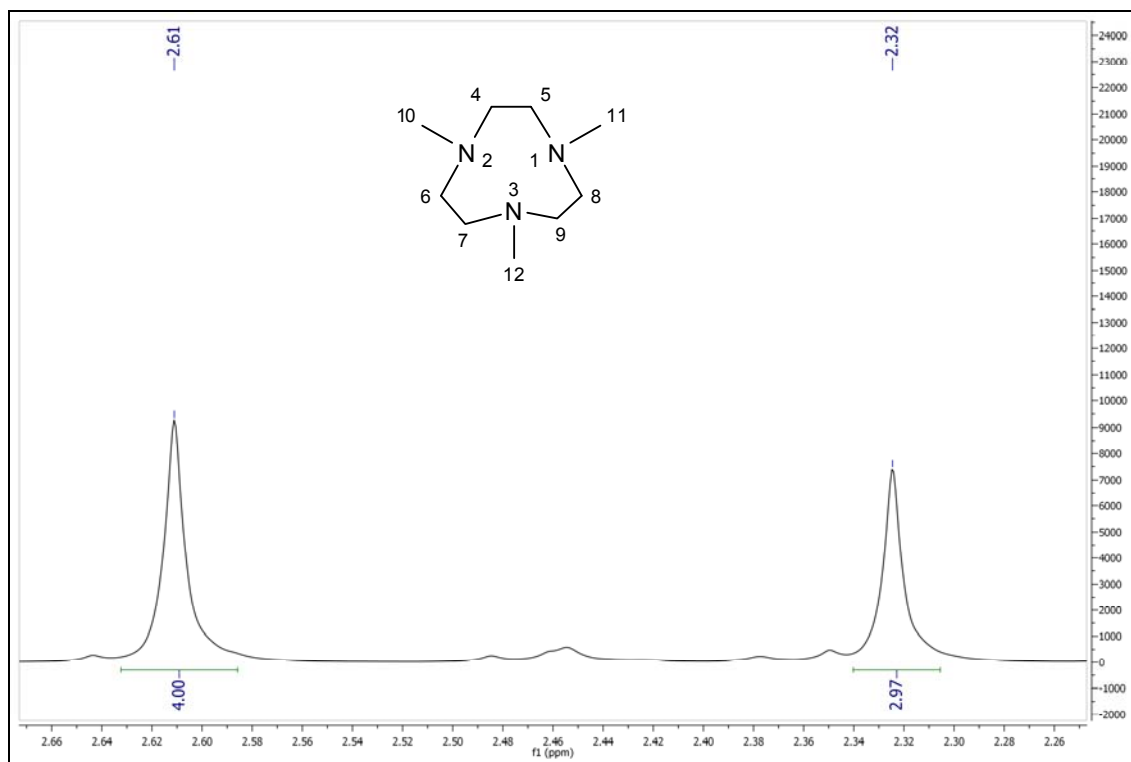


Il·lustració 4.1.2.2 (reacció de Eschweiler-Clarke)

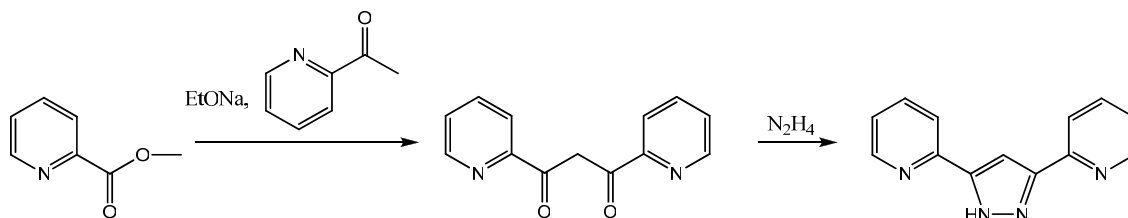
### Espectroscòpia $^1\text{H}$ RMN de $\text{Me}_3\text{TACN}$ (L1b)

El lligand  $\text{Me}_3\text{TACN}$  és un lligand cíclic totalment simètric, de manera que l'espectre esdevé molt senzill, obtenint-ne dos únics senyals en la zona alifàtica de l'espectre i que es corresponen als protons metilènics del cicle i als protons dels grups metil externs. La integració és 12:9 (4:3).





#### 4.1.3 Síntesi d'Hbpc (L1c)



Esquema 4.1.3 (Esquema sintètic de L1c)

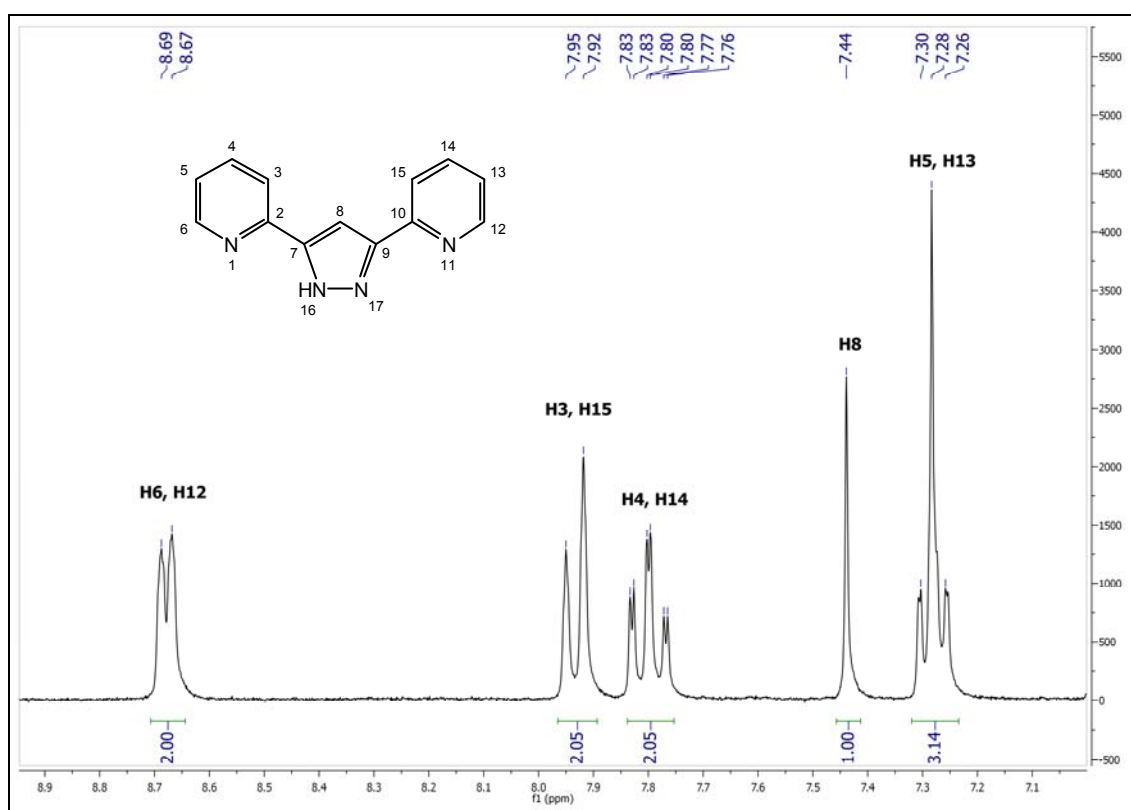
L'ús d'L1c com a pont dinucleant entre dos centres de Ru fou assajat per primer cop al nostre grup de recerca<sup>34</sup> (**Esquema 4.1.3**). La primera etapa de la reacció consisteix en l'obtenció de la dicetona necessària per a l'obtenció de L1c, en una reacció de condensació. La dicetona obtinguda, en presència d' $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , i després d'una recristal·lització en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  proporciona el producte final.

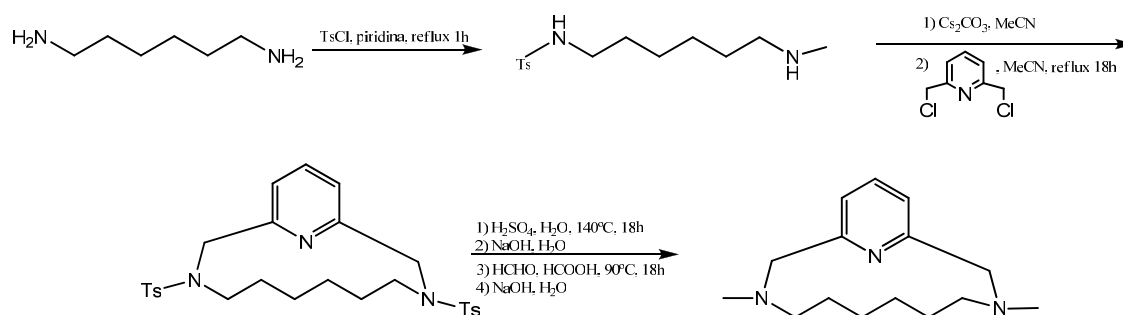
<sup>34</sup> Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Sullivan, B. Patrick; Benet-Buchholz, J. *Inorg.Chem.* **2005**, 42, 2040

Espectroscòpia  $^1\text{H}$  RMN d'Hbpp (L1c)

El lligand L1c és un lligand simètric, cosa que facilita la lectura de l'espectre. Aquest proporciona un total de cinc senyals, tots a la zona aromàtica. De major a menor desplaçament químic trobem en primer lloc els dobles corresponents als protons H6/H12 i H3/H15, i a continuació els triplets de dobles dels protons H4/H14 i H5/H13 respectivament.

Cal destacar que el pic corresponent al  $\text{CDCl}_3$  s'emmarca davant el triplet corresponent als protons H5/H13, és per aquest motiu que la integració del senyal difereix del valor esperat de 2.



4.1.4 Síntesi de Me<sub>2</sub>TABHD (L2)

Esquema 4.1.3 (Esquema sintètic per a l'obtenció de L2)

La síntesi d'aquest lligand està relacionada amb la síntesi del lligand L1b, ja que es tracten conceptes similars: la ciclació d'una amina, la N-destosil·lació i la posterior N-metil·lació<sup>35</sup> (**Esquema 4.1.3**). No obstant existeix una diferència molt important entre una i altra síntesi que fa que el procés variï. El problema el trobem en la ciclació, ja que la presència d'un anell de piridina modifica el procés sintètic.

El reactiu de partida és l'1,6-hexandiamina, que es fa reaccionar amb un excés d'un halur de sulfonil (TsCl en aquest cas) en un dissolvent orgànic tal com la piridina. S'obté així l'amina sulfonamidada N,N'-(hexà-1,6)bis(4-metilbensulfonamida).

Per a la desprotonació de l'amina sulfonamidada, s'utilitza com a base el carbonat de cesi. Aquest s'addiciona sobre una solució que conté l'amina sulfonamidada dissolta en acetonitril, i es deixa en agitació a temperatura ambient fins a l'obtenció d'una suspensió.

Posteriorment s'addiciona gota a gota (amb un flux de 30 mL/hora mitjançant un perfusor) una solució que conté l'espècie 2,6-bis(clorometil)piridina, també dissolta en acetonitril, i que ens porta a l'obtenció de l'amina cíclica sulfonamidada després del reflux pertinent.

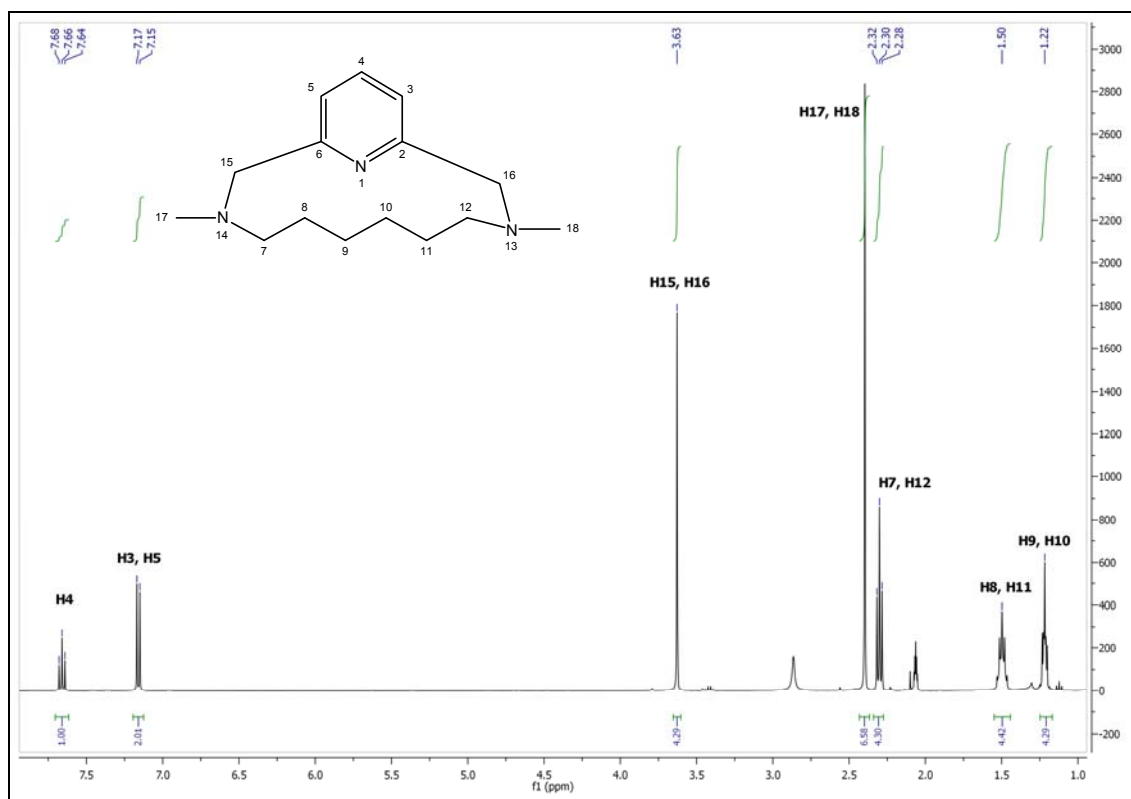
La desprotecció s'assoleix amb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat, a 140°C i durant 14 hores, i *in situ*, s'addiciona seqüencialment formaldehid i àcid fòrmic per a la N-metil·lació, que ens porta al producte final.

<sup>35</sup> Bottino, F.; Di Grazia, M.; Finocchiaro, P.; Fronczek, F. R.; Mamo, A.; Pappalardo, S., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53(15), 3521

Espectroscòpia  $^1\text{H}$  RMN de  $\text{Me}_2\text{TABHD}$  (L2)

En aquest cas l'espectre és més complex en quant a nombre de senyals ja que disposem de protons amb entorns diferents. No obstant, la simetria de la molècula en facilita la interpretació.

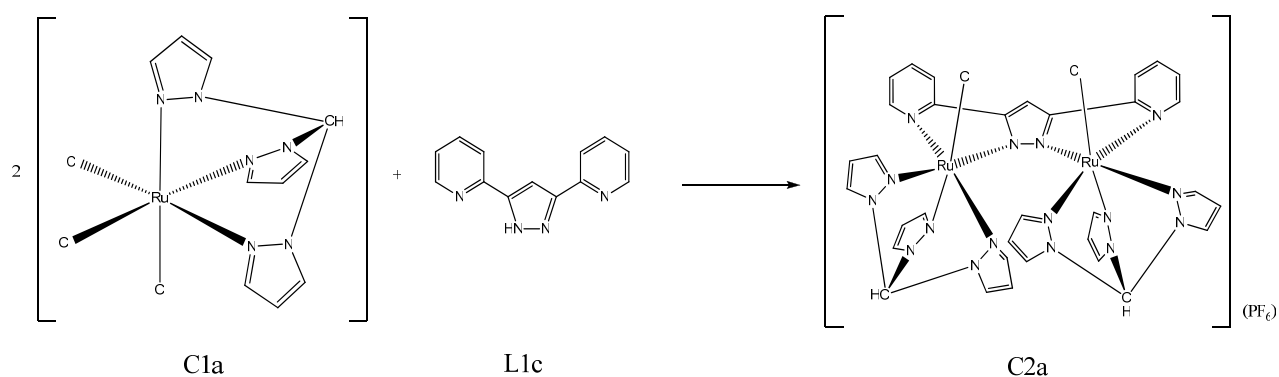
S'observen un total de set senyals. A la part aromàtica, el doblet i triplet corresponents a l'anell de piridina, i a la zona alifàtica la resta de protons. De més a menys desplaçament trobem el singlet que es correspon al protó H4, seguit del doblet dels protons H3/H5, tots ells a la zona aromàtica. A continuació el singlet dels protons H15/H16, després segueix el singlet corresponent als protons H17/H18, el triplet dels protons H7/H12, i finalment dos multiplets que es corresponen a la resta de protons situats a la cadena alifàtica, H8/H11 i H9/H10.



## 4.2 Síntesi dels complexos dinuclears

### 4.2.1 Síntesi de $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{bpp})(\text{TPM})_2](\text{PF}_6)$ (C2a)

L'objectiu marcat, un cop sintetitzat L1a, és coordinar el lligand per a l'obtenció del complex dinuclear de ruteni (C2a) i fer-ne la caracterització completa. Per assolir-ho, la ruta sintètica plantejada es basa en el model seguit per part del grup per a la síntesi de compostos dinuclears similars<sup>34</sup> (**Esquema 4.2.1.1**).



**Esquema 4.2.1.1 (Esquema sintètic per a l'obtenció de C2a)**

La reacció es duu a terme amb dos equivalents de precursor de Ru(III) per un del lligand pont L1c. Les condicions de reacció inclouen la presència de  $\text{NEt}_3$  com a reductor de Ru(III) a Ru(II), la presència de  $\text{LiCl}$ , i entre tres i quatre hores de reflux.

El tractament posterior es basa en l'addició d'una solució aquosa saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , i una reducció del volum de dissolvent fins a observar l'aparició del producte en forma de precipitat.

Aquí és important destacar la quantitat de productes que poden generar-se en una reacció d'aquest tipus. De fet, partint del complex C1a, i assumint la reducció de Ru(III) a Ru(II) a causa de l'excés de  $\text{NEt}_3$ , podríem obtenir fàcilment el monòmer  $[\text{Ru}(\text{Hbpp})(\text{TPM})\text{Cl}]\text{PF}_6$ , a més d'altres subproductes de dimerització.

Després d'estudiar l'espectre d' $^1\text{H}$  RMN del sòlid obtingut, ens és evident la presència d'una mescla de productes, alguns d'ells amb els seus respectius isòmers.

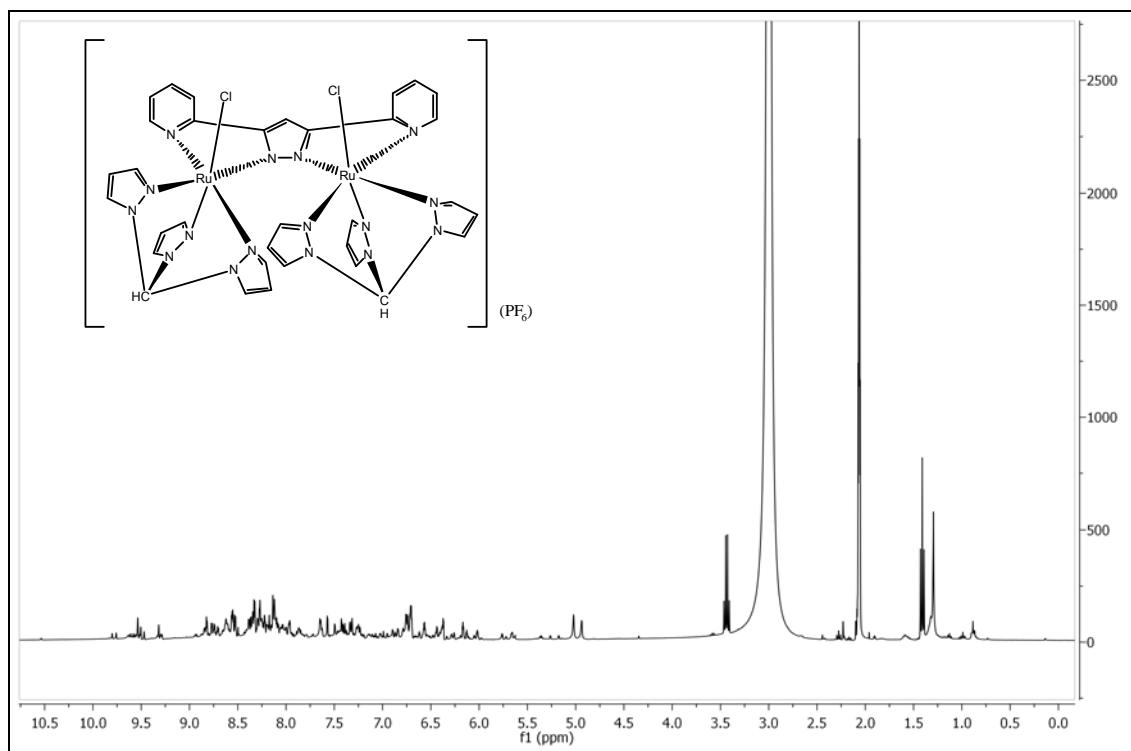
Es va seguir amb un estudi d'assaig per TLC del sòlid obtingut amb diferents eluents i es va trobar que els millors resultats van ser els que es van obtenir utilitzant una mescla de toluè i acetonitril 1:2. En qualsevol cas, l'assaig per TLC mostrava un total de 4 productes diferents, amb  $R_f$ 's molt similars, la qual cosa feia pensar que la separació no seria gens fàcil.

Els problemes que suggerien l'assaig per TLC es van traslladar després a la columna. A la pràctica es va obtenir una sola fracció que es va analitzar per  $^1\text{H}$  RMN obtenint un espectre de difícil interpretació.

Un complex dinuclear de les característiques del nostre producte hauria de presentar senyals a la zona aromàtica inequívocs, que verifiquessin la presència en dissolució del nostre producte. No obstant, no es va poder fer una assignació completa dels senyals. Es creu que els carbonis no aromàtics de L1a poden esdevenir com un punt de elevada reactivitat on podria produir-se algun tipus de reacció secundària que impedisís l'obtenció del producte desitjat.

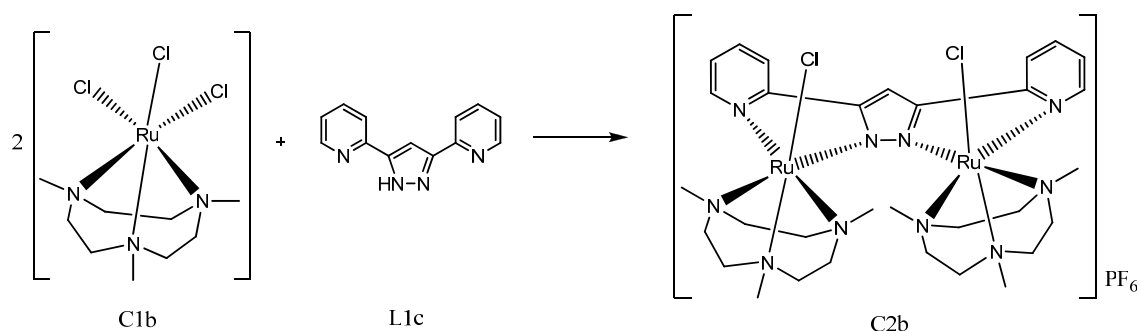
#### Espectroscòpia $^1\text{H}$ RMN de $[\text{RuCl}_2(\text{bpp})(\text{TPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (C2a)

A l'espectre es veu com a la zona aromàtica hi un solapament de senyals que fa impossible la predicció de l'espècie. És evident la mescla de productes. A la zona alifàtica hi trobem senyals que corresponen a dissolvents utilitzats al *work-up* de la reacció.



#### 4.2.2 Síntesi de $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (**C2b**)

Per a la síntesi d'aquest complex es va seguir la mateixa estratègia que en el cas de C2a: una estequiometria 2:1 a favor del complex precursor per assolir el complex dinuclear (**Esquema 4.2.2.1**).



**Esquema 4.2.2.1 (Esquema sintètic per a l'obtenció de C2b)**

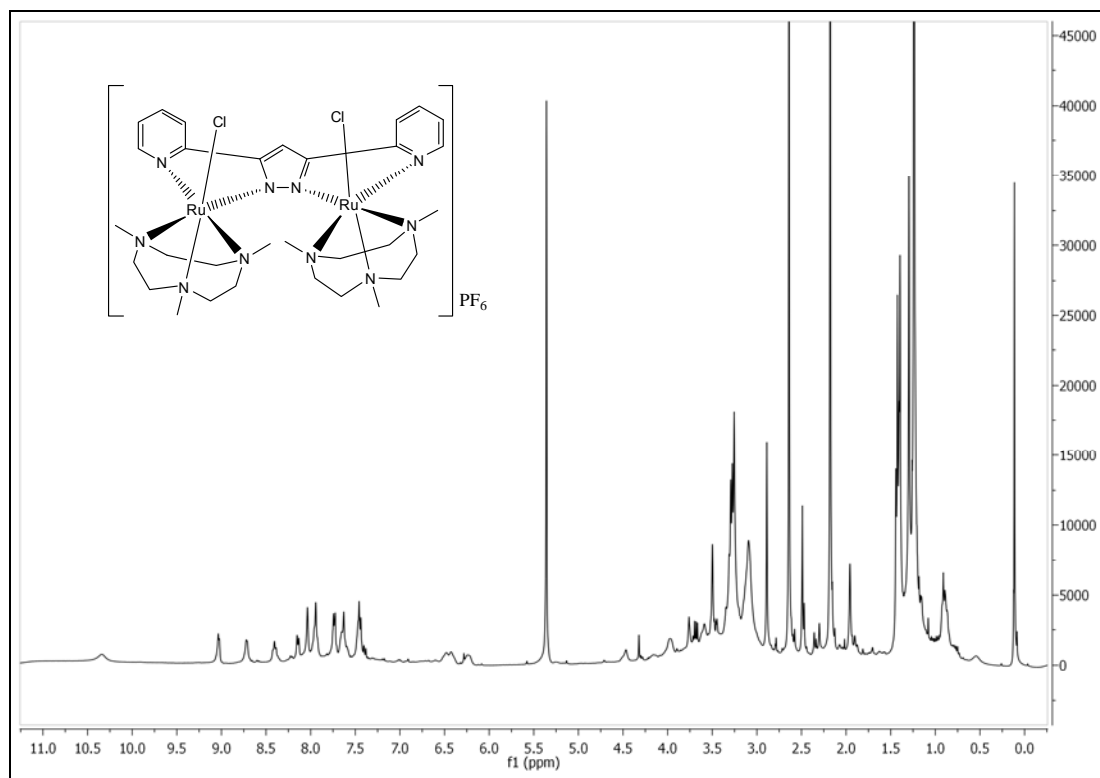
Els problemes en la reactivitat d'aquestes productes són molt similars als que sorgien per a la síntesi de C2a. La reacció evoluciona de la manera prevista fins a l'addició de la dissolució aquosa saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , moment en el qual precipita el que teòricament ha de ser el nostre producte de reacció.

Aquest sòlid presenta però, una solubilitat molt variada en diferents dissolvents, cosa que indica presència de subproductes. L'espectre de  $^1\text{H}$  RMN així ho va confirmar.

Un posterior assaig per TLC va mostrar que el sòlid contenia fins a 4 productes diferents, amb  $R_f$ 's molt similars. La separació en columna no va ser eficient en cap cas.

#### Espectroscòpia $^1\text{H}$ RMN de $[\text{RuCl}_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (C2b)

De la mateixa manera que en el cas anterior s'observen una gran varietat de senyals en aquest cas a la zona alifàtica que fan pensar en una mescla de productes. L'assignació dels senyals no va ser possible.



### 4.3 Síntesi del complex mononuclear

#### 4.3.1 Breu introducció al complex $[RuCl(bpy)(Me_2TABHD)]PF_6$ (C3c)

Recentment s'ha publicat un article<sup>36</sup> que demostra l'eficàcia de complexos mononuclears de ruteni amb TON (Turn Over Number) elevats pel que fa a la catàlisi d'oxidació de l'H<sub>2</sub>O.

Des d'aquesta nova perspectiva es va pensar en sintetitzar un complex mononuclear de ruteni que no fos a la bibliografia. La idea era obtenir un complex polipiridílic, que contingués una posició làbil on s'hi pugui inserir un grup aquo, espècie catalíticament activa.

Per aquest complex es va pensar en coordinar un lligand bidentat més un lligand tridentat meridional. Per el lligand tridentat s'ha proposat una estructura en forma de macrocicle (**fig. 4.3.1.1**), un derivat del 2,6-bis(dimetilaminometil)piridina. La diferència es troba en un dels radicals de l'amina terciària que, en lloc de contenir un metil, conté una cadena alifàtica de 6 àtoms de carboni que enllacen amb la altra amina terciària, tancant així el cicle.

<sup>36</sup> Tseng, H.; Zong, R.; Muckerman, J. T.; Thummel, R. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11763



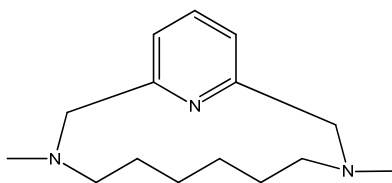


Fig. 4.3.1.1 (L2)

Aquest lligand rep el nom de 3,10- dimetil- 3,10,16- triazabiciclo[10.3.1] hexadeca-1(16),12,14- triè, Me<sub>2</sub>TABHD (L2).

Pel lligand bidentat, i per a una primera caracterització del sistema, es va pensar en un lligand molt conegut en complexos de Ru pel seu gran efecte quelant, com és la 2-2' bipyridina (**fig. 4.3.1.2**), bpy d'ara endavant.

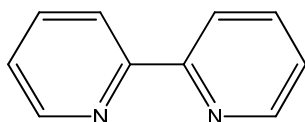
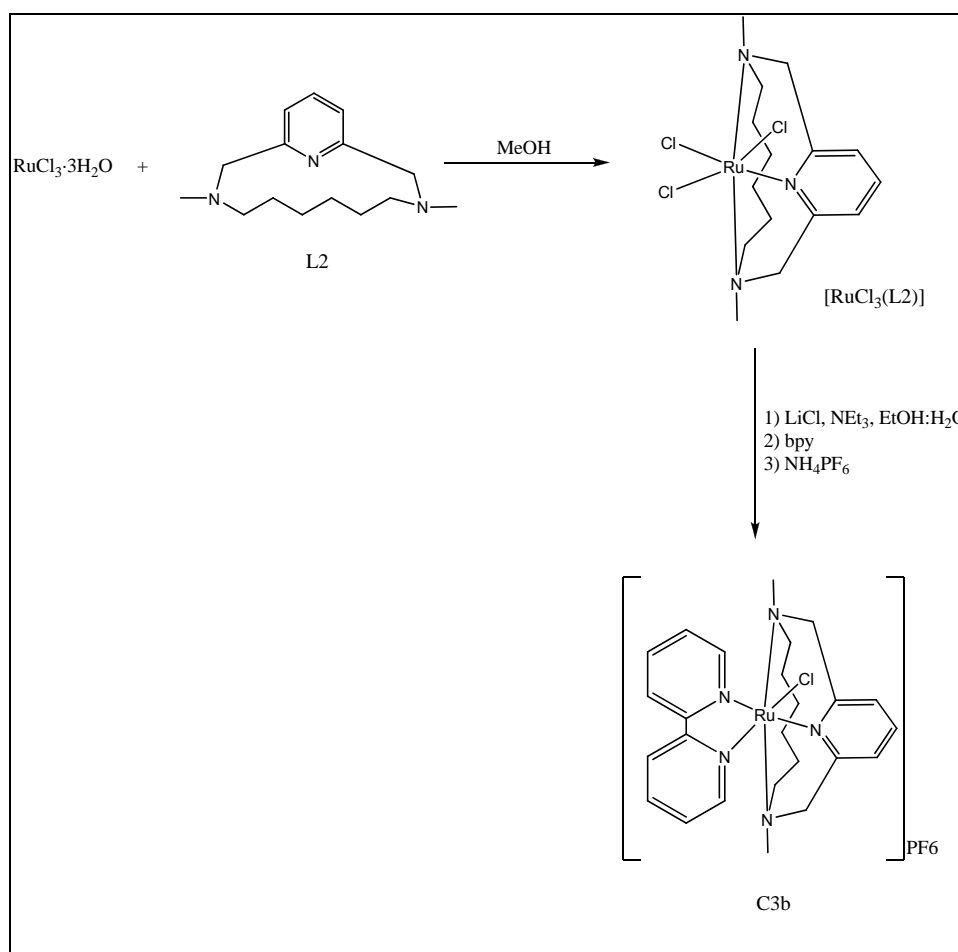


Fig. 4.3.1.2 (2-2' bipyridina)

#### 4.3.2 Síntesi de [RuCl(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)]PF<sub>6</sub> (C3c) a partir de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

La primera estratègia sintètica proposada per a la complexació amb Ru es basa en les rutes emprades en anteriors complexos del grup. Una manera típica de començar és utilitzar RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O com a reactiu de partida. Aquest es fa reaccionar en MeOH en presència del lligand tridentat per acabar obtenint l'espècie [RuCl<sub>3</sub>(L2)] que precipita al medi de reacció. Posteriorment l'addició del lligand bidentat en les condicions adequades hauria de dur a l'obtenció de l'espècie desitjada (**Esquema 4.3.2.1**).



Esquema 4.3.2.1

(Esquema sintètic per a l'obtenció de C3c a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

No obstant, sempre que es va provar la reacció no es va aconseguir coordinar L2 amb el complex de partida i mai es va obtenir cap precipitat sòlid al medi de reacció.

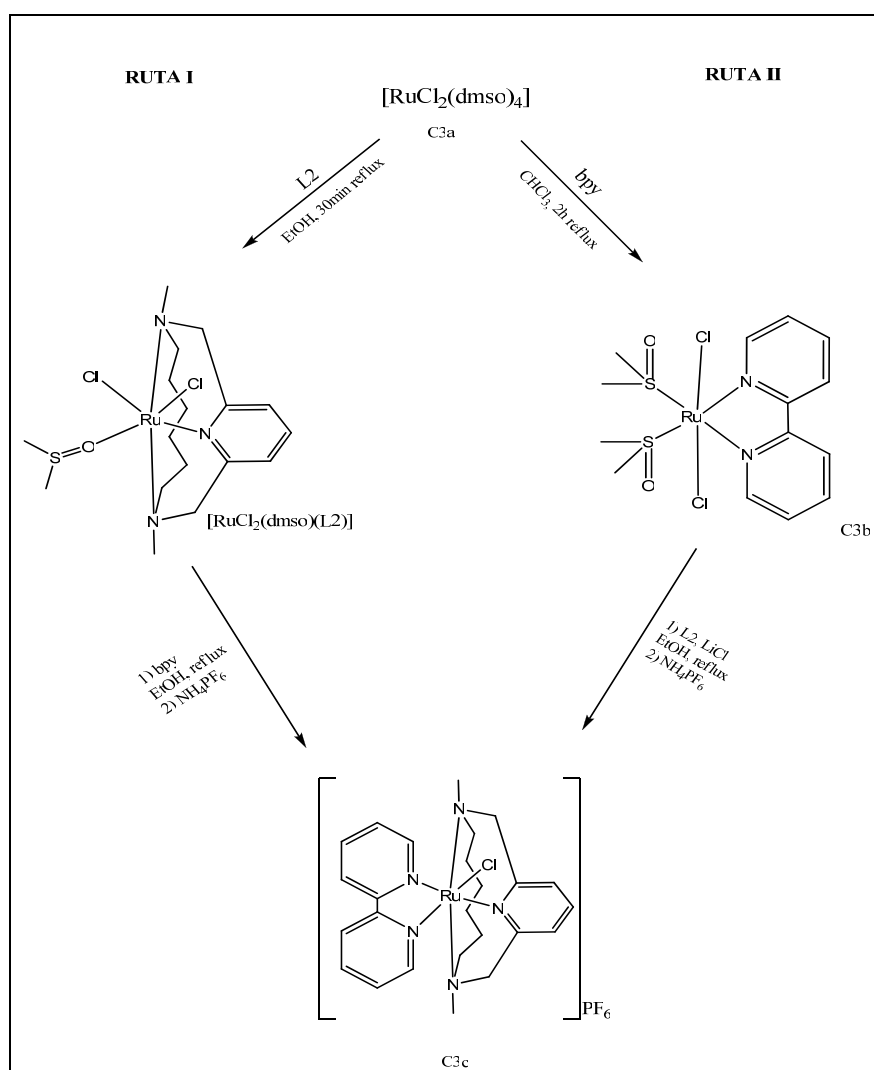
Es va provar de fer la mateixa reacció sense intentar aïllar l'intermedi  $[\text{RuCl}_3(\text{L}2)]$ . Per això es portar el medi de reacció a sequedat mitjançant evaporació, i el residu es va fer reaccionar en les condicions adequades per obtenir el complex desitjat.

El sòlid obtingut al final de la reacció es va analitzar després per  $^1\text{H}$  RMN. L'espectre però, només mostrava senyals de bpy a la zona aromàtica, com si l'addició de bpy hagués desplaçat al lligand L2, obtenint-se així l'espècie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ .

### 4.3.3 Síntesi de $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{TABHD})]\text{PF}_6$ (C3c) a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (C3a)

L'alternativa que es va considerar per intentar complexar L1 va ser utilitzar un complex de partida que fos de Ru(II). El motiu per utilitzar Ru(II) és bàsicament el fet de poder estalviar-nos el pas de reducció de Ru(III) a Ru(II) en presència de  $\text{NEt}_3$ , controlant més el medi de reacció.

Es va utilitzar el  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , que ja havia funcionat en la síntesi d'altres complexos del grup. Es proposen dues rutes (**Esquema 4.3.3.1**) per a la obtenció de C3c. La primera passa a través del complex intermedi  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{L2})]$ , mentre que la segona passa a través del compost intermedi C3b.



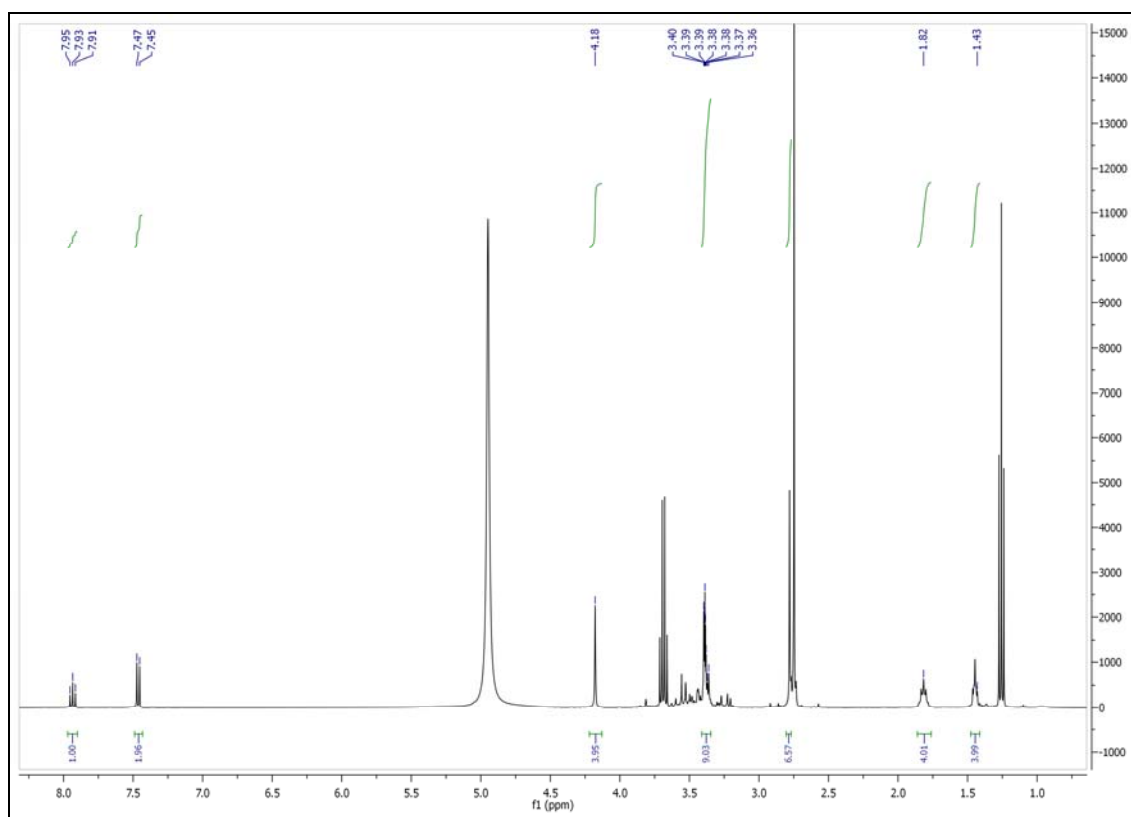
**Esquema 4.3.3.1**

(Esquema sintètic de la Ruta I i de la Ruta II)

## Ruta I

El complex intermedi  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{L2})]$  s'obté utilitzant com a dissolvent EtOH, tal i com s'utilitza en la bibliografia per a complexos similars<sup>37</sup>.

Es va aïllar i analitzar per  $^1\text{H}$  RMN el cru de reacció. L'espectre (II·lustració 4.3.3.1) és compatible amb l'existència del compost.

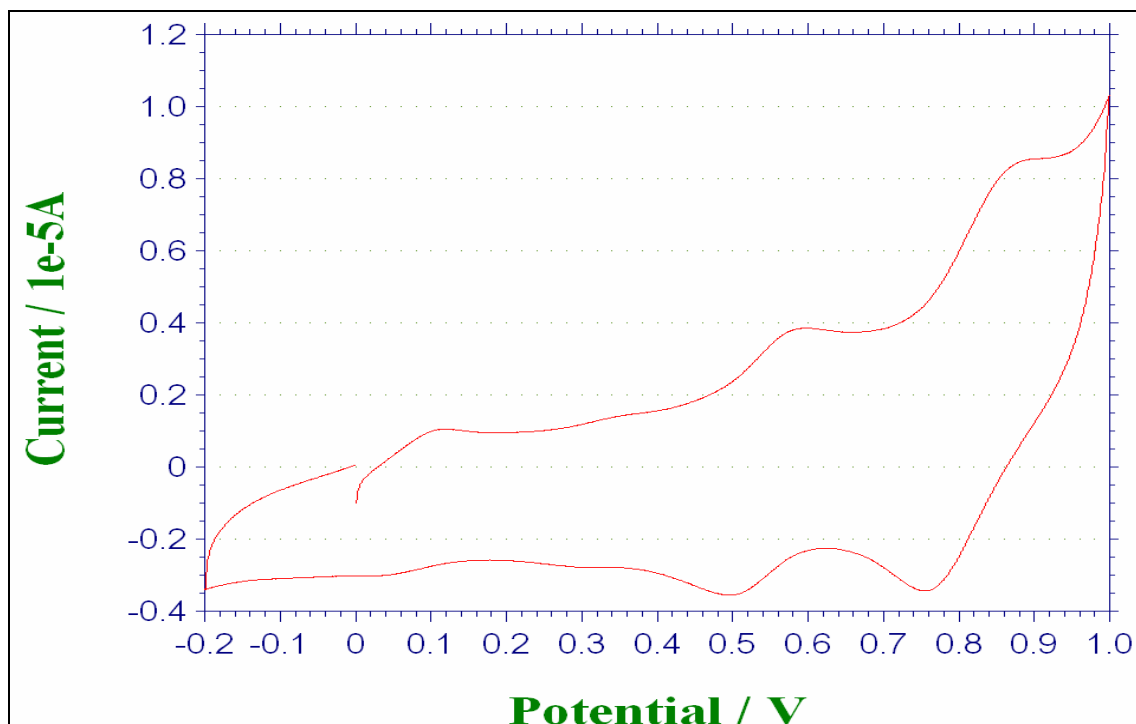


II·lustració 4.3.3.1 (Espectre d' $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{L2})]$ )

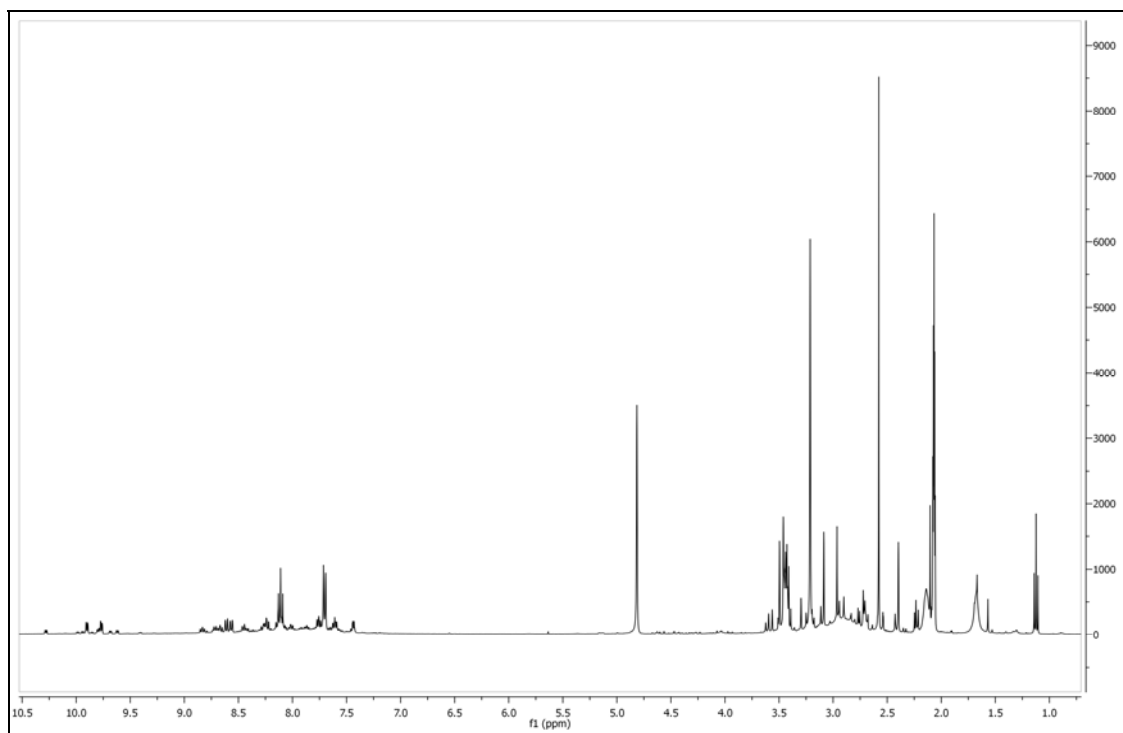
Es va continuar amb la següent etapa mentre se seguia l'evolució de la reacció prenent al·lquotes a cada hora i estudiant la CV i l' $^1\text{H}$  RMN del cru de reacció. Després de 4 hores de reflux no es van observar canvis significatius i per tant es va deixar reaccionar tota la nit, un total de 14 hores.

<sup>37</sup> Welch, T.W.; Ciftan, S. A.; White, P. S.; Thorp, H.H. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4812.

El sòlid obtingut s'analitzà per CV (II-lustració 4.3.3.2) i  $^1\text{H}$  RMN (II-lustració 4.3.3.3). Ambdues tècniques van mostrar una mescla de productes, en la qual el nostre complex s'hi trobava de manera minoritària.



II-lustració 4.3.3.2 (CV del sòlid obtingut per la ruta I)



II-lustració 4.3.3.3 (Espectre d' $^1\text{H}$  RMN del sòlid obtingut per la ruta I)

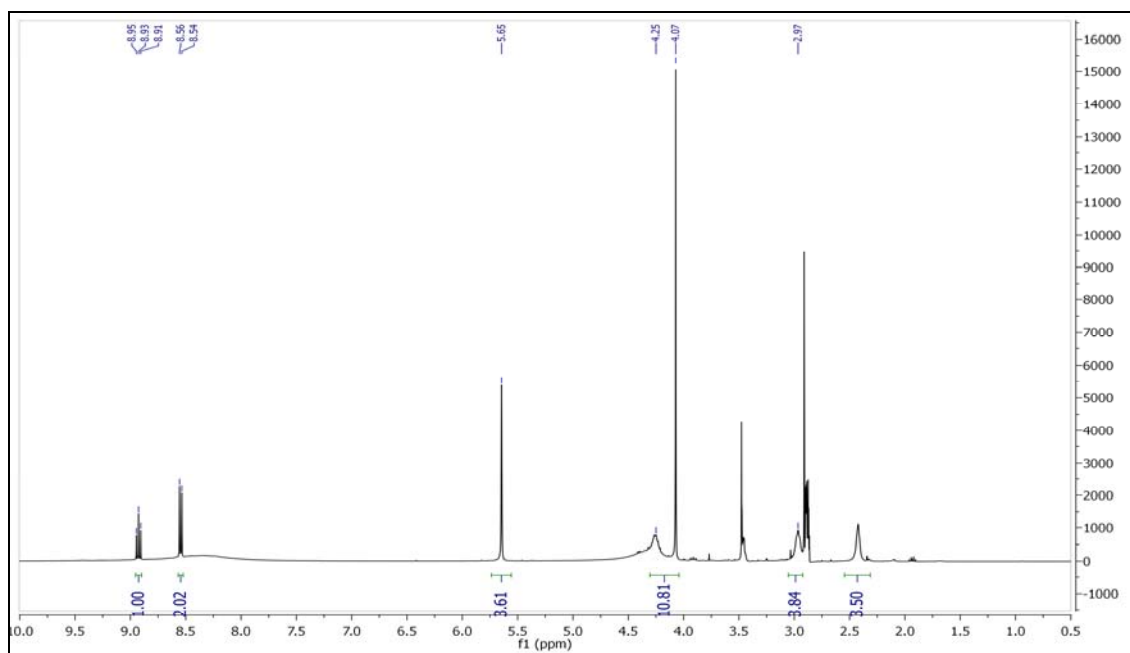
Es van assajar diferents TLC per tal de separar el producte desitjat, però en cap cas es van obtenir unes condicions que permetessin realitzar la columna amb garanties.

Per tant, es va decidir utilitzar una ruta sintètica diferent en la qual en primer lloc s'addiciona la bpy i posteriorment el lligand L2.

## Ruta II

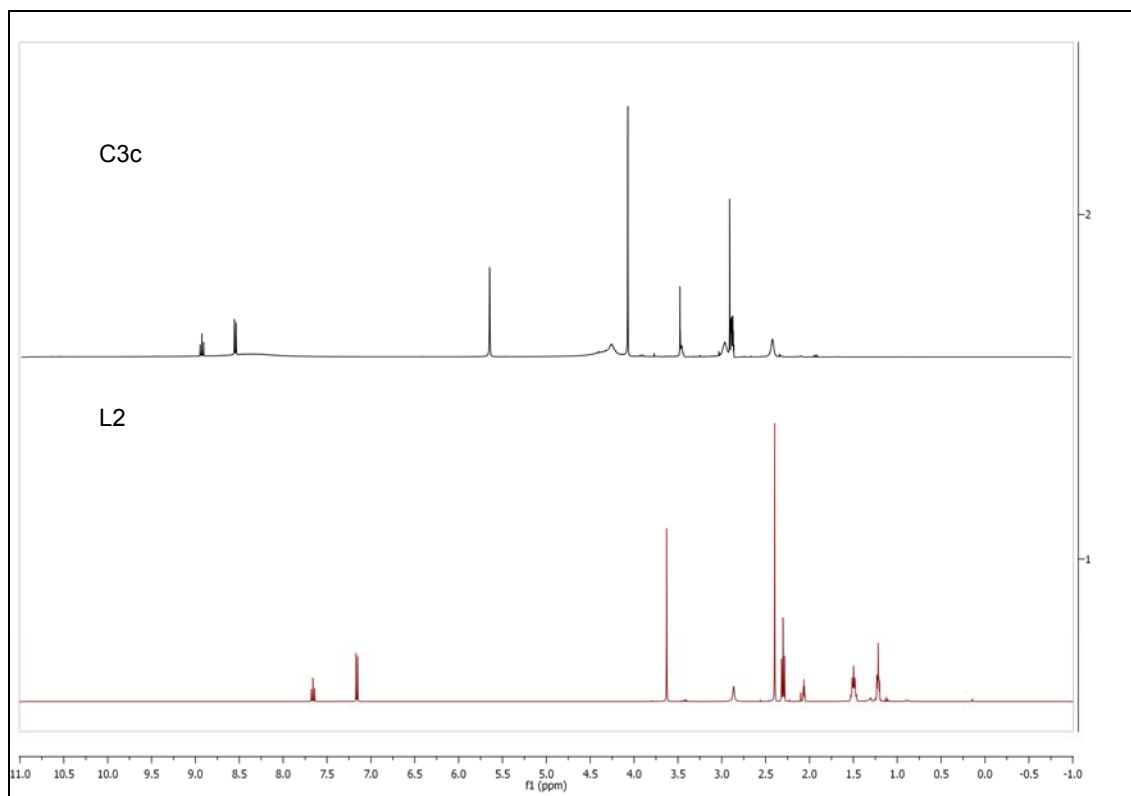
En la primera etapa de la reacció s'obté el precursor C3b. La seva síntesi s'efectua en un dissolvent apròtic i no coordinant com és el  $\text{CHCl}_3$ . Posteriorment, després del reflux, es redueix tot el volum a sequedat fins a obtenir un residu vermellós que s'extreu amb un volum considerable d'acetona. De nou es concentra la mescla, aquest cop fins a un volum d'uns 10 mL i es filtren les impureses sòlides. El filtrat es recupera i s'hi addiciona, en agitació constant, un volum d'èter dietílic suficient com perquè precipiti el nostre complex. La caracterització es va efectuar per  $^1\text{H}$  RMN.

Caracteritzat el complex precursor, es va avançar a la següent etapa de reacció. Es va seguir la seva evolució prenent alíquotes a cada hora i analitzant el cru de reacció per CV i  $^1\text{H}$  RMN. Després de la primera hora de reacció ja es van veure canvis significatius. L'espectre (II-lustració 4.3.3.4) presenta una clara evidència de la presència de  $\text{Me}_2\text{TABHD}$  coordinat amb el metall.



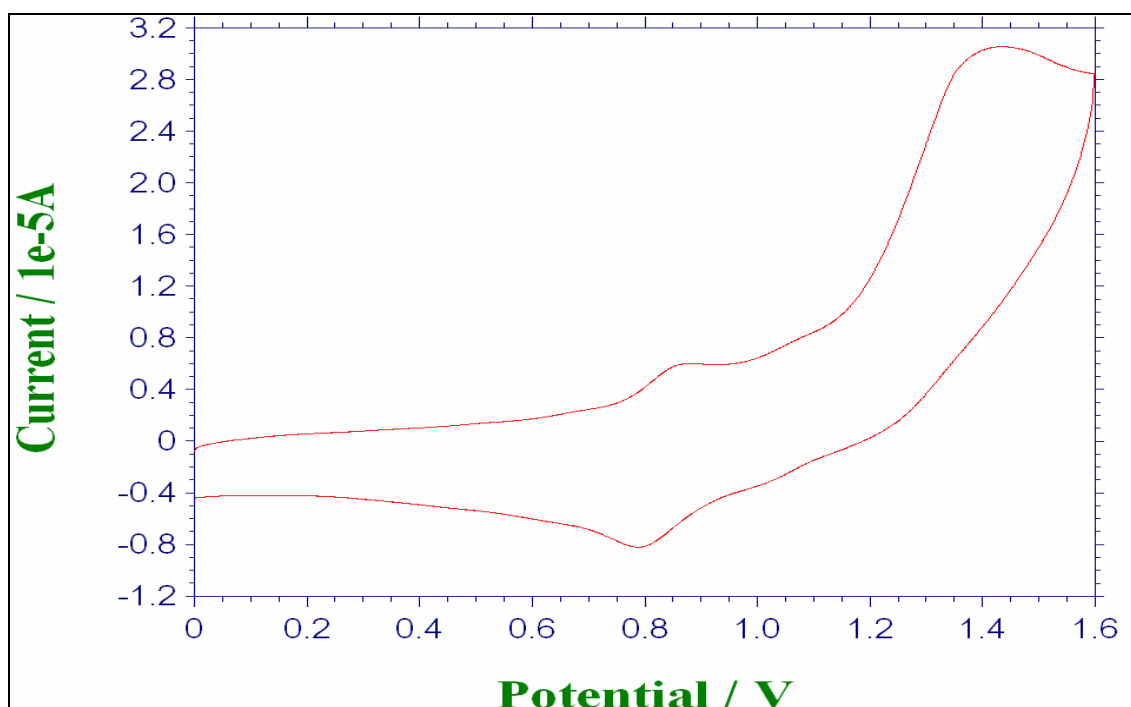
II-lustració 4.3.3.4 (Espectre d'  $^1\text{H}$  RMN del sòlid obtingut per la Ruta II)

Si es fa una comparativa dels espectres del complex obtingut (C3c) i el del lligand lliure (L2), s'observa una variació del desplaçament químic dels senyals que posa de manifest la coordinació amb el metall (**II·lustració 4.3.3.6**).



**II·lustració 4.3.3.6 (Comparativa dels espectres d'<sup>1</sup>H RMN de C3c -obtingut per la Ruta II- i L2)**

D'altra banda, la CV mostra una ona d'oxidació a un potencial al voltant de 0.8V que quadraria amb un complex com el nostre (**II·lustració 4.3.3.7**).

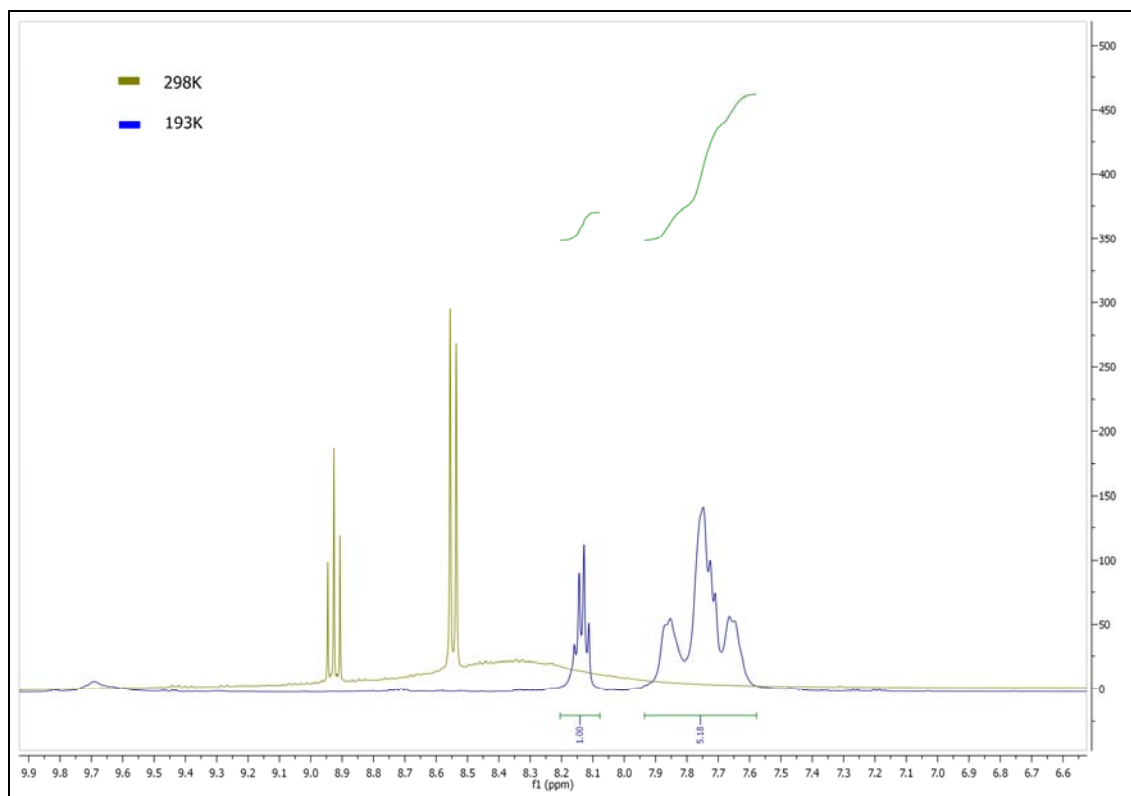


Il·lustració 4.3.3.7 (CV del sòlid obtingut per la ruta II)

Després d'examinar aquests resultats el més destacable ho trobem en l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN. Com es pot observar, la absència de senyals de bpy fa pensar que només tenim L2 coordinat amb el metall. Però, com es pot explicar l'absència de senyals de bpy? Tal i com s'observa, a la zona aromàtica s'hi pot intuir una senyal poc definida que ens va fer pensar en la existència d'un sistema fluxional.

Per a corroborar la hipòtesi es va realitzar un experiment d' $^1\text{H}$  RMN a baixes temperatures amb el complex C3c (Il·lustració 4.3.3.8). Això hauria de portar-nos una disminució del equilibri fluxional que permetria veure els senyals de la bpy.





**Il·lustració 4.3.3.8 (Comparativa de la zona aromàtica dels espectres d'<sup>1</sup>H RMN de C3c a 298 i 193K)**

Com s'observa a la zona aromàtica hi han canvis significatius. No només la multiplicitat dels senyals i el desplaçament químic ha canviat, sinó que, i esdevé el més important, la integració relativa ha variat significativament.

Es passa d'una integració 1:2 (a 298K) a una integració 1:5 (a 193K). És per tant lògic pensar que aquests tres protons de més provindrien de la bpy.

En qualsevol cas, tot indica que la disminució de la temperatura no ha estat suficient per fer una assignació completa dels senyals, de manera que a 193K l'equilibri fluxional encara és prou ràpid com perquè les senyals de bpy no es contemplin en la seva totalitat.

Tenint en compte aquests resultats i el model estructural del nostre complex es pot suggerir una hipòtesi per explicar l'absència de senyals de bpy: tal i com es veu a la **Fig. 4.3.3.1** la disposició espacial de la cadena alifàtica en vers l'àtom de Cl permet un moviment a través del qual els dos lligands es mouen de manera simultània i a gran velocitat l'un per damunt de l'altre. Aquest equilibri afectaria de retruc a la bpy, situada just darrera, implicant la visualització completa a l'espectre.

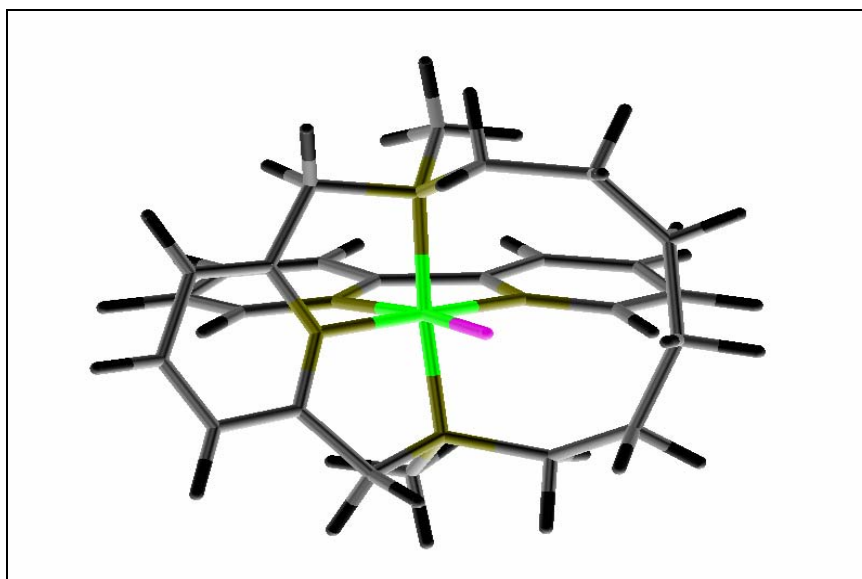


Fig. 4.3.3.1 (Model estructural del complex C3c)

Examinats els resultats obtinguts per les dues rutes, es va considerar que tenia més possibilitats d'èxit, de cara a l'obtenció i caracterització final del complex C3c, la Ruta II. Per aquesta decisió es valora que el control de la evolució de la Ruta I ha estat seguida durant un temps prou ampli sense obtenir-se'n resultats destacables. En canvi, la Ruta II oferia millors perspectives si s'aconseguia aturar o disminuir el previsible equilibri fluxional que patia el sistema.

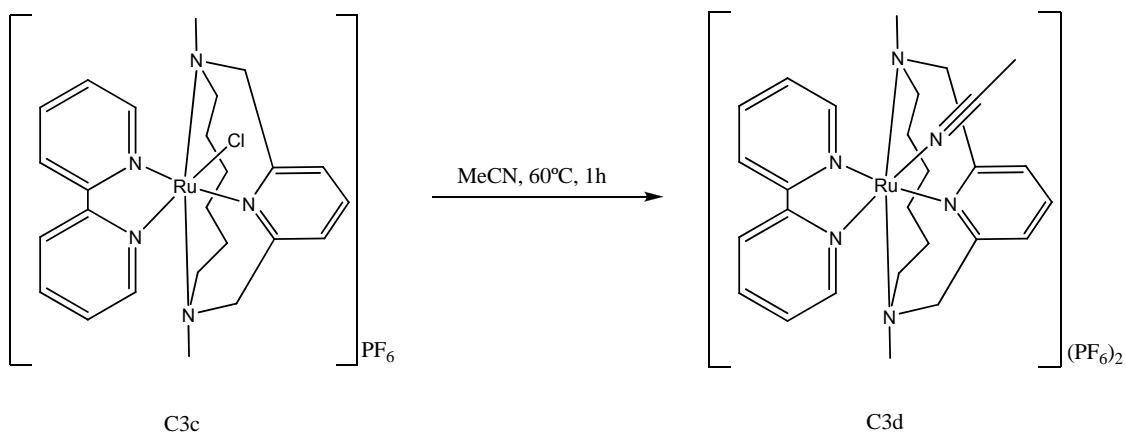
Així doncs es va procedir l'estudi en aquesta direcció.

#### 4.3.4 Síntesi de $[\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{TABHD})](\text{PF}_6)_2$ (C3d) a partir de C3c obtingut per la Ruta II

Per evitar el sistema fluxional i poder obtenir una caracterització per  $^1\text{H}$  RMN es va pensar en fer una substitució de l'àtom làbil, l'àtom de Cl, per un grup més voluminós. L'objectiu és impedir el moviment total de la cadena alifàtica del lligand tridentat, permetent així que la bpy quedi exempta d'aquest sistema i esperant que es puguin veure les senyals corresponents.

Els primers assajos per a la substitució del Cl per un grup més voluminós es van fer en presència MeCN per intentar obtenir el complex

[Ru(MeCN)(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (C3d) en unes condicions suaus (**Esquema 4.3.4.1**).



**Esquema 4.3.4.1 (Esquema sintètic per l'obtenció de C3d a partir de C3c)**

No obstant, després d'aquest temps no es van observar canvis en l'espectre de manera que la substitució no s'hauria produït.

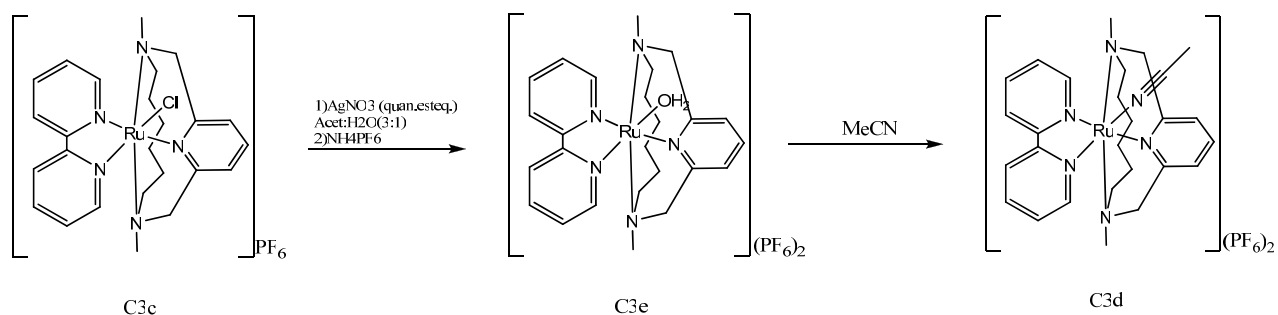
Es van assajar les mateixes condicions però incrementant el temps de reacció fins a 4 hores i tampoc es van observar canvis. Es va concloure que la labilitat de l'àtom de Cl en aquest sistema no tenia res a veure amb precedents sintètics de compostos similars utilitzats en el nostre grup.

#### 4.3.5 Síntesi de [Ru(MeCN)(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (C3d) a partir de [Ru(OH<sub>2</sub>)(bpy)(Me<sub>2</sub>TABHD)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (C3e)

Per tal de superar aquest nou problema es proposa una alternativa que sorgeix fent una cerca en la bibliografia del nostre grup de recerca<sup>38</sup>.

El mètode proposa un fàcil procés sintètic a través del qual s'assoleix la descoordinació del Cl gràcies a la presència d'una sal de Ag (**Esquema 4.3.5.1**):

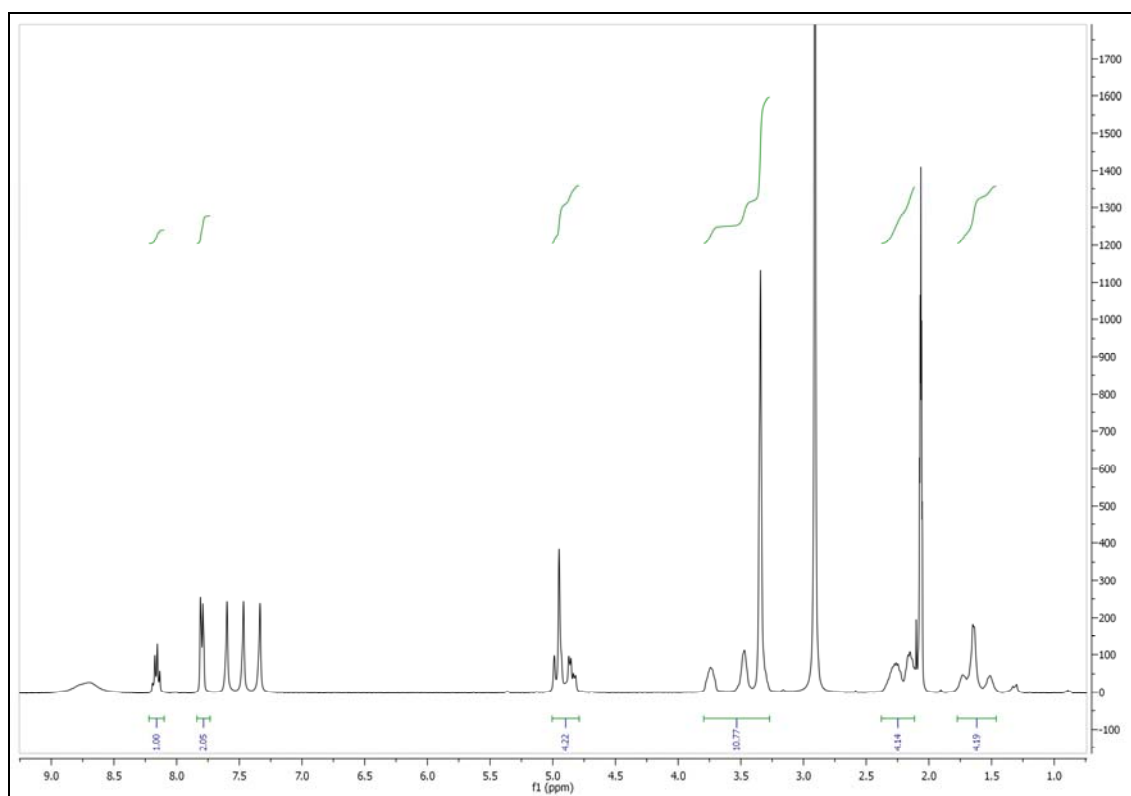
<sup>38</sup> Sens C.; Rodríguez M.; Romero I.; Llobet A. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8385.



**Esquema 4.3.5.1 (Esquema sintètic per a l'obtenció de C3d a través de C3e)**

L'addició de la sal de plata, en una quantitat estequiomètrica, permet la formació de AgCl, sal que precipita de manera immediata en el medi de reacció i proporciona una vacant de coordinació en el complex que és ocupada per un grup aquo. En principi el grup aquo té una labilitat molt elevada per un centre metàl·lic de Ru(II), ja que l'oxigen sempre té més afinitat pel Ru(III).

Per estudiar si s'obté o no el complex C3e es van realitzar CV i  $^1\text{H}$  RMN del cru de reacció.

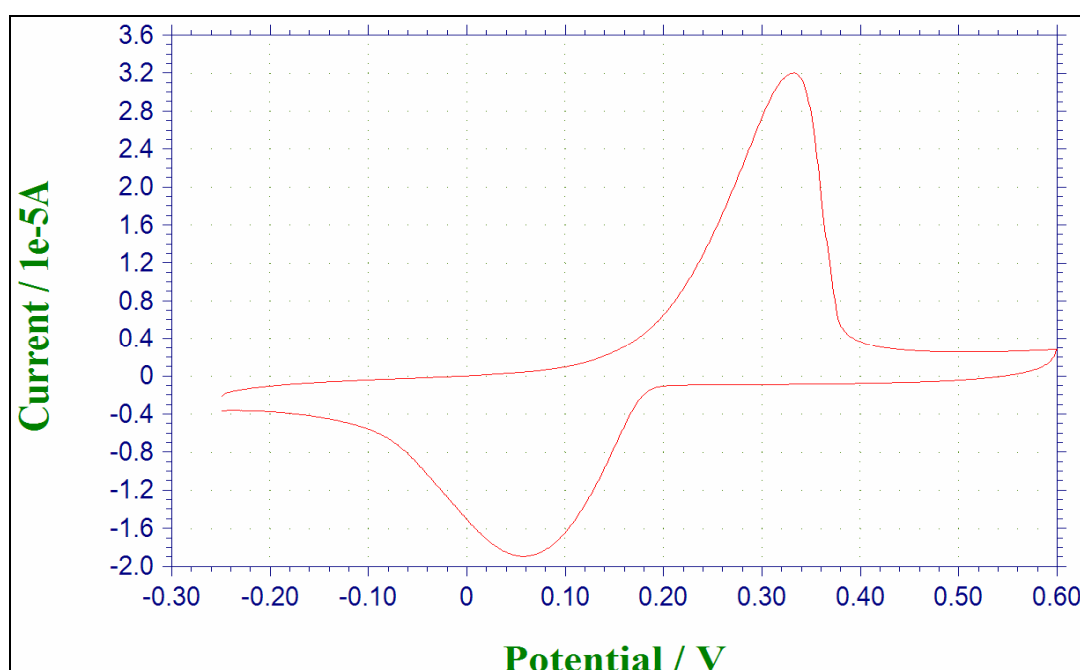


**Il·lustració 4.3.5.1 (Espectre d' $^1\text{H}$  RMN de C3e)**

L'espectre de ressonància (**II·lustració 4.3.5.1**) mostra una impuresa important a la zona aromàtica que no es va poder assignar a cap subproducte. No obstant si que és veien i es podien assignar les senyals de L2, tot i que en comparació amb l'espectre de C3c els senyals alifàtics apareixen ara desdoblats. Aquest fet és difícil d'explicar, però no es descarta la possibilitat d'algun tipus d'interacció entre els hidrògens de la cadena alifàtica i el grup aquo.

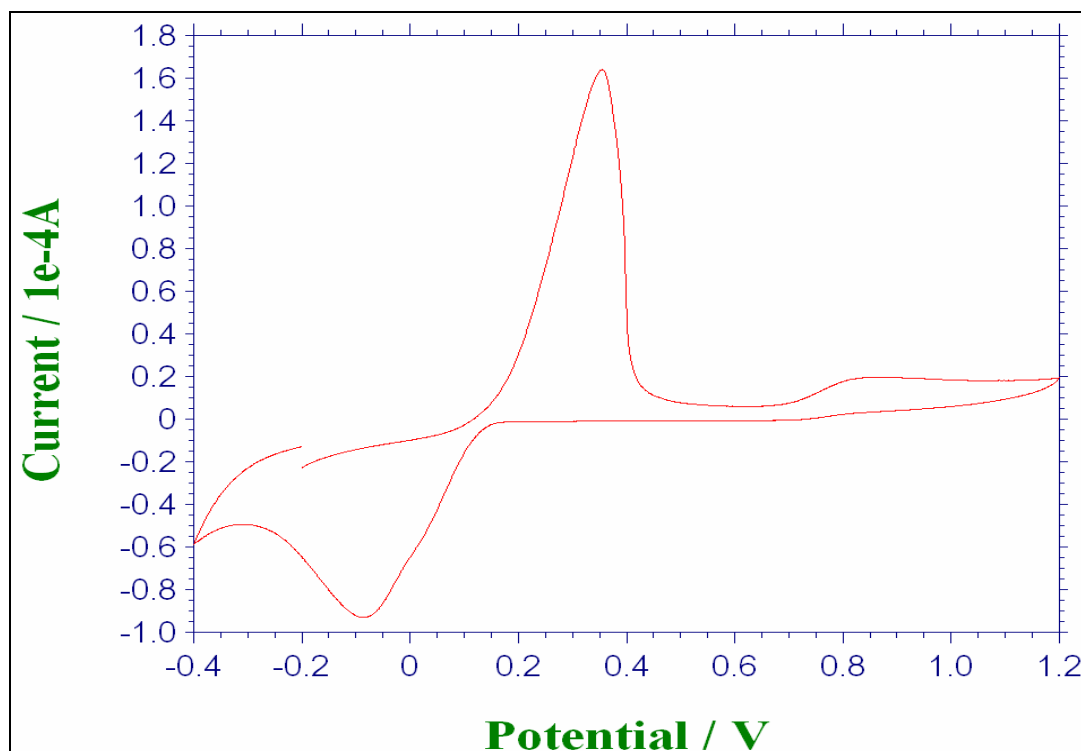
La CV (**II·lustració 4.3.5.2**) també presenta una particularitat important i es que no es troba la típica ona d'oxidació/reducció que es caldria esperar: per un electró l'increment de potencial hauria de variar 59mV, segons l'equació de Nerst. En el nostre cas, l'ona de reducció esta molt desplaçada i l'increment de potencial supera el que la teoria prediu.

Això suposa un altre fet difícil d'explicar. Una possibilitat que es considera és que els elèctrodes absorbeixin material de manera que la cinètica del procés quedi afectada.



II·lustració 4.3.5.2 (CV del complex C3e)

L'estudi va prosseguir donant per fet que tenim l'espècie C3e. El següent pas de síntesi és la seva substitució del grup làbil per un MeCN. La reacció es va dur a terme en presència de MeCN. No obstant no es van observar canvis ni en la CV (**II·lustració 4.3.5.4**) ni en l' $^1\text{H}$  RMN.

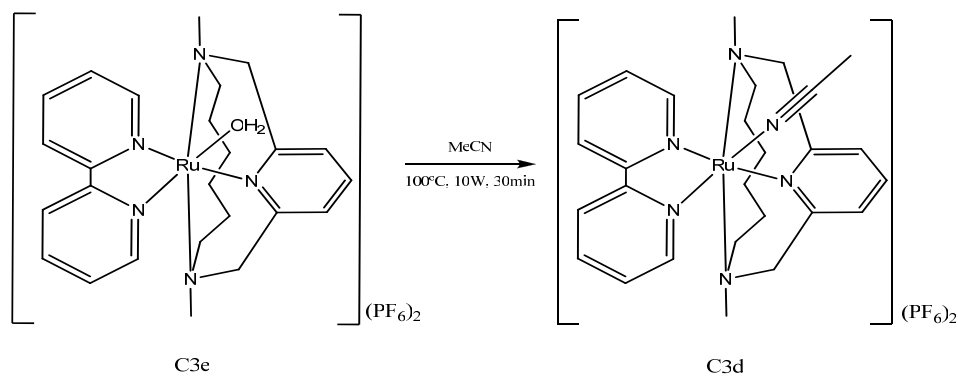


Il·lustració 4.3.5.4 (CV del complex C3d)

Es difícil entendre la poca labilitat, ja no només del àtom de Cl, sinó sobretot del grup aquo en el nostre complex. D'alguna manera es podria pensar que la posició làbil del complex estudiat es troba envoltada en una espècie de cavitat en la qual s'hi troba molt còmoda i aquest fet provoca que la seva reactivitat no tingui res a veure amb el que es podria esperar si es compara amb complexos similars que s'han estudiat al nostre grup.

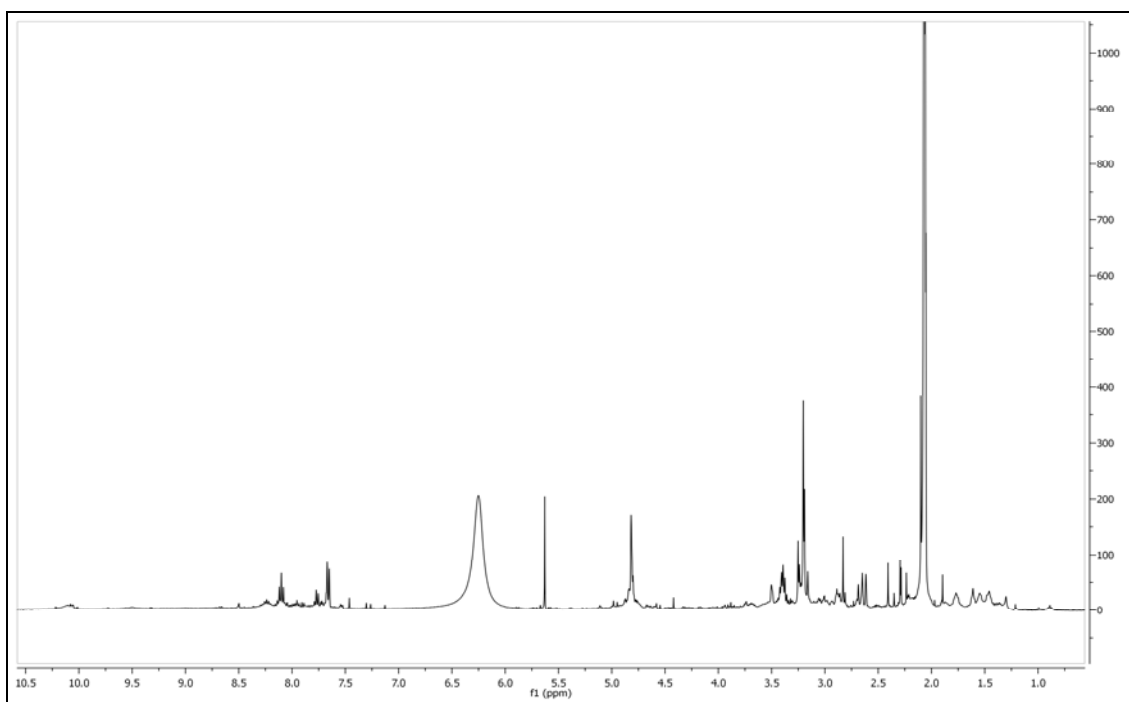
4.3.6 Síntesi de  $[\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{TABHD})](\text{PF}_6)_2$  (C3d) a partir de  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{TABHD})](\text{PF}_6)_2$  (C3e) en condicions de microones.

Un últim assaig per a la substitució de l'àtom de Cl per un grup MeCN es va provar en un reflux sota condicions de microones (**Esquema 4.3.6.1**).



**Esquema 4.3.5.2 (Esquema sintètic per a l'obtenció de C3d a partir de C3e en condicions de microones)**

Es va analitzar el cru de reacció per  $^1\text{H}$  RMN obtenint el següent espectre (Il·lustració 4.3.6.1).



**Il·lustració 4.3.6.1 (Espectre d' $^1\text{H}$  RMN de C3d obtingut en condicions de microones)**

Aquest ens mostra l'existència de més d'un producte de reacció, on no es descarta l'existència del complex C3d, tot i que no ha estat possible fer una assignació completa dels senyals.

Un posterior recristal·lització no va produir cap producte pur, i es que cal destacar que la reacció sota condicions de microones es va realitzar amb una quantitat de 10 mg de mostra.

En aquest punt els estudis experimentals es van aturar per falta de temps, de manera que amb la tècnica de microones és un estudi en el que encara s'hi pot continuar treballant.

#### **4.4 Determinació estructural**

Un dels objectius latents al llarg de tot els estudis dels diferents complexos ha estat l'obtenció de material cristal·lí per a la determinació estructural.

Tots ells (C2a, C2b i C3c) es van intentar obtenir per difusió de mesclades de dissolvents, com ara MeOH/Hexà, MeOH/Èter i MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

L'únic complex que va oferir cristalls mesurables va ser el C3c. Aquests cristalls però, van revelar únicament l'existència de Me<sub>2</sub>TABHD, doblement protonat sobre les amines terciàries i amb dos PF<sub>6</sub><sup>-</sup> com a contraions. L'estructura cristal·lina ajustada no ha estat resolta encara ja que els cristalls s'han analitzat recentment.

Davant d'aquesta situació es contempla una nova perspectiva que expliqui què està passant. Aquesta consistiria en una possible protonació del lligand L2 en el medi de reacció, ja sigui per efecte de l'aigua que pugui contenir el dissolvent emprat, o bé per efecte de l'addició de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, on el catió amoni podria ser una font de protons per al nostre lligand. Aquest fet provocaria que el lligand L2 es tornés inactiu, de manera que el sòlid C3c estaria contaminat del lligand lliure i algun producte de ruteni minoritari.

Per tal d'evitar problemes en aquest sentit caldria estudiar en un futur, l'evolució de la reacció de formació de C3c a través de la Ruta II utilitzant diferents dissolvents prèviament assecats. Una altra variable seria utilitzar una sal diferent per fer precipitar el complex.

Aquests experiments, però, han quedat fora d'aquesta memòria per falta de temps i resten com a un estudi en el qual encara s'hi pot continuar treballant.





## **5. Conclusions**

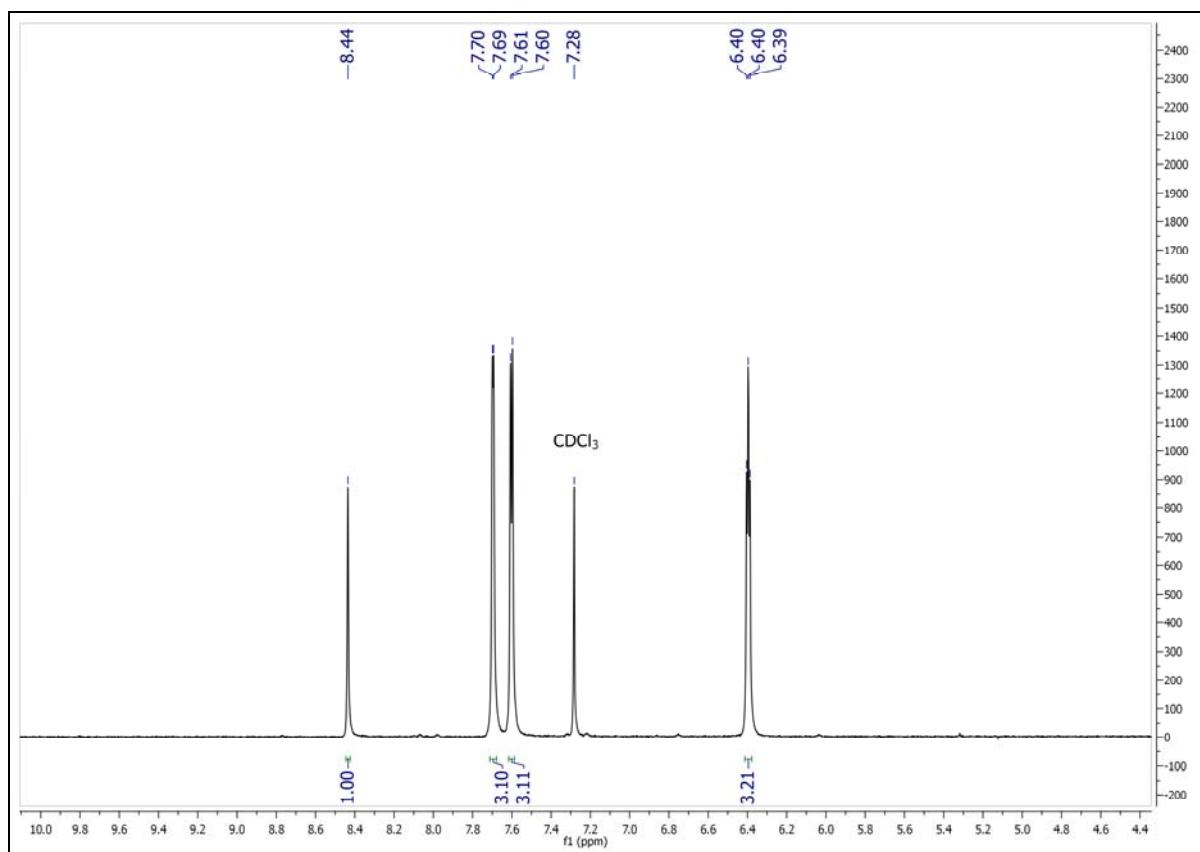
- S'han pogut preparar i caracteritzar els lligands tridentats facials TPM i Me<sub>3</sub>TACN.
- S'han pogut preparar i caracteritzar els complexos mononuclears [RuCl<sub>3</sub>(TPM)] i [RuCl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)].
- No s'han pogut aïllar els complexos de Ru amb el lligand dinucleant Hbpp i els lligands tridentats facials assajats.
- S'ha pogut sintetitzar i caracteritzar un nou lligand tridentat meridional, absent a la literatura, el Me<sub>2</sub>TABHD. No obstant, no s'ha pogut aïllar el complex mononuclear corresponent.
- Degut a la falta de resultats no s'han pogut realitzar les proves de catàlisi en la reacció d'oxidació de l'aigua.

## ANNEX

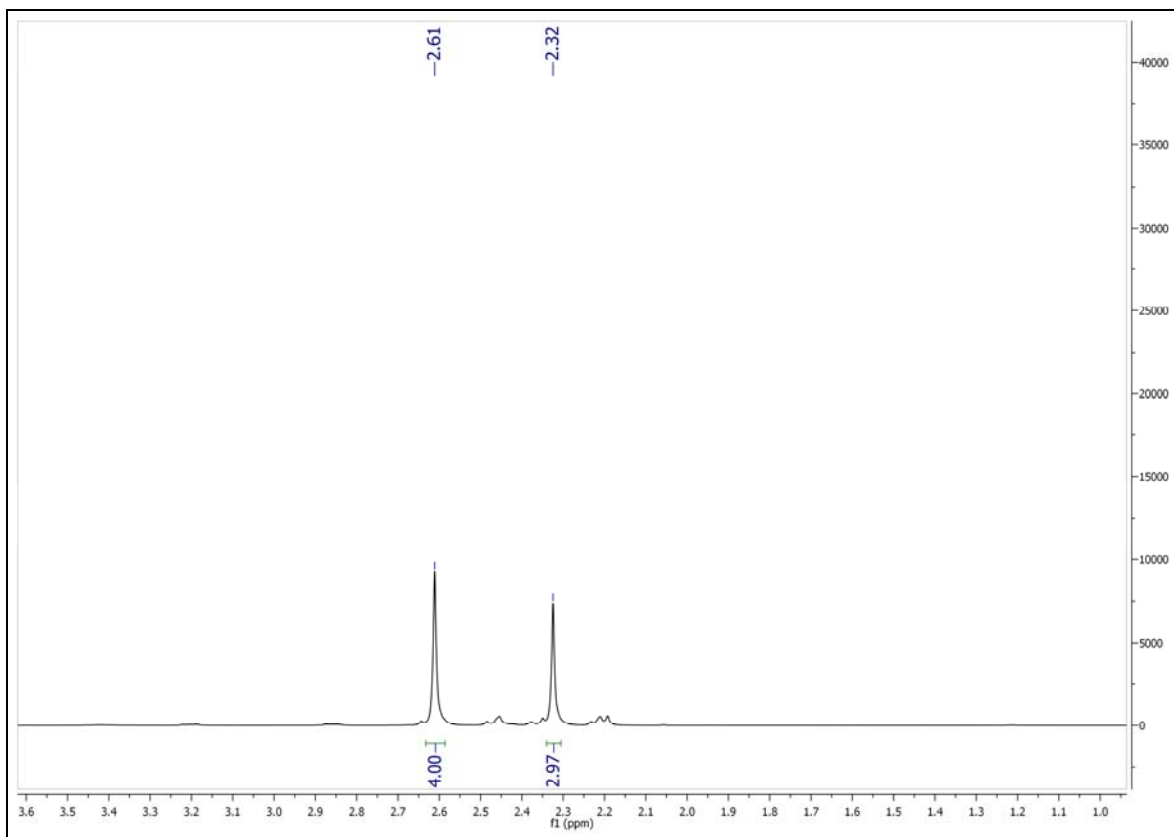
Tots els espectres dels lligands han estat enregistrats en utilitzant TMS com a referència interna. Els espectres enregistrats es van realitzar amb aparells Bruker de 250 MHz, 360 MHz i/o 400 MHz pertanyents al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la UAB i a l'Unitat de Ressonància Magnètica del Institut Català d'Investigació Química.

L'espectrometria de masses (ESI-MS) ha estat realitzada al Servei d'Anàlisi Química de la UAB.

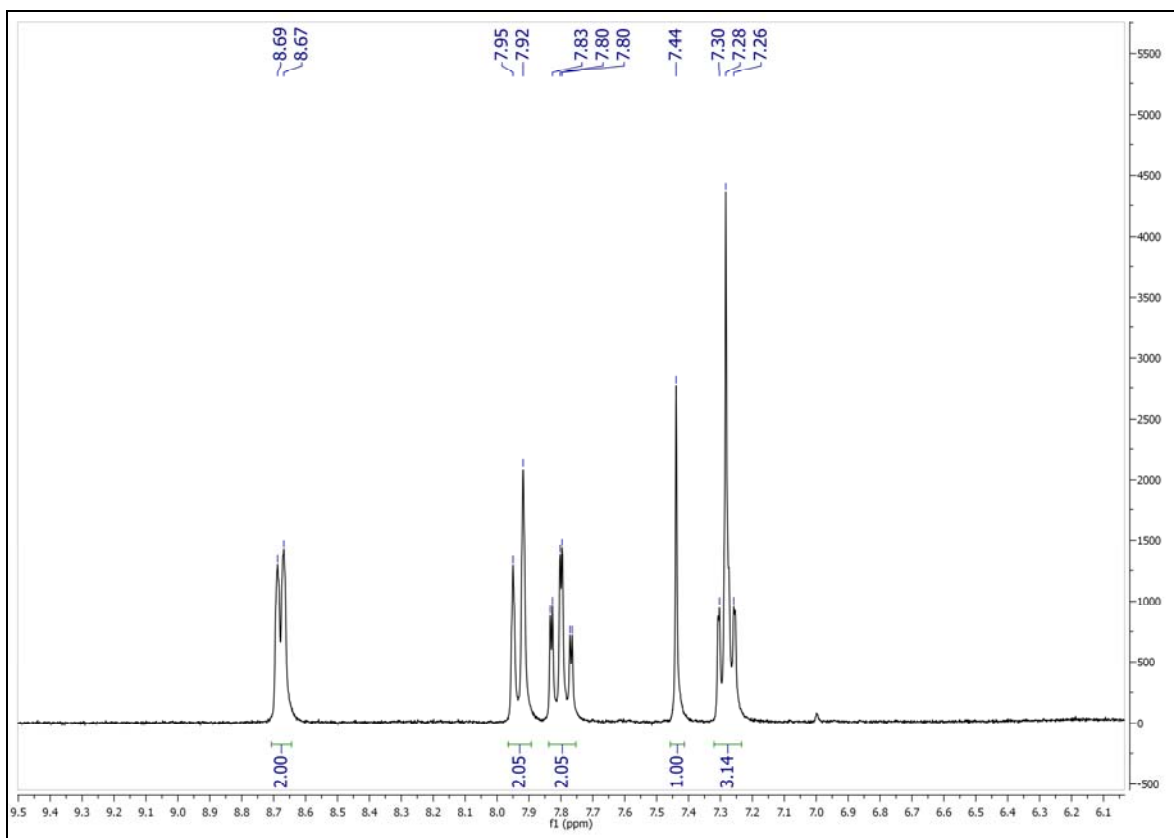
### $^1\text{H}$ RMN del lligand TPM



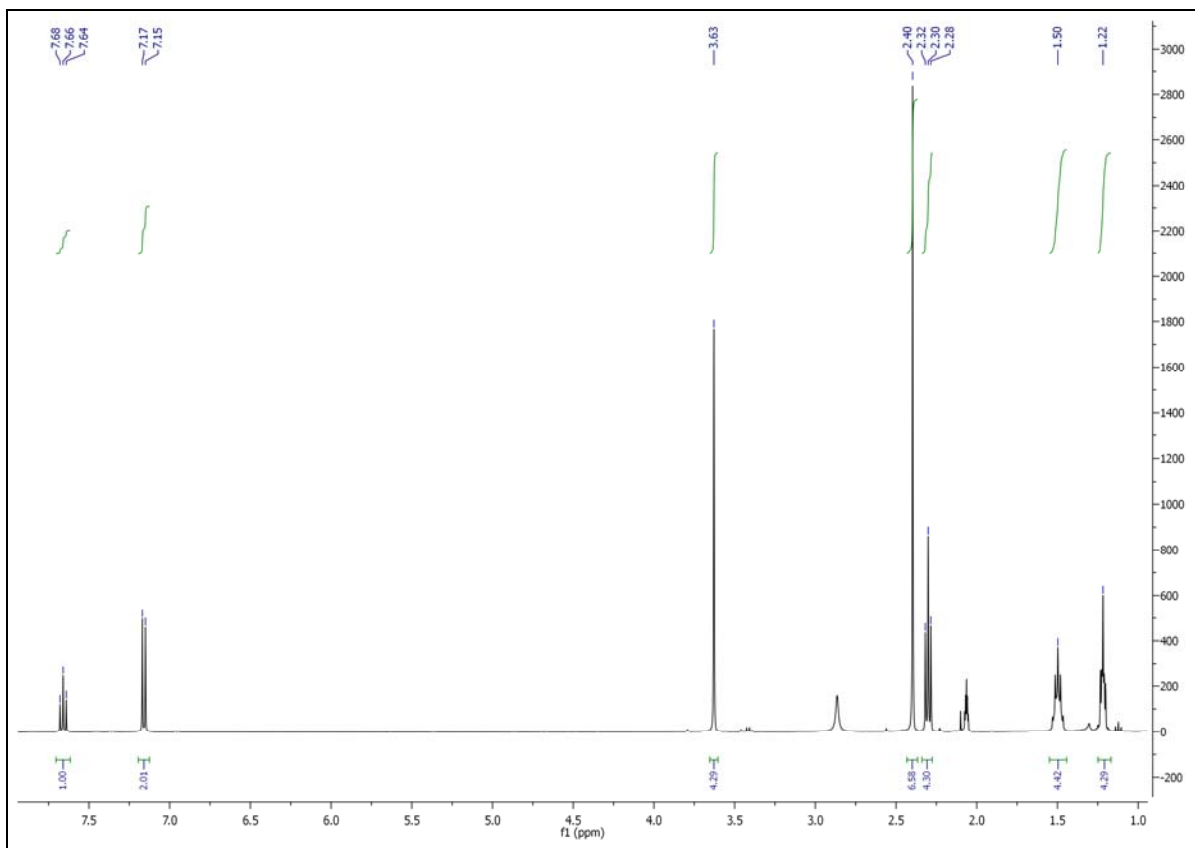
### $^1\text{H}$ RMN del lligand $\text{Me}_3\text{TACN}$



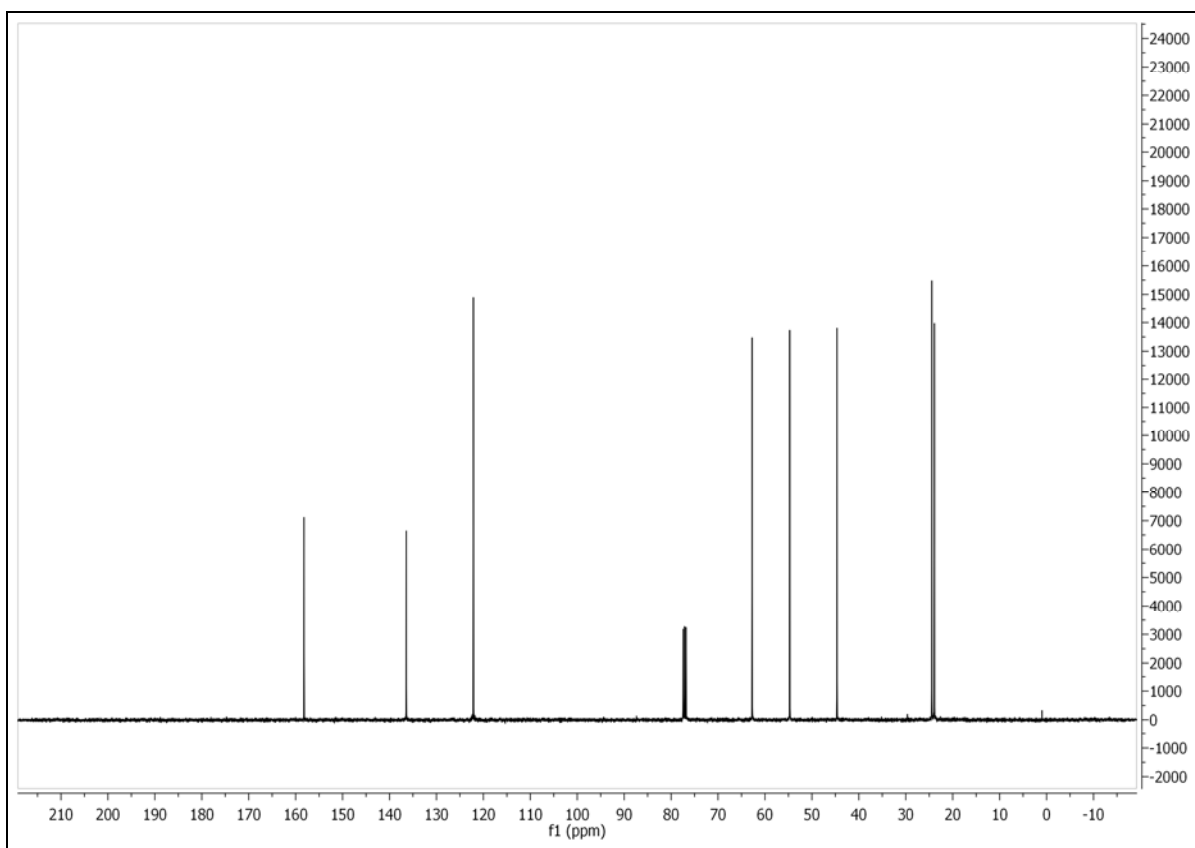
### $^1\text{H}$ RMN del lligand Hbpp



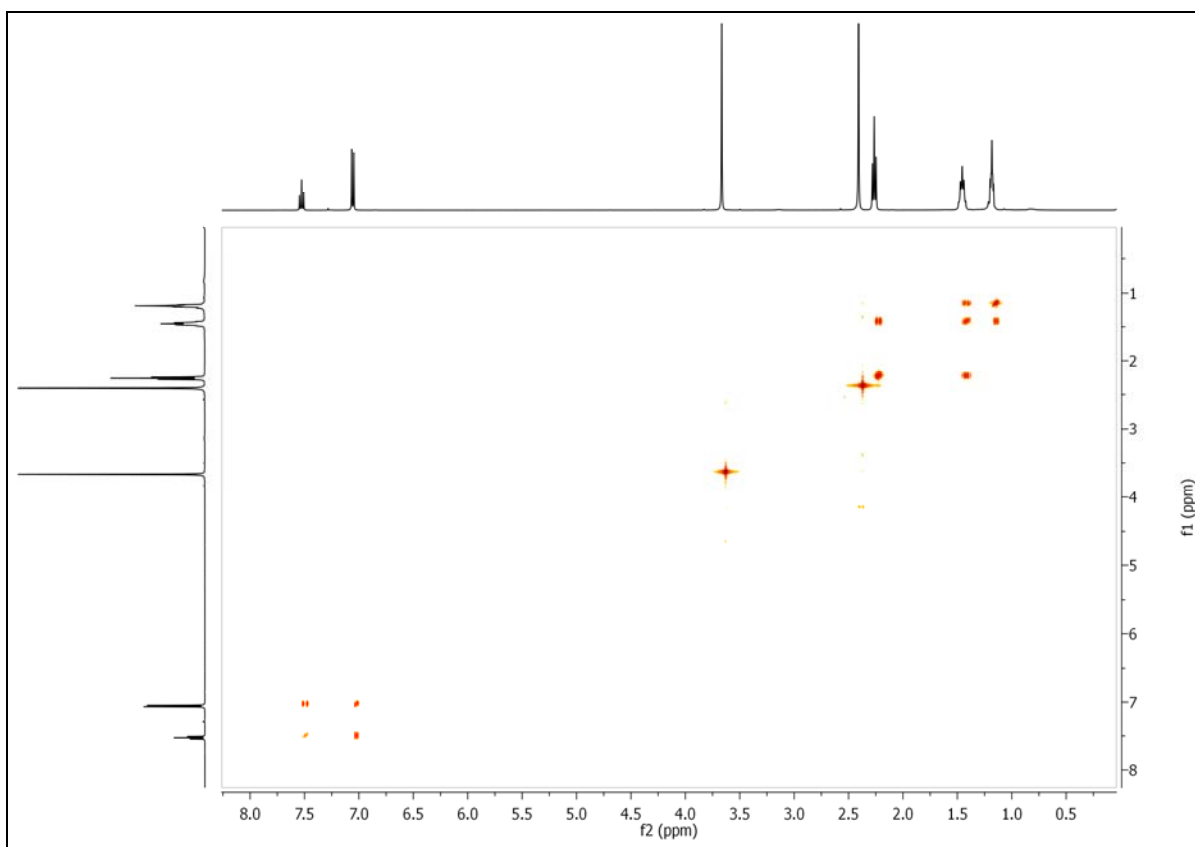
### $^1\text{H}$ RMN del lligand $\text{Me}_2\text{TABHD}$



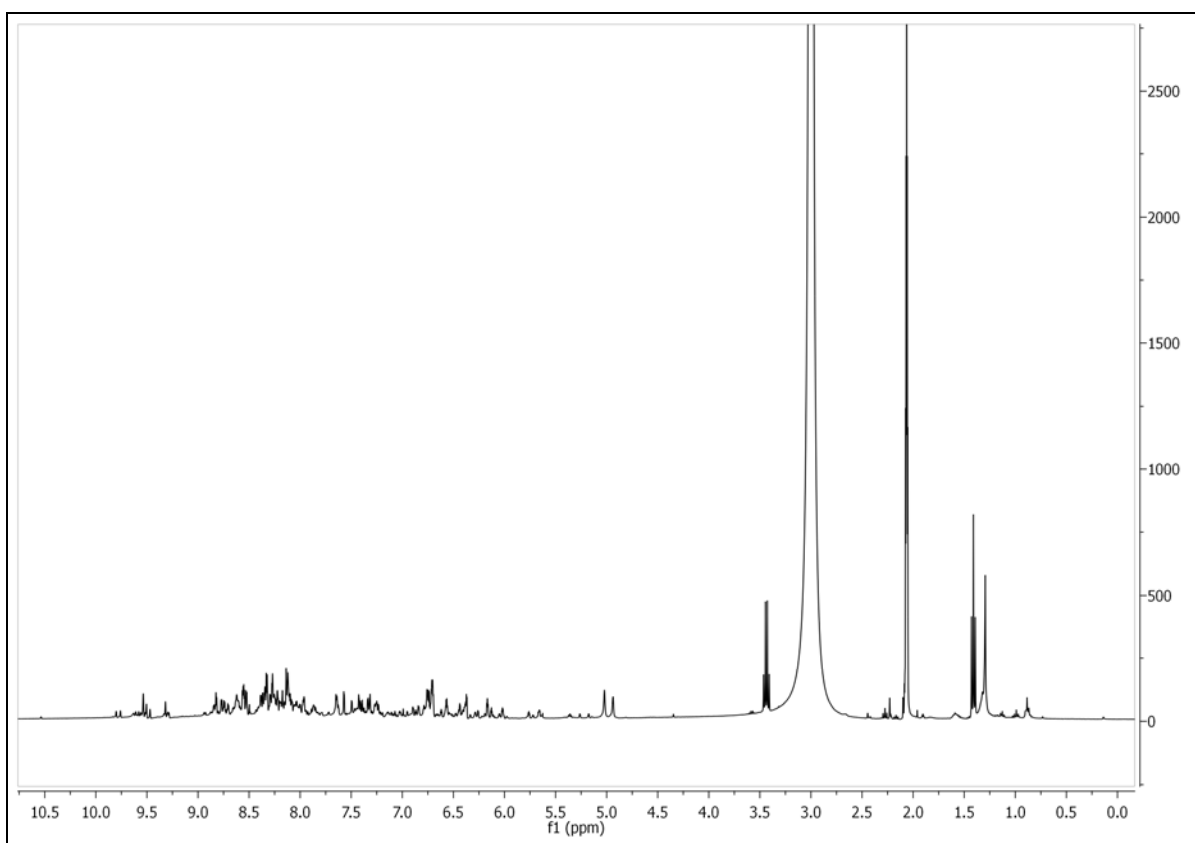
### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del lligand $\text{Me}_2\text{TABHD}$



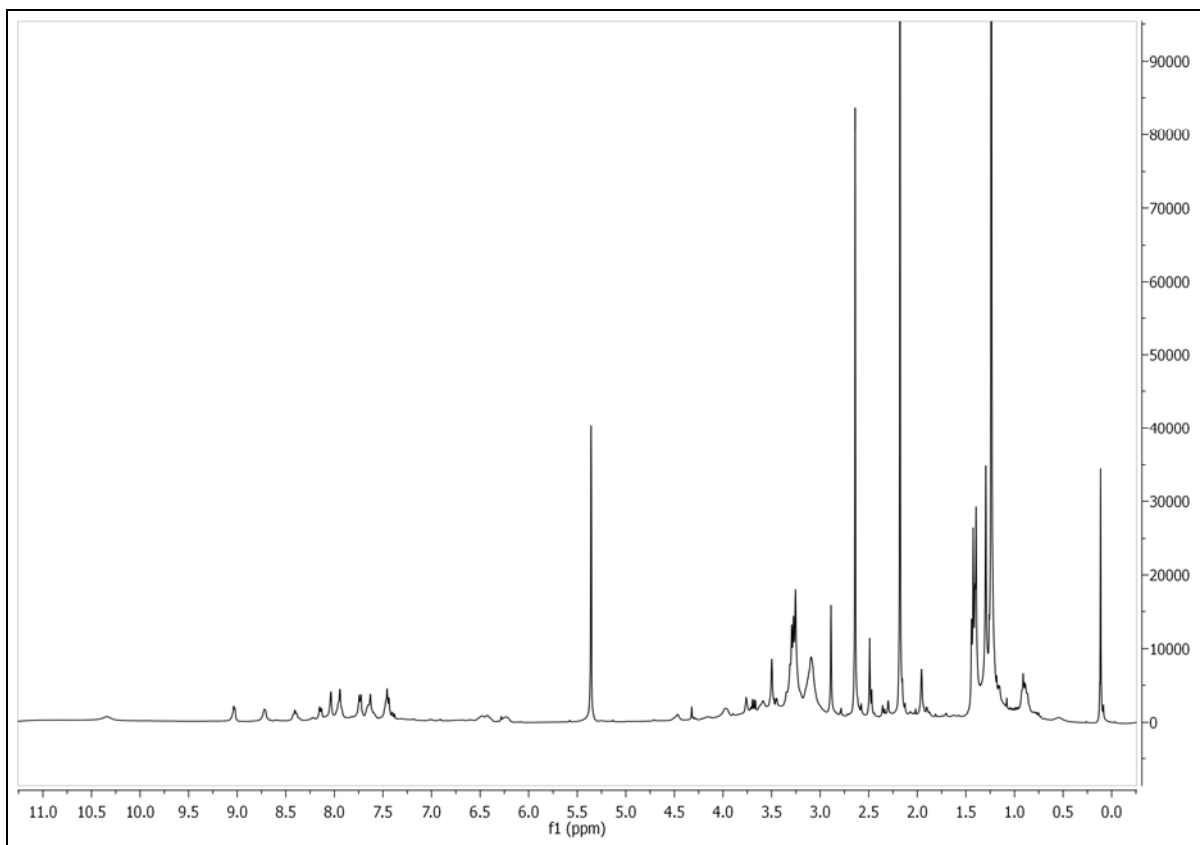
COSY del lligand Me<sub>2</sub>TABHD



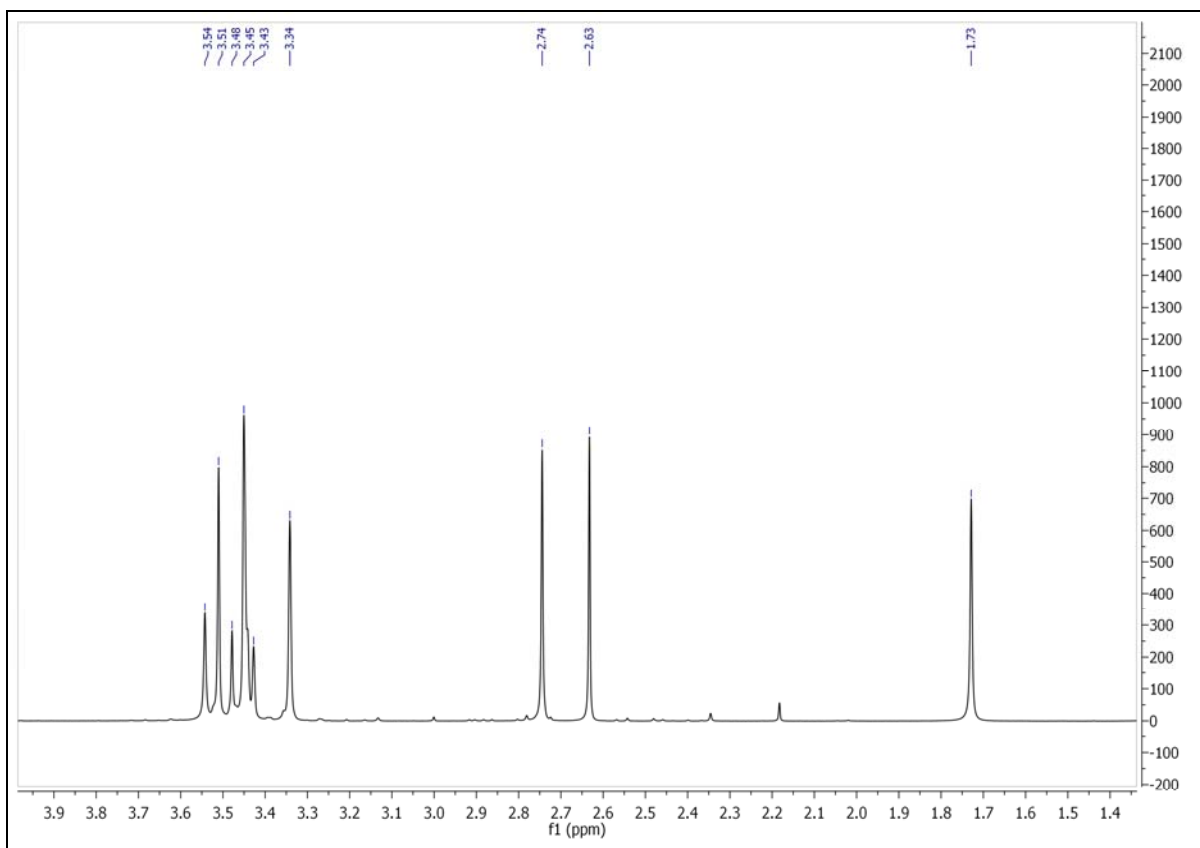
<sup>1</sup>H RMN del complex [Ru<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(bpp)(TPM)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]



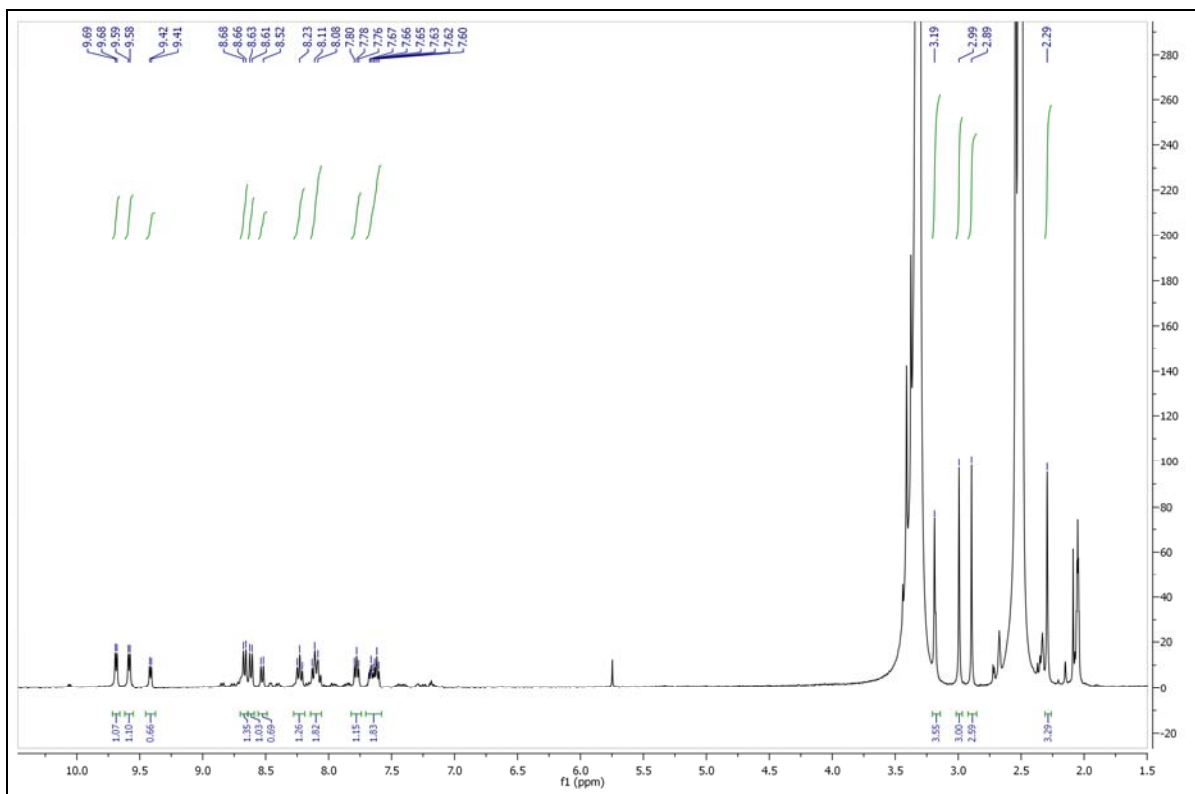
$^1\text{H}$  RMN del complex  $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{bpp})(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{PF}_6$



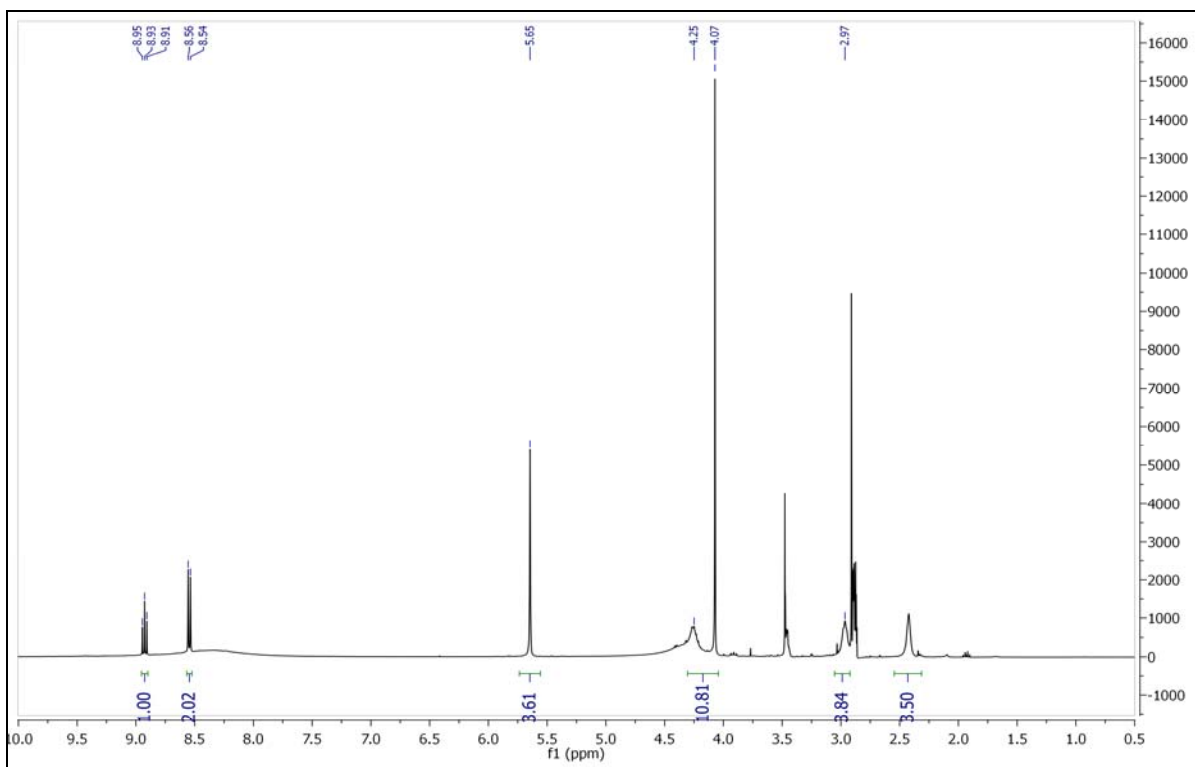
$^1\text{H}$  RMN del complex  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$



$^1\text{H}$  RMN del complex  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{bpy})(\text{dmsO})_2]$

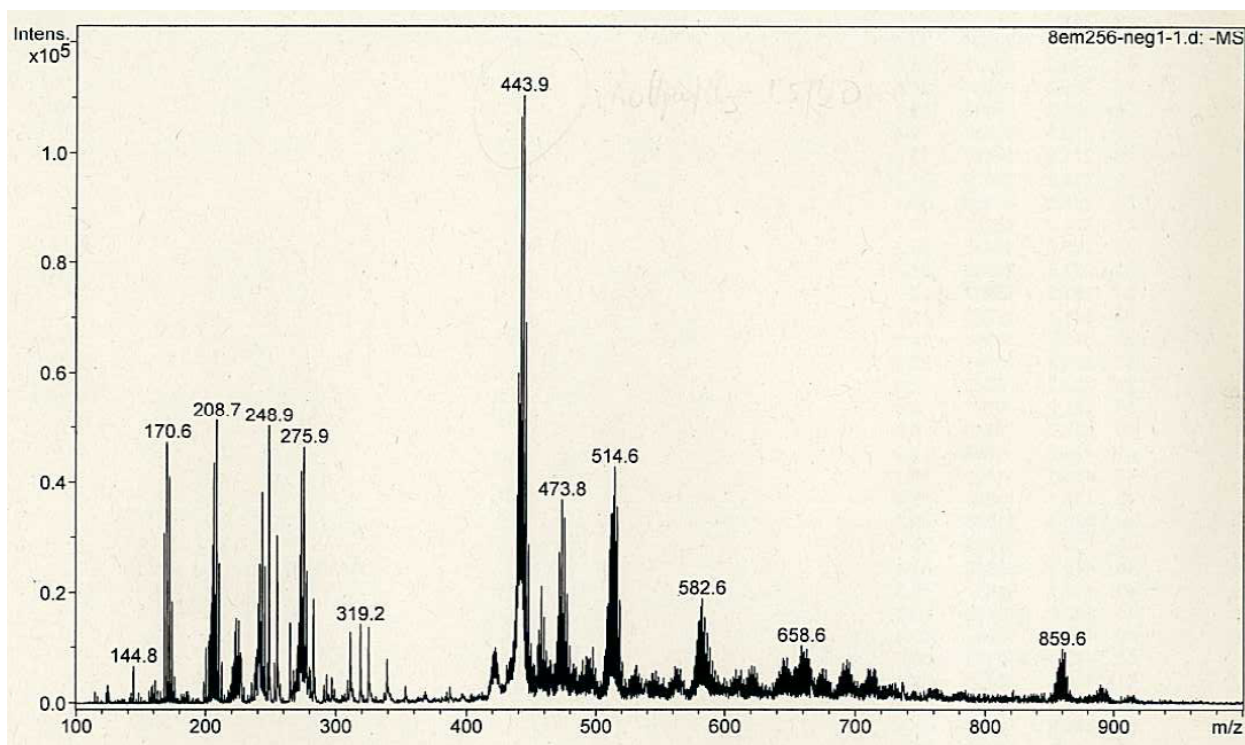


$^1\text{H}$  RMN del complex  $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{TABHD})]\text{PF}_6$





ESI-MS del complex RuCl<sub>3</sub>(TPM): C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>Ru, M+nNa+ 443.9



ESI-MS del complex RuCl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN): C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Ru, M+nNa+ 400.97

