



Universitat de Girona

SÍNTESI DE NOUS COMPLEXOS DE COURE I RUTENI AMB LLIGANDS DE TIPUS TRI-N-DENTATS. ESTUDI DE LES SEVES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I/O ELECTROQUÍMIQUES

Montserrat RODRÍGUEZ PIZARRO

Dipòsit legal: Gi. 1796-2012

<http://hdl.handle.net/10803/96336>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

DILIGENCIA. Per fer constar que en compliment d'allò que es disposa l'art. 106 del Reial Decret 778/1998 i a l'art. 5.3 de la Normativa d'ordenació acadèmica dels programes de doctorat de la UdG, aprovada per la Junta de Govern de la Universitat de Girona el 3 de desembre de 1998, aquesta tesi, integrada per J. Balcells, G. Pinyà de Ponsat i M. L... ha estat dipositada a la Secretaria General de la Universitat, a efectes d'examen, durant el període comprès entre el dia 6/10/2000 i el dia 5/05/00.....

Girona, 8 de maig de 2000

El secretari general



Universitat de Girona
Secretaria General

DILIGENCIA. Per fer constar que en compliment d'allò que es disposa l'art. 106 del Reial Decret 778/1998 i a l'art. 5.5 de la Normativa d'ordenació acadèmica dels programes de doctorat de la UdG, aprovada per la Junta de Govern de la Universitat de Girona el 3 de desembre de 1998, el tribunal que ha jutjat aquesta tesi, en la sessió que ha tingut lloc el dia 20 de juny de 2000..... li ha atorgat la qualificació de Excel·lent i cum laude per ven. m. m. t. t.

Girona, 21 de juny de 2000



Universitat de Girona
Servei de Gestió
Acadèmica i Estudiantils
El cap de l'Administrativa



Universitat de Girona
Departament de Química
Àrea de Química Inorgànica



Universitat de Girona
Biblioteca

Síntesi de nous complexos de Coure i Ruteni amb lligands de tipus tri-N-dentats. Estudi de les seves propietats magnètiques i/o electroquímiques.

Memòria presentada per

Montse Rodríguez

per optar al grau de

Doctora en Ciències Químiques

Girona, Abril de 2000

Els sotasignants **Antoni Llobet i Dalmases** i **Montserrat Corbella i Cordomí**,
Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat de Girona i Professora Titular del
Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona respectivament,

CERTIFIQUEM

que el treball que porta per títol **“Síntesi de nous complexos de Coure i Ruteni amb lligands de tipus tri-N-dentats. Estudi de les seves propietats magnètiques i/o electroquímiques.”** aplega el treball realitzat sota la nostra direcció per la Montserrat Rodríguez Pizarro, Llicenciada en Ciències Químiques, i que constitueix la seva Memòria per optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti signem el present certificat a Girona, 3 d'Abril de 2000.

Signat: Prof. Dr. Antoni Llobet i Dalmases Dra. Montserrat Corbella i Cordomí

Pròleg

Aquesta memòria es compon de sis capítols, i es troba estructurada bàsicament en dues parts. La primera d'elles, que engloba els capítols I-III, estudia el magnetisme de complexos polinuclears de Coure. La segona part, composta pels capítols IV-VI, desenvolupa una nova família de complexos de Ruteni i n'estudia les propietats electroquímiques i catalítiques.

El primer capítol consisteix en una introducció als complexos de Coure: acoblaments magnètics, variables que es mesuren i correlacions magneto-estructurals existents. El segon capítol descriu la síntesi i caracterització estructural, espectroscòpica i magnètica de dos compostos dinuclears de coure amb ponts de tipus μ -Cl contenint el lligand tri-N-dentat *dpt*, amb una disposició geomètrica única fins al moment, i s'aprofundeix més en l'establiment de correlacions entre paràmetres estructurals i acoblament magnètic, redefinint els precedents bibliogràfics en matèria de correlacions amb la introducció d'aquests nous compostos. Aquest segon capítol està actualment publicat amb referència *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 2328. El tercer capítol és un estudi teòric de la manera en què variacions dels paràmetres estructurals poden influir el valor de la constant d'acoblament en compostos dinuclears de tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$. Es realitzen càlculs de tipus Extended-Hückel introduint variacions estructurals a partir d'un model ideal inicial, i es comparen els resultats obtinguts amb el comportament reportat per compostos reals, incloent els complexos presentats al capítol II. El treball recopilat al capítol III ha estat acceptat per publicar a *Polyhedron*.

El capítol IV és una introducció al comportament electroquímic de complexos de Ruteni amb lligands oxo i/o lligands polipiridílics, i de la seva capacitat per dur a terme oxidacions de diferents substrats. Es presenten els antecedents més importants en aquest camp. El cinquè capítol descriu la síntesi i caracterització de dos nous complexos de tipus RuN_6 , amb el lligand tri-N-dentat *bpea* i el seu anàleg contenint un grup pirrol, *bpea-pyr*. Es presenten dues diferents rutes per dur a terme la síntesi dels compostos, i es fa una

anàlisi profunda de la seva estructura a partir d'experiments de RMN. En el cas del compost amb el lligand *bpea-pyr*, es fa també un estudi de polimerització anòdica i d'estabilitat del polimer obtingut. El treball englobat en aquest cinquè capítol està actualment acceptat per publicació a *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* En el capítol VI es reporta la síntesi i caracterització d'una família de complexos contenint el lligand *bpea* i altres lligands com, O^{2-} , H_2O o Cl^- , s'estudia el seu comportament electroquímic i, en el cas dels complexos aquo-oxo, es fa un estudi de la seva efectivitat catalítica en reaccions d'oxidació.

ABREVIATURES

2-pic : 2-metilpiridina

2pyq : 2-(2'-piridil)quinoxalina

4-BzpipdH : catió 4-benzilpiperidínic

4-Meox : 4-metiloxazola

4-Metz : 4-metiltriaxola

baamo : 8-amino-5-aza-4-metil-3-octè-2-onat

bpdio : 2,2-bis-(2-piridil)-1,3-dioxolà

bpea: N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina

bpea-pyr: N,N,-bis(2-piridilmetil)pirrolilpropilamina

bpt : bipiràmide trigonal

bpy: 2,2'-bipiridina

DBTTF : catió dibenzotetratriafulvalènic

dien : dietilentriamina

dmg : dimetilglioxima

dpt : N,N-bis-(3-aminopropil)amina

ΔE_{H-L} : diferència d'energia entre orbital HOMO i LUMO

ΔE_{S-T} : diferència d'energia entre estat triplet i estat singlet

en : etilendiamina

Et₃en : N,N,N'-trietiletildiamina

exp. : experimental

Guan : catió guanínic (2-aminohipoxantínic, C₅H₅N₅O)

hamiltonià HDVV : hamiltonià de Heisenberg, Dirac i Van Vleck

HB(1-pz)₃ : hidrottris(1-pirazolil)borat

i-Pr : isopropil

J_{AF} : contribució antiferromagnètica a la constant d'acoblament, J

J_F : contribució ferromagnètica a la constant d'acoblament J

Me : metil

Me₃en : N,N,N'-trimetiletildiamina

melH₂ : catió melamina, C₃H₂N₃(NH₂)₃²⁺

MeOH : metanol

morphH : catió morfolínic (tetrahidro-1,4-oxazínic)

OM : orbital(s) molecular(s)

paraquat : catió 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínic

pbq : piràmide de base quadrada

Pypep : catió piperidínic, N-(2-(4-imidazolil)etil)-2-piridina-2-carboxamídic

RSE : Ressonància de Spin Electrònic

S_A , S_B : spin de les espècies A, B

tmen : N,N,N',N'-tetrametiletildiamina

TMSO : tetrametilsulfòxid

trpy : 2,2':6',2"-terpiridina

TTPP1 : 2,5,8-tritia[9](2,5)tiofenofà

TTPP2 : 2,5,9,12-tetratia[13](2,5)tiofenofà

ZFS : desdoblament a camp nul (Zero-Field Splitting)

I. Introducció al comportament magnètic dels complexos polinuclears de Coure (II).

La química de coordinació es centra en l'estudi de compostos en els que hi ha un metall de transició envoltat per molècules o ions orgànics i/o inorgànics, anomenats lligands. Des de principis de segle ha estat recopilada una gran quantitat d'informació referent a les propietats físiques i químiques de complexos de metalls de transició. Un dels camps més interessants és l'estudi dels compostos formats per més d'un ió metàl·lic, ja que aquesta mena de compostos poden presentar una reactivitat i/o propietats físiques diferents a les de les espècies mononuclears. Més concretament, les propietats magnètiques de complexos formats per més d'un ió paramagnètic (amb electrons desaparellats) són, en general, totalment diferents de la suma de les propietats magnètiques de cada fragment mononuclear per separat.¹

1.1. El fenomen d'interacció magnètica. Compostos dinuclears de Cu(II).

L'estudi de les propietats magnètiques ha estat un tema d'interès ja des dels anys 30, quan Pauling va postular l'existència d'una relació entre les propietats magnètiques i l'enllaç de l'ió metàl·lic en el complex. Més endavant, Bleaney i Bowers van demostrar que el comportament magnètic de l'acetat de coure, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, era degut a la natura dinuclear de la molècula.² Des de llavors, el número de publicacions en aquest camp ha anat creixent exponencialment.³

El paramagnetisme és una propietat de les substàncies que contenen electrons desaparellats. En aquest grup hi ha inclosa la molècula d'oxigen, l'òxid nítric i un gran número de radicals orgànics, així com ions metàl·lics i els seus compostos. Si dintre d'una mateixa molècula trobem més d'un centre amb

electrons desaparellats, per exemple, complexos polinuclears de metalls de transició, es poden donar diferents tipus de comportament, que es classifiquen en tres grups principals:

* *Sense interacció*, on les propietats del compost són essencialment les mateixes que les dels monòmers paramagnètics.

* *Amb interacció forta*, que pot originar-se per la formació d'un enllaç metall-metall relativament fort (on tots els electrons es troben aparellats), o bé tenir lloc a través d'un lligand pont, i que dóna lloc a diamagnetisme.

* *Amb interacció feble*, on la interacció entre els electrons dels ions paramagnètics es produeix a través de lligands pont diamagnètics, i dóna lloc a estats excitats de la molècula accessibles per energia tèrmica ($\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$). El comportament magnètic resultant serà *ferromagnètic* o bé *antiferromagnètic*, depenent de si l'estat fonamental és de spin alt (electrons desaparellats) o de spin baix (electrons aparellats), respectivament. Aquest tipus d'interacció s'anomena *intercanvi magnètic*, o bé *superintercanvi*. El sistema que presenta acoblament és, llavors, *magnèticament condensat*.

Els sistemes dinuclears de coure (II) han estat possiblement uns dels més estudiats des del punt de vista magnètic. Per una banda, és un sistema molt simple, ja que consta només de dos centres paramagnètics, cadascun d'ells amb un sol electró desaparellat. Per altra banda, l'estudi de propietats magnètiques en compostos de coure (II) estableix un nexa d'unió entre dues àrees totalment diferents: les propietats físiques dels compostos en sí, i el seu paper en processos biològics^{4,5} i catalítics.^{6,7} Les interaccions magnètiques entre àtoms de coure en biomolècules com la *lacasa* i les oxihemocianines semblen jugar un paper molt important en els processos on participen aquest tipus de molècules.⁸ En particular, el centre actiu de les hemocianines responsables del transport d'oxigen en alguns éssers marins és un complex binuclear de coure (II) acoblat antiferromagnèticament.⁹

**1.2. Propietats magnètiques en compostos dinuclears de coure (II).
Determinació de la constant d'acoblament.**

1.2.1. Superintercanvi entre centres paramagnètics.

Suposem un sistema dinuclear de coure (II), representat per A-B, amb $S_A=S_B=1/2$. Si existeix acoblament entre els dos centres paramagnètics, A i B, es generen dos estats moleculars de spin diferents, un amb spin total $S=1$ (triplet) i un altre amb spin total $S=0$ (singlet). A més de la separació entre aquests dos estats de spin, la interacció entre els dos centres A i B pot originar també altres desdoblaments de l'estat triplet, de menor magnitud, segons es descriu a la Figura I-1:

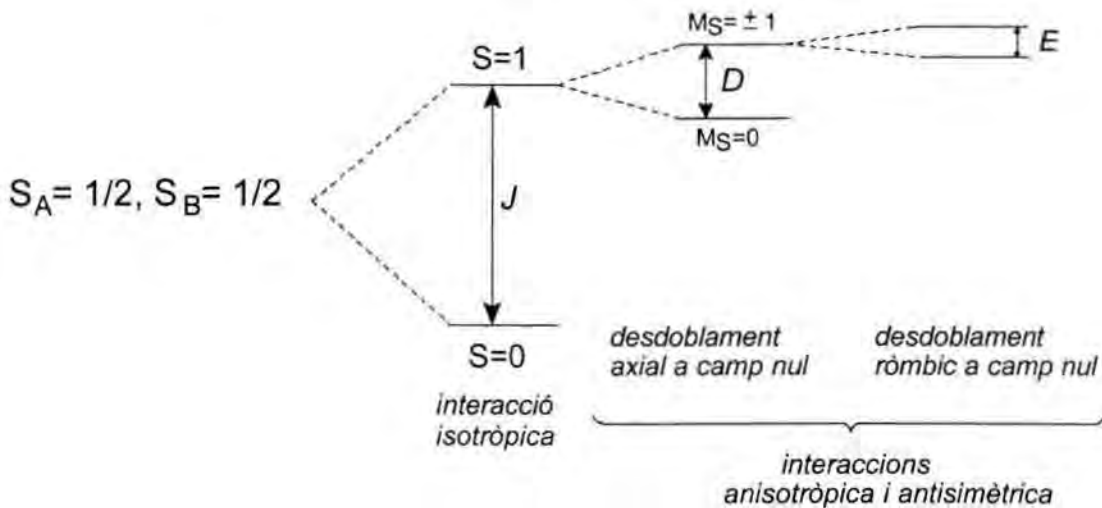


Figura I-1. Estats moleculars generats per la interacció magnètica en un complex dinuclear de coure (II).

El desdoblament dels nivells descrit a la Figura I-1 es pot descriure mitjançant l'hamiltonià expressat a l'equació (I-1):¹⁰

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - (2/3)D \quad (I-1)$$

a on el primer terme representa la interacció *isotròpica* spin-spin, mentre que els altres termes engloben els efectes de les interaccions spin-spin *anisotròpica* i *antisimètrica*. La determinació de J es pot fer a partir de mesures de susceptibilitat magnètica, però els desdoblaments de menor magnitud són més difícils de determinar, i poden ser detectats per RSE.

La interacció magnètica en compostos dinuclears, si no existeix un moment angular associat a l'estat fonamental, es pot suposar isotròpica, i es pot descriure amb l'hamiltonià HDVV, suggerit originàriament per Heisenberg, Dirac i Van Vleck^{11,12} (equació (I-2)), on s'ignoren els desdoblaments entre nivells causats per les interaccions anisotròpica i antisimètrica:

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (I-2)$$

Si existeix acoblament entre els nuclis, el càlcul de l'energia es fa en base al spin total de la molècula, $S = S_A + S_B$. En el cas que $S_A = S_B$, es pot deduir que la diferència d'energia entre dos estats amb spin total S i S-1 és:

$$E_S - E_{S-1} = -J.S \quad (I-3)$$

de manera que, pel cas de compostos dinuclears de coure(II), on els dos possibles estats tenen spin total $S = 1$ i $S = 0$, la diferència d'energia, segons l'equació (I-3), és $\Delta E = E_1 - E_0 = -J$.

Així, si l'estat triplet es troba més alt en energia que el singlet, ΔE serà positiu i, per tant, J serà < 0 . El tipus d'acoblament serà antiferromagnètic. Anàlogament, si l'estat de major energia és el singlet, J serà major de 0 i el sistema serà ferromagnètic. El valor de J és, doncs, indicatiu del tipus i la intensitat de la interacció que té lloc entre els dos nuclis paramagnètics.

1.2.2. Mesures de susceptibilitat magnètica. Càlcul de la constant d'acoblament magnètic, J .

Considerem novament un compost dinuclear de coure (II). Si els dos nuclis paramagnètics no presenten acoblament, el comportament magnètic del sistema és similar al presentat pel compost monomèric anàleg. És a dir, existeixen dos possibles estats de spin, donats pels dos valors del número quàntic moment magnètic de spin, $m_s = \pm 1/2$. Els dos estats es troben degenerats en absència de camp magnètic, però si un camp H és aplicat, la interacció entre aquest H i el vector moment angular de spin de l'electró provoca el desdoblament dels dos nivells d'energia, tal com s'esquematitza a la Figura I-2:

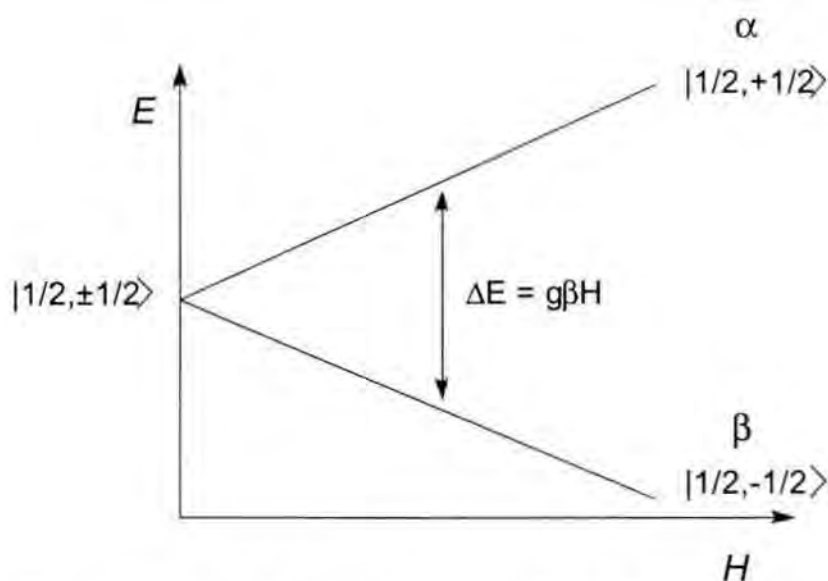


Figura I-2. Efecte Zeeman electrònic per un ió $Cu(II)$ ($S = 1/2$) en un camp magnètic H .

Si es considera isotròpica, aquesta interacció ve descrita per l'hamiltonià de Zeeman:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z \quad (I-4)$$

a on:

▣ g és l'anomenat factor de Landé, que és una constant característica de cada sistema i que pren un valor de 2.0023 en el cas de que el valor del número quàntic moment angular orbital total, L , sigui igual a 0 (per exemple, l'electró lliure).

▣ β és el magnetó de Bohr, que té un valor de $9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

▣ H és el camp magnètic aplicat.

▣ \hat{S}_z és l'operador de spin.

La resolució d'aquesta equació justifica el desdoblament dels dos estats, α i β , representats com $|S, m_S\rangle$, tenint en compte que l'energia de cada estat ve donada per $E = m_S g \beta H$ (Figura I-2). Per tant, per un valor de camp magnètic donat, es troba que la diferència d'energia entre els dos estats és igual a $g\beta H$.

Sota l'efecte del camp magnètic, cada mol de compost presenta un moment magnètic molar, també anomenat *magnetització* o *polarització magnètica neta*, M_M , que s'origina per la diferència de població entre nivells amb diferent número quàntic magnètic (m_L o m_S), i que es relaciona amb el camp magnètic aplicat a través d'una constant, anomenada *susceptibilitat magnètica molar*, segons s'indica a l'equació (I-5):

$$\chi_M = \partial M_M / \partial H \quad (I-5)$$

Si el camp aplicat és relativament dèbil, la relació entre M_M i H és lineal. χ_M és llavors independent de l' H aplicat, i té un valor constant per una determinada temperatura:

$$\chi_M = M_M/H \quad (I-6)$$

En el cas de compostos no acoblats, la relació entre la susceptibilitat magnètica i la temperatura és lineal, amb petites desviacions a baixes temperatures. El comportament d'aquest tipus de compostos ve descrit per la llei de Curie-Weiss,

$$\chi = C/(T-\theta) \quad (I-7)$$

de manera que el valor de $\chi_M T$ en funció de T pren un valor *constant* per cada valor de spin, i és igual a 0.375 per un spin $S = \frac{1}{2}$ (compost mononuclear de coure (II)). En el cas d'un compost dinuclear de Cu(II) sense acoblament entre els ions, el valor de $\chi_M T$ és $2 \times 0.375 = 0.75$.

Per contra, si existeix un acoblament magnètic, o superintercanvi, entre els ions paramagnètics, trobem els dos possibles estats electrònics a la molècula descrits a l'apartat anterior, amb valors de spin total $S = 1$ i $S = 0$. Si es sotmet aquest sistema a l'efecte d'un camp magnètic extern, H , el nivell de spin total $S = 1$ es desdobla en els corresponents subnivells amb $M_S = -1, 0$ i $+1$, mentre que el nivell amb $S_T = 0$ no varia d'energia en funció del camp. A la Figura I-3 es mostra aquest desdoblament per un sistema acoblat ferromagnèticament:

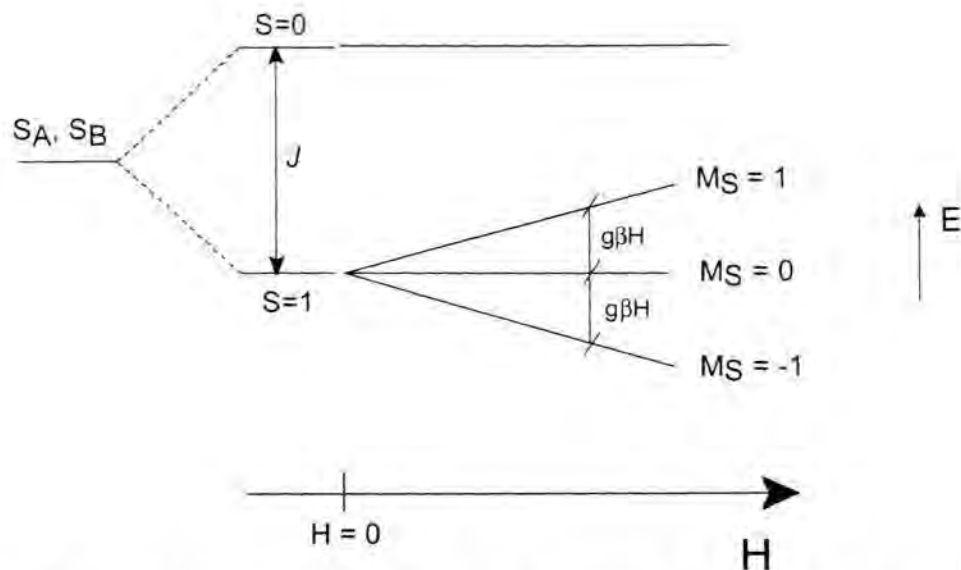


Figura I-3. Desdoblament dels estats en un sistema amb $S_T = 1$ sota l'efecte d'un camp magnètic H .

L'energia de cada subnivell ve donada, tal com es descriu pel compost mononuclear, per $E = M_S g\beta H$, per tant la diferència d'energia entre subnivells equival també a $g\beta H$.

El càlcul de la susceptibilitat magnètica en compostos que presenten acoblament es fa en base a la relació de la magnetització, M_M , amb l'energia lliure del sistema. En mecànica clàssica, aquestes dues variables es relacionen segons:

$$M = -\partial E / \partial H \quad (I-8)$$

Si, en lloc de seguir el model clàssic, es considera el sistema quantitzat, amb nivells discrets d'energia, es pot definir una magnetització microscòpica per cadascun d'aquests nivells d'energia, representats amb un subíndex n :

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H \quad (I-9)$$

i llavors l'expressió (I-8) es transforma en l'equació (I-10), on la magnetització global és la suma de les magnetitzacions microscòpiques descrites per (I-9), i

ponderada seguint una distribució tèrmica (donada per la llei de distribució de Boltzmann) entre els diferents estats:

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (I-10)$$

Tenint en compte la relació de la susceptibilitat magnètica i la magnetització (equació (I-6)), l'expressió corresponent a la susceptibilitat queda:

$$\chi_M = \frac{(N/H) \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (I-11)$$

Les equacions (I-10) i (I-11) han estat deduïdes sense considerar cap aproximació, i són de difícil aplicació, ja que és necessari conèixer la dependència de l'energia amb el camp magnètic per tots els estats tèrmicament poblats. L'any 1932, Van Vleck¹² va realitzar una simplificació de l'equació (I-11), suposant la susceptibilitat magnètica independent del camp H en tot moment, i expressant l'energia de cadascun dels nivells com una sèrie de potències de H, segons:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots \quad (I-12)$$

La nova expressió per la susceptibilitat magnètica, tenint en compte aquestes aproximacions, és l'equació de Van Vleck::

$$\chi_M = \frac{N \sum_n [(E_n^{(1)})^2 / kT - 2E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (I-13)$$

Els quatre possibles estats d'energia pel sistema dinuclear de coure (II) (Figura I-3), si es pren com a referència l'estat amb $S = 1$ i $M_S = 0$ ($E_{1,0}$ = 0), tenen els següents valors d'energia:

$$E_{1,-1} = -g\mathcal{H} \quad E_{1,0} = 0 \quad E_{1,1} = g\mathcal{H} \quad E_{0,0} = J$$

Substituint aquests valors d'energia¹³ a l'expressió (I-13), obtenim l'equació de Bleaney-Bowers pel càlcul de la susceptibilitat magnètica en compostos dinuclears de coure (II):

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} \quad \text{(I-14)}$$

A la pràctica, les mesures de $\chi_M T$ en funció de T són les més usuals per elucidar el tipus d'interacció que té lloc al compost. Així, si no existeix acoblament ($J = 0$), $\chi_M T$ vs. T té un valor constant i igual a $N\beta^2 g^2 / 2k$ (equació (I-14)). Si el compost és ferromagnètic ($J > 0$), $\chi_M T$ augmenta progressivament a mesura que es baixa la temperatura fins arribar a un valor màxim igual a $2N\beta^2 g^2 / 3k$, que correspon al rang de temperatura on només es troba poblat l'estat triplet, i es manté sobre aquest valor a temperatures menors. Si és antiferromagnètic ($J < 0$), $\chi_M T$ decreix a mesura que es baixa la temperatura tendint a un valor proper a 0.

L'equació de Bleaney-Bowers pot no reproduir exactament el comportament del compost a baixes temperatures. Les desviacions poden ser degudes a diferents factors:

A. Presència d'impureses paramagnètiques: en aquest cas, es pot introduir una correcció en el càlcul de la susceptibilitat, que suposa que les impureses tenen el mateix pes molecular que el compost dinuclear, i que es comporten segons la llei de Curie:¹⁴

$$\chi_M^{\text{exp}} = \chi_M(1 - \rho) + \rho \cdot C / T \quad (\text{I-15})$$

a on ρ representa el tant per u de molècules paramagnètiques respecte el total de molècules de compost, i C és la constant de Curie de la impuresa paramagnètica.

B. Desdoblaments a camp nul (ZFS) (Figura I-1).

C. Interaccions entre unitats dimèriques veïnes (per pont d'Hydrogen, o interaccions dipolars). Generalment, aquestes interaccions acoblen els estats triplets moleculars de manera antiferromagnètica.¹⁵

Interaccions d'aquest tipus produeixen, dins d'un nivell concret, desdoblaments entre els estats, i el compost presenta un estat fonamental amb un valor de spin diferent, anomenat *spin efectiu*.¹⁶ Es fan necessaris, doncs, nous models¹⁷ per ajustar correctament les dades experimentals de susceptibilitat magnètica. La correcció consisteix en introduir a l'equació (I-14) un nou factor J' , que involucra l'acoblament entre unitats dimèriques i els efectes del ZFS:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT - \frac{2J}{3 + \exp(-J/kT)}} [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} \quad (\text{I-16})$$

Un cop plantejada l'equació adient, el millor ajust de les dades experimentals (de χ_M o bé de $\chi_M T$ en funció de T) ens donarà els valors corresponents als diferents paràmetres, J , J' i g . En els cas de compostos antiferromagnètics, la corba de χ_M en funció de T presenta un màxim, per tant el millor ajust s'obté amb aquesta corba. Pel que fa als compostos ferromagnètics, quan $J' \neq 0$ s'observa un màxim, a baixa temperatura, a la corba de $\chi_M T$ en funció de T , i és preferible realitzar l'ajust a partir de la corba de $\chi_M T$.

1.2.3. Mesures de magnetització.

Les mesures de la magnetització, M_M , s'utilitzen també per la determinació de la constant d'acoblament, però és menys habitual que l'ús de mesures de susceptibilitat. La magnetització es representa en funció del camp magnètic, H . Per valors de H alts, augmenta la separació entre nivells (Figura I-3), i creix progressivament la població dels estats de baixa energia fins arribar al punt de saturació, que és aquell on només està poblat l'estat fonamental. Aquest punt s'assoleix a valors de camp molt elevats, o bé a temperatures molt baixes. Usualment la magnetització es representa com a $M/N\beta$ en funció de H . El valor de $M/N\beta$, un cop s'ha arribat al punt de saturació, equival al valor de spin total del nivell fonamental.

La determinació de J a partir de mesures de magnetització, en compostos dinuclears de coure (II), es fa només en els casos on J té un valor massa petit i no compleix la condició $|J| > g\beta H$,¹⁸⁻²¹ fet que fa que no es pugui trobar a partir de l'equació de Bleaney-Bowers. L'equació teòrica per la magnetització ve donada llavors per l'equació de Brillouin que, pel cas específic d'un compost amb dos ions de $S = 1/2$, s'expressa segons l'equació (I-17):²²

$$M = \frac{N\beta g \cdot \sinh(g\beta H / kT)}{1 + \exp(-J/kT) + 2 \cosh(g\beta H / kT)} \quad (\text{I-17})$$

Per un compost dinuclear de coure (II) acoblat ferromagnèticament, $M/N\beta$ creix amb el camp H fins valors propers a 1 (valor de spin total de l'estat fonamental). Si el compost és antiferromagnètic, el valor de $M/N\beta$ decreix a mesura que augmenta el valor de H , ja que inicialment pot estar poblat l'estat $S_T = 1$ i, a mesura que creix el camp, poblar únicament l'estat $S_T = 0$.

1.2.4. Espectroscopia de Ressonància de Spin Electrònic (RSE).

En apartats anteriors ha estat descrita la manera de calcular la diferència d'energia entre nivells, J , a partir de mesures de susceptibilitat magnètica en funció de temperatura. La resonància de spin electrònic és la tècnica apropiada per obtenir informació sobre la natura dels nivells d'energia individuals.^{23, 24}

En un experiment RSE, molècules, àtoms o ions amb electrons desaparellats absorbeixen, en presència d'un camp magnètic, radiació de freqüència corresponent a la zona de microones. L'energia de l'absorció i, per tant, la freqüència a la que es produeix, depèn de la separació dels nivells entre els quals té lloc la transició, que és major com més gran és el camp magnètic extern. A la pràctica, l'experiment consisteix en sotmetre la mostra a una irradiació de freqüència fixa, i anar variant el camp magnètic, de manera que es produeix una transició electrònica quan s'assoleix la condició de resonància (el camp magnètic aplicat dona una separació entre nivells igual a l'energia de la radiació). Pel cas d'un electró lliure, la separació entre nivells seria la descrita a la Figura I-2, i l'hamiltonià vindria donat per l'equació (I-4). La condició de resonància compliria:

$$h\nu = g\beta H \quad (I-18)$$

És possible, doncs, coneguts la freqüència i el camp magnètic en el que es dona la transició, calcular el factor g , que varia lleugerament en funció del sistema estudiat.

Aquest experiment es pot fer a diferents freqüències:

- * Banda X, amb ν de l'ordre de 9.5 GHz
- * Banda Q, amb ν de l'ordre de 35 GHz

És més usual la utilització de la Banda X, ja que amb Banda Q són necessaris camps magnètics molt més homogenis.

Quan el sistema estudiat és un àtom, molècula o ió, existeixen altres termes que modifiquen l'energia dels nivells, i que s'han d'afegir a l'hamiltonià descrit per l'efecte Zeeman sobre l'electró lliure (equació (I-4)):

⊠ Interacció dels moments nuclears amb el camp magnètic: produeixen desdoblaments poc importants entre els nivells, variant lleugerament l'energia de les diferents transicions, però sense generar-ne cap de nova (interacció Zeeman nuclear).

⊠ Interacció entre el moment angular de spin electrònic i el moment angular de spin nuclear: es coneix com *acoblament hiperfí*, o bé *contribució de Fermi* a l'acoblament, i produeix un desdoblament del senyal de la transició en $2I+1$ senyals (on I és el valor de spin nuclear), amb una constant d'acoblament representada per a .

L'hamiltonià que inclou aquests efectes tindria la forma:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - g_N \beta_N H \hat{I}_z + a \hat{I} \hat{S} \quad (\text{I-19})$$

En sistemes polinuclears on es dona una interacció magnètica entre centres metàl·lics, s'han d'afegir els efectes deguts a aquest intercanvi, que inclouen les interaccions *isotròpiques*, *anisotròpiques* i *antisimètriques*. El desdoblament dels estats (a camp nul) produït per aquests efectes en un sistema dinuclear de coure (II) ha estat mostrat prèviament (Figura I-1), així com l'hamiltonià plantejat per resoldre el sistema (equació (I-1)). En l'esmentat sistema dinuclear de coure (II), la interacció isotròpica genera el desdoblament dels dos nivells, $S = 0$ i $S = 1$, amb una constant d'intercanvi igual a J . La contribució anisotròpica separa l'estat amb $M_S = 0$ dels dos amb $M_S = \pm 1$, amb una constant d'intercanvi D .²⁴ L'efecte antisimètric, que involucra interaccions entre l'estat singlet i el triplet, és nul per molècules amb simetria axial,^{1,25} ja que, en un sistema

d'aquest tipus, $X = Y$, i s'anul·la el terme corresponent de l'equació (I-1)²⁶ de manera que el desdoblament dels estats seria llavors:

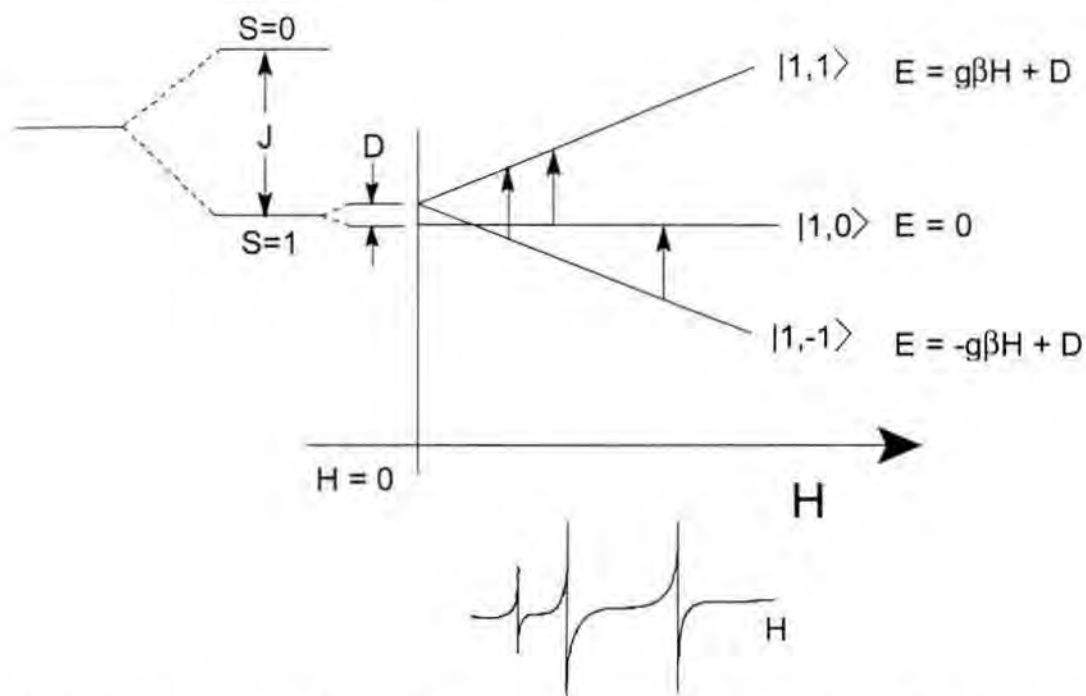


Figura I-4. Diagrama d'energies i espectre RSE per un sistema $S_T = 1$ amb desdoblament a camp nul i sota un camp magnètic H .

Només el nivell amb $S = 1$ és actiu en RSE. Les regles de selecció permeten únicament transicions que compleixin $\Delta M_I = 0$ (on M_I és la suma dels spins nuclears) i $\Delta M_S = \pm 1$, amb $g = 2$, tot i que es pot observar de vegades una transició prohibida, amb $\Delta M_S = 2$, que apareix a valors de camp meitat del corresponent a la transició $g = 2$, i que correspon a un valor de $g = 4$. Aquesta última transició esdevé lleugerament permesa quan existeix un desdoblament a camp nul, D , que produeix una barreja entre estats,²⁷ i s'esperen principalment en compostos amb distàncies Cu-Cu d'aproximadament 3-5 Å, ja que si la distància és menor la magnitud del paràmetre D faria que les bandes amb $\Delta M_S = \pm 1$ i $\Delta M_S = 2$ solapessin.²⁸

En el diagrama d'estats descrit a la Figura I-4 es pot veure la transició corresponent a $\Delta M_S = 2$ ($g = 4$), i les dues transicions de $\Delta M_S = 1$, que apareixen a diferents valors del camp magnètic H degut al desdoblament a

camp nul, una a cada banda del valor de camp esperat per la transició corresponent a un sistema $S_T = \frac{1}{2}$ mononuclear. Aquests desdoblaments són originats principalment per acoblaments spin-òrbita, interaccions dipol-dipol²⁶ (que depenen aproximadament de d^{-3} , on d és la distància entre nuclis metàl·lics¹) o efectes del camp dels lligands (distorsions de la geometria). El sistema es descriuria mitjançant l'hamiltonià de spin:²⁹

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z + \hat{S}_A D \hat{S}_B \quad (I-20)$$

És possible fer una estimació del paràmetre D mitjançant l'equació (I-21):

$$|D| = \frac{g_1\beta H_1 - g_2\beta H_2}{2} \quad (I-21)$$

on g_1 i g_2 representen les constants g de cadascuna de les dues transicions, i H_1 i H_2 el camp magnètic on tenen lloc.

Alguns estudis d'espectres RSE en complexos dinuclears de coure (II) han demostrat que, per qualsevol valor i signe de la diferència d'energia singlet-triplet, el factor D no depèn únicament de la interacció dipol-dipol,³⁰ sinó que existeixen altres contribucions, de tipus pseudodipolar, resultants de barreges entre estats excitats i l'estat fonamental.^{24,31}

Si el spin nuclear dels metalls és diferent de 0, cadascun dels senyals observats es trobaria desdoblats en $2nI+1$ components, amb n = número d'àtoms metàl·lics amb spin nuclear I sobre els que es troba deslocalitzat l'electró.

A més del tipus d'anisotropia descrita fins ara, l'efecte que el camp magnètic produeix en el desdoblament dels estats moleculars depèn de l'orientació del camp magnètic respecte la molècula. A la Figura I-4 es suposa el camp magnètic, H , paral·lel a l'eix Z del compost. En molècules amb simetria esfèrica o cúbica, el comportament és el mateix per qualsevol orientació del camp

magnètic respecte a la molècula (existeix un únic valor de g , proper al valor de l'electró lliure, 2.0023). Habitualment, però, el sistema és anisotròpic, i presenta diferents valors de g en funció de la orientació del camp. En sistemes amb simetria axial, les molècules orientades amb l'eix Z (eix de simetria de la molècula) paral·lel al camp aplicat, H , tenen un valor de g anomenat $g_{\text{paral·lel}}$, g_{\parallel} , mentre que, si l'eix Z es troba perpendicular al camp, el valor de g de la transició ($g_{\text{perpendicular}}$, g_{\perp}), és diferent. Anàlogament, si el sistema té simetria ròmbica, s'observen tres diferents transicions, cadascuna amb el seu corresponent valor de g : g_x , g_y i g_z .

Si l'espectre RSE es realitza sobre una mostra policristal·lina, o en solució congelada, les molècules es situaran en diferents orientacions respecte el camp magnètic. Si la molècula té simetria axial, les components X i Y seran equivalents i diferents de la component Z , per tant, en aplicar el camp magnètic, $g_x = g_y \neq g_z$. Així, s'observaran dues transicions, amb g_{\parallel} i g_{\perp} , on la segona transició, corresponent a X i Y , serà el doble d'intensa que la primera, que només correspon a Z . Es poden conèixer els valors dels diferents factors g a partir de la condició de ressonància (equació (I-18)).

L'experiment RSE pot permetre també avaluar el tipus d'interacció entre centres paramagnètics (signe de la constant d'acoblament J). Si $J > 0$, (sistema ferromagnètic), l'estat amb $S = 1$ és el de menor energia i, per tant, va creixent la seva població a mesura que es baixa la temperatura. El senyal RSE, doncs, augmentarà d'intensitat. Contràriament, si $J < 0$, el refredament del sistema despobla progressivament l'estat amb $S = 1$ en favor de l'estat singlet $S = 0$, i el senyal anirà disminuint d'intensitat. La dependència de la intensitat del senyal en funció de la temperatura pot permetre realitzar també un càlcul aproximat de la magnitud de la constant d'acoblament.^{20a,27,32}

1.3. Estudi d'orbitals moleculars. Correlacions magnetoestructurals en compostos dinuclears de Cu(II).

1.3.1. Models orbitalaris. Contribucions a la constant d'acoblament magnètic, J .

Les correlacions magnetoestructurals pretenen trobar una relació entre el comportament magnètic d'un compost i la seva estructura. La majoria dels estudis realitzats es centren en compostos dinuclears de coure (II), ja que, per una banda, la configuració d^9 involucra un sol orbital per cadascun dels àtoms de coure en el procés de superintercanvi i, per altra banda, aquest tipus de compostos existeixen amb una gran diversitat de geometries que permeten establir comparacions entre elles.

Existeixen diferents models orbitalaris per explicar el procés de superintercanvi. La majoria d'aquests models consideren la constant d'intercanvi, J , que apareix en l'hamiltonià HDVV, com a suma de dues contribucions,^{33,34} una ferromagnètica i una antiferromagnètica, segons:

$$J = J_F + J_{AF} \quad (I-22)$$

Els models orbitalaris que més han aprofundit en la teoria del superintercanvi entre centres paramagnètics han estat, per una banda, el proposat per Hay, Thibeault i Hoffmann³⁴ i, per altra banda, el proposat per Kahn.^{1,35} Aquests models consideren un sistema dinuclear A-B, amb un electró sobre cada centre, i on A i B s'enllacen via lligands diamagnètics. L'electró desaparellat de cada centre metàl·lic s'assigna a un orbital, anomenat *orbital magnètic*, representat per Φ_A o Φ_B . Aquests orbitals magnètics són fonamentalment orbitals tipus d de cada metall, amb una certa contribució dels orbitals dels lligands. Si no existeix interacció entre els dos nuclis, els electrons desaparellats es troben centrats sobre els ions metàl·lics, parcialment

deslocalitzats sobre els lligands que envolten cada ió. Aquesta situació es representa esquemàticament a la Figura I-5:

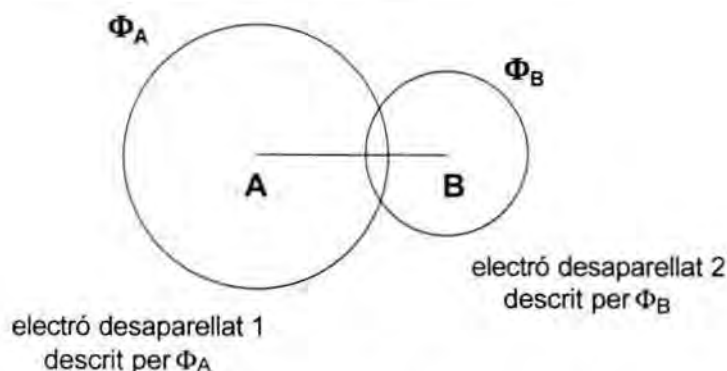


Figura I-5. Representació esquemàtica dels orbitals magnètics en un complex dinuclear A-B

Si es dona acoblament magnètic, es generen dos estats de baixa energia, un estat singlet $S = 0$ i un triplet $S = 1$. Si s'ignoren els efectes d'altres configuracions (de tipus transferència de càrrega metall-metall, amb els dos electrons en el mateix fragment),¹ l'hamiltonià electrostàtic que descriu aquest sistema és:

$$\hat{H} = h(1) + h(2) + (1/r_{12}) \quad (\text{I-23})$$

a on $h(i)$ són hamiltonians monoelectrònics que consideren contribucions d'energia cinètica, d'atracció dels nuclis i de repulsió amb altres electrons, i r_{12} és la distància entre els dos electrons desaparellats. La resolució d'aquest hamiltonià, suposant una sèrie d'aproximacions,^{33a,36} expressa la diferència d'energia singlet-triplet, J , segons l'equació (I-24):

$$J = 2K_{ab} - 2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2} \quad (\text{I-24})$$

Les dues contribucions al valor de J segons l'equació (I-22) són, doncs:

$$J_F = 2K_{ab}$$

$$J_{AF} = -2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2}$$

a on:

- K_{ab} és la integral d'intercanvi bielectrònica, també representada com a j , i que té la forma:

$$K_{ab} = \langle \Phi_A(1)\Phi_B(2) | r_{12}^{-1} | \Phi_A(2)\Phi_B(1) \rangle \quad (\text{I-25})$$

- S és la integral de solapament entre els dos orbitals magnètics:

$$S = \langle \Phi_A(1) | \Phi_B(1) \rangle \quad (\text{I-26})$$

- Δ és la diferència d'energia entre els dos *orbitals moleculars*, γ_1 i γ_2 , construïts a partir dels dos orbitals magnètics Φ_A i Φ_B .

- δ representa la diferència d'energia entre els dos orbitals magnètics, Φ_A i Φ_B (que és igual a zero quan els dos fragments mononuclears es relacionen mitjançant una operació de simetria).

Tots aquests termes són funció dels tipus d'àtoms presents en el compost, i de paràmetres estructurals. La manera d'avaluar la constant J a partir d'aquesta sèrie de termes varia en funció de les aproximacions que suposa cada model.

1.3.2. Model de Hoffmann.³⁴

L'estudi fet per Hay, Thibault i Hoffmann suposa que la contribució ferromagnètica a la constant d'acoblament, J_F , es manté aproximadament constant, dins d'una sèrie de compostos similars, tant si hi ha distorsions com per la presència de diferents substituents. S'aplica també una aproximació a

l'equació (I-24), on es considera $S \approx \Delta$, per tant, J_{AF} proporcional a Δ^2 . Així, doncs, aquest model estudia la variació de J dintre d'una sèrie de compostos únicament en funció de la contribució antiferromagnètica, J_{AF} , que depèn de la diferència d'energia entre els dos últims orbitals moleculars semioocupats.

Els orbitals moleculars implicats en l'intercanvi magnètic es construeixen a partir dels orbitals atòmics d amb més alta energia dels dos àtoms de coure (que són els que contenen l'electró desaparellat de cadascun d'ells), i dels orbitals ocupats de més alta energia dels lligands pontals. Per una geometria de coordinació al voltant del metall tipus pla-quadrada, o piràmide de base quadrada, l'orbital d que conté l'electró desaparellat en el cas d'un coure (II) (orbital atòmic de més alta energia) és de tipus $d_{x^2-y^2}$, amb els lòbuls apuntant cap a les posicions dels lligands basals.^{37,38} Si la geometria al voltant de l'àtom de coure és de tipus bipiràmide trigonal, l'orbital d de més alta energia és de tipus d_{z^2} .^{38,39}

En el cas d'un complex dinuclear de coure (II), els dos orbitals moleculars implicats en el superintercanvi, γ_1 i γ_2 , es construeixen a partir de les combinacions *simètrica* (ϕ_S) i *antisimètrica* (ϕ_A) dels orbitals d dels metalls, juntament amb els orbitals ocupats dels lligands pont amb simetria adequada. Pel cas d'un complex amb geometria tipus pla-quadrada o piràmide de base quadrada i lligands pont monoatòmics, els orbitals involucrats per part dels lligands pont són de tipus p_x i p_y :

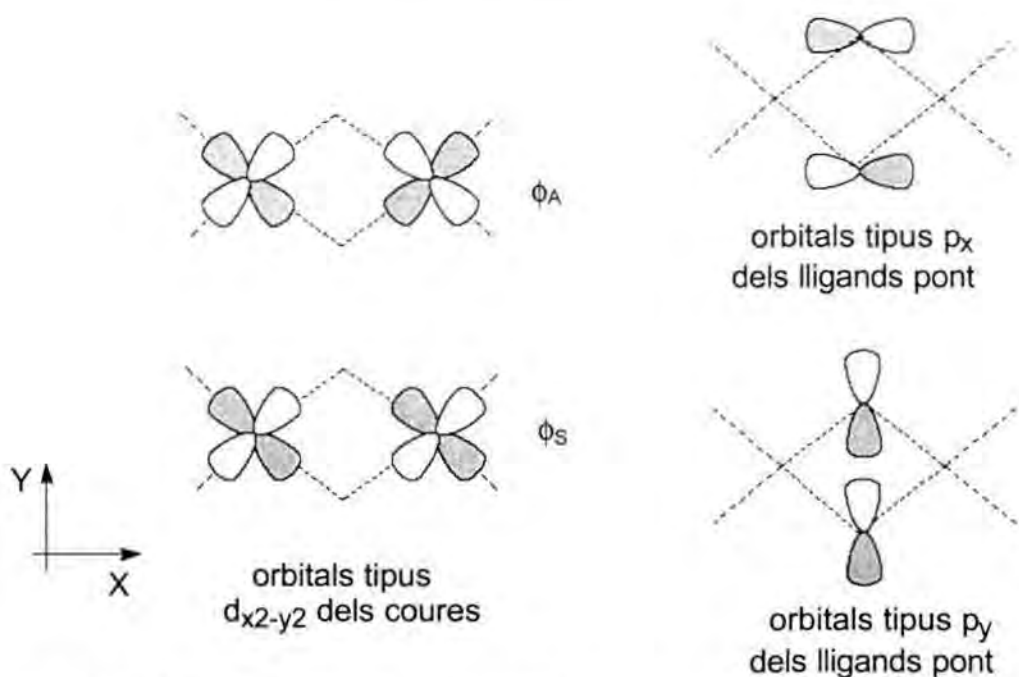


Figura I-6. Orbitals atòmics implicats en la formació dels OM γ_1 i γ_2 .

A la Figura I-7 s'esquemmatitza un fragment del diagrama d'orbitals moleculars generat. Els OM implicats en el superintercanvi són els dos de més alta energia obtinguts a partir dels orbitals atòmics representats a la Figura I-6:

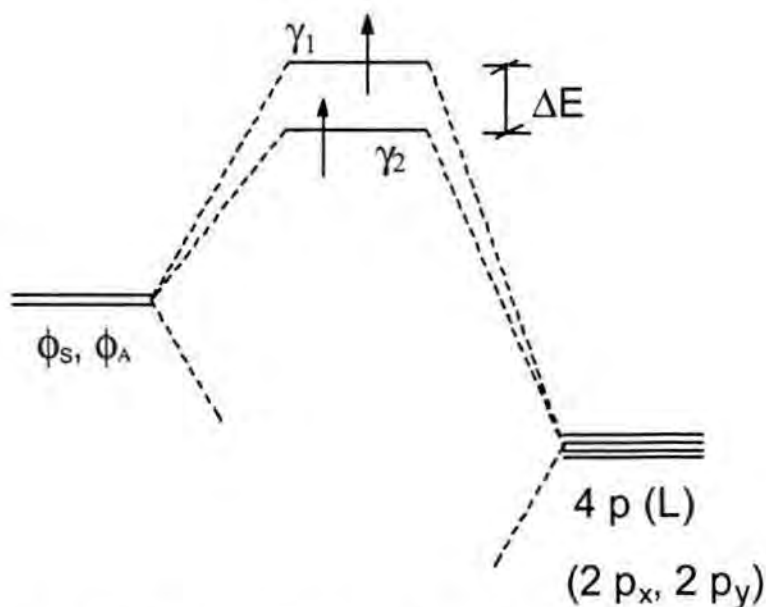


Figura I-7. Fragment del diagrama d'orbitals moleculars per un complex dinuclear de coure (II) amb dos lligands pont.

La diferència d'energia entre els dos orbitals semioocupats, ΔE , dependrà del grau de solapament entre els orbitals atòmics, que és funció de paràmetres estructurals.

A la Figura I-8 s'esquematitzen els dos orbitals atòmics γ_1 i γ_2 , que són de tipus antienllaçant:

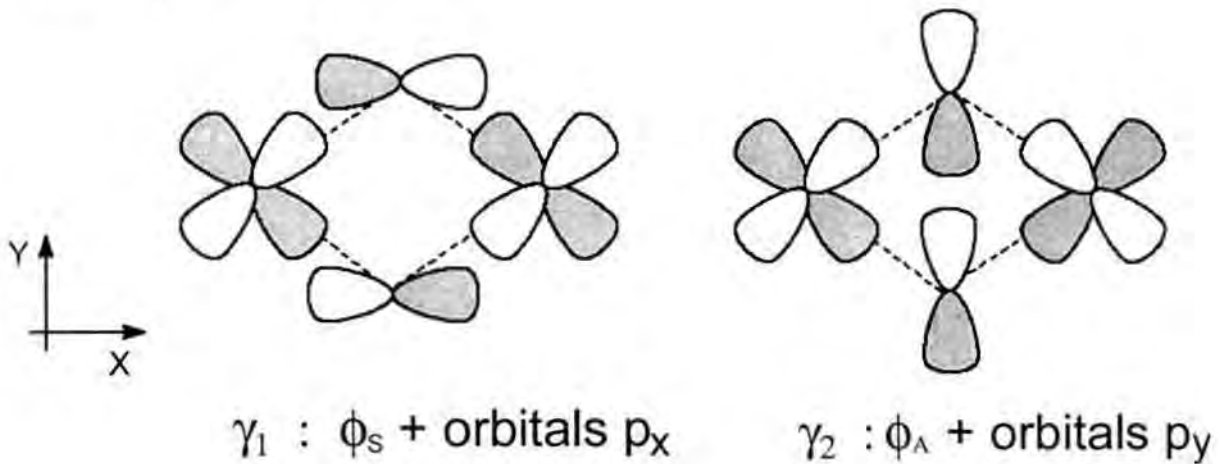


Figura I-8. Orbitals γ_1 i γ_2 per un complex dinuclear de coure (II) amb geometria planar.

La combinació antisimètrica d'orbitals d , ϕ_A , té la simetria adequada per interaccionar, de manera antienllaçant, amb els orbitals tipus p_y dels lligands pontals, mentre que la combinació simètrica, ϕ_S , interacciona favorablement amb els orbitals p_x . Si no es considera cap contribució per part d'altres orbitals atòmics dels lligands pont, aquests dos OM són *degenerats* ($\Delta E = 0$) per una geometria planar i un angle α (angle Cu-L-Cu, on L representa el lligand pont) de 90° . En el cas que es consideri contribució de l'orbital s del pont, l'angle α on $\Delta E = 0$ és major de 90° .

Si ΔE s'anul·la degut a factors estructurals, com en el cas descrit anteriorment, el compost presenta *ortogonalitat accidental* ($\Delta E = 0$, $J_{AF} = 0$). Quan es varien alguns paràmetres estructurals, el solapament per un i altre orbital canvia, i també la seva diferència d'energia, per la qual cosa es perd l'ortogonalitat. La situació d'*ortogonalitat estricta* es dona quan els orbitals d'un i altre metall

tenen diferent simetria i, per tant, el seu solapament és nul (per exemple, en alguns compostos heterodinuclears).

El treball desenvolupat per Hoffmann i col.laboradors consisteix en avaluar, mitjançant càlculs Extended-Hückel,⁴⁰ la diferència d'energia entre els dos orbitals moleculars γ_1 i γ_2 , per diferents distorsions geomètriques, dintre de sèries de compostos similars.

1.3.3. Model de Kahn.^{1, 35}

El model proposat per Kahn considera les dues contribucions, J_F i J_{AF} , dependents de la *densitat de solapament* entre els dos orbitals magnètics, $\rho(i)$:

$$\rho(i) = \Phi_A(i)\Phi_B(i) \quad (I-27)$$

La contribució ferromagnètica és funció de l'*autorepulsió* de la densitat de solapament, i ve donada^{36b} per la integral d'intercanvi bielectrònica (equació (I-25)). Si la densitat de solapament és diferent de zero, independentment del seu signe, $K_{ab} \neq 0$, i existirà, doncs, contribució ferromagnètica al valor de J . Les zones de major densitat de solapament donen les contribucions més importants al valor de J_F .

Aquest model expressa J_{AF} en funció de S^2 (on S és la integral de solapament estesa a tot l'espai, equació (I-26)),⁴¹ de manera que J_{AF} depèn del balanç entre les zones positives i negatives de la densitat de solapament. Els orbitals magnètics seran ortogonals quan la integral de solapament sigui igual a zero (les zones positives i negatives compensen exactament). L'ortogonalitat pot ser, novament, estricta o accidental. Un exemple clàssic que il·lustra el cas d'ortogonalitat estricta és el del compost $\text{CuVO}(\text{fsa})_2 \cdot \text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$,^{33b} on els orbitals del coure i del vanadi són de diferent simetria, per tant donen

solapament nul ($J_{AF} = 0$) i només existeix contribució de J_F a la constant d'acoblament. El compost és, doncs, ferromagnètic.

El valor de la constant d'acoblament serà el resultat de la competència entre aquests dos termes, J_F i J_{AF} , que depenen tant dels paràmetres estructurals del compost com del tipus d'àtom presents.

1.3.4. Correlacions empíriques per compostos dinuclears amb ponts monoatòmics.

Les correlacions proposades per explicar i predir el comportament de compostos dinuclears de coure amb ponts monoatòmics inclouen complexos amb ponts tipus μ -OH, μ -OR i μ -X (on X = Cl, Br). Els compostos bis- μ -X presenten una major flexibilitat en la geometria de coordinació observada, de manera que es coneix l'existència de compostos amb diferents tipus de geometria, generalment distorsionada respecte a qualsevol geometria ideal.

Existeixen correlacions ben establertes per compostos μ -OH, que relacionen la constant d'acoblament J amb l'angle Cu-O-Cu,^{34,42,43} i també amb la distància Cu-Cu.⁴³ Els compostos que segueixen aquesta relació tenen una geometria tipus pla-quadrada o bé piràmide de base quadrada al voltant de cada coure, amb les respectives bases aproximadament coplanars. La unitat $[\text{Cu}(\text{OH})]_2$ és plana,⁴⁴⁻⁴⁷ o bé presenta petites distorsions respecte la planaritat.⁴⁸ Els valors de la constant d'acoblament es comparen seguint el model proposat per Hoffmann (suposant la contribució ferromagnètica, J_F , constant per tota la sèrie de complexos), i la relació que existeix entre l'angle α i la diferència d'energia singlet-triplet, ΔE_{S-T} , és lineal. Els càlculs Extended-Hückel realitzats expliquen la correlació empírica.³⁴ Existeixen també altres càlculs,⁴⁹ basats en desdoblaments energètics dels orbitals d per influència del camp dels lligands, que arriben a conclusions similars per complexos amb dos lligands pont.

Aquesta correlació és vàlida, però, únicament per compostos planars. Distorsions de geometria pla-quadrada⁵⁰ o de la planaritat del pont⁵¹ donen lloc a desviacions d'aquesta relació entre $\Delta E_{S,T}$ i l'angle Cu-OH-Cu (α).

Els compostos μ -OR estudiats no segueixen una relació similar a la descrita pels μ -OH, degut al fet que existeix molta més varietat de geometries.^{42,52} Un estudi fet⁵² per Lintvedt i Glick amb tres compostos μ -OR de diferent geometria relativa va posar de manifest la importància de l'orientació entre els plans magnètics (plans que contenen l'orbital **d** parcialment ocupat de cada metall) i l'angle diedre entre ells, θ . La classificació estructural proposada divideix els compostos en tres grups principals, esquematitzats a la Figura I-9:

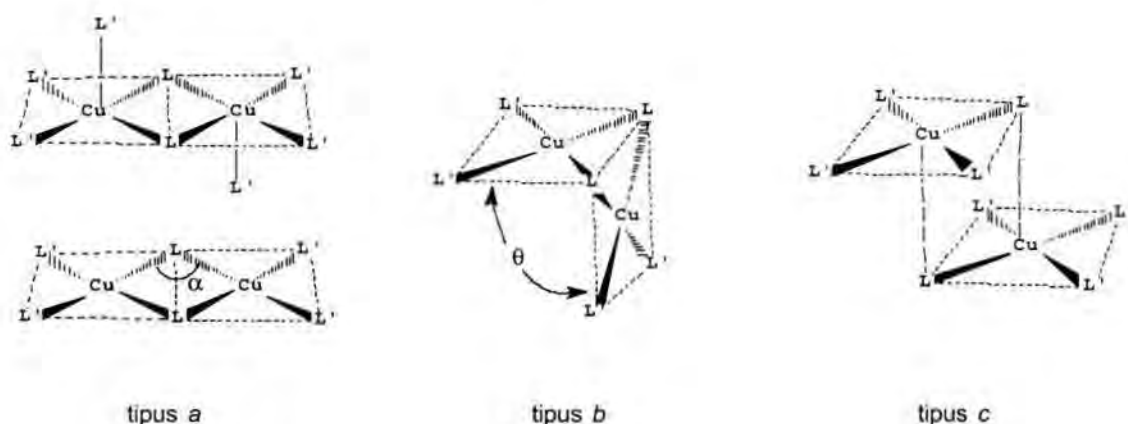


Figura I-9. Orientacions més habituals dels plans magnètics per compostos bis- μ L de coure (II).

A la geometria tipus *a*, els plans magnètics són coplanars. La coordinació al voltant dels àtoms de coure pot ser pla-quadrada, o bé de tipus piràmide de base quadrada.

La geometria tipus *b* presenta un cert angle diedre entre els dos plans magnètics. Els dos lligands pont formen part dels plans.

A la geometria tipus *c*, els àtoms de coure tenen una coordinació tipus piràmide de base quadrada, on els dos plans basals s'uneixen a través d'un lligand apical i un basal (els plans magnètics són paral·lels).

L'estudi de les propietats magnètiques de diferents complexos va demostrar que un factor determinant per la intensitat de l'acoblament és la disposició relativa dels plans magnètics. Així, espècies amb igual angle α , però diferent disposició relativa dels plans basals, donen acoblaments totalment diferents. De la mateixa manera, compostos amb distància Cu-Cu relativament elevada poden donar acoblaments intensos.⁵³ Els compostos tipus *a* són els que presenten acoblaments més importants,⁵⁴ de manera semblant als compostos amb μ -OH. Deformacions en el pla basal d'aquest tipus de compostos porta cap a interaccions més ferromagnètiques.^{54b,55,56} Els dímers tipus *c*, amb plans basals paral·lels, s'acoblen amb *J* petites, positives o negatives,^{52,57-59} mentre que els compostos amb una geometria tetraèdrica al voltant dels àtoms de coure⁶⁰ presenten acoblaments antiferromagnètics forts.

A l'hora d'establir correlacions, doncs, només són comparables complexos pertanyent al mateix tipus de geometria, segons la classificació estructural anterior (la correlació feta pels compostos μ -OH és vàlida perquè tots ells tenen una geometria on els plans magnètics es troben coplanars, tipus *b* a la classificació de la Figura I-9).

Els estudis de compostos μ -halogenats són també complicats. La flexibilitat de la seva geometria de coordinació, sumada al fet que poden existir lligands *coordinats* i *semicoordinats* (enllaços molt més febles, i distàncies d'enllaç majors) resulten en una gran varietat de possibles vies d'intercanvi. Les distàncies i angles d'enllaç varien dintre d'un rang més ampli que en el cas de compostos μ -OR, fet que sovint fa difícil la classificació d'un compost dintre d'un tipus concret de geometria.^{19,61,62} L'entorn de coordinació al voltant del coure pot ser de tipus bipiràmide trigonal,⁶²⁻⁶⁷ piràmide de base quadrada^{18,20b,61,68-70} o pla-quadrat.^{71,72} També existeixen compostos amb geometria tetraèdrica⁷³ o octaèdrica,⁷⁴ però són menys comuns. Els compostos presenten, en la majoria dels casos, distorsions respecte la geometria ideal.

A causa de les distorsions geomètriques, les correlacions existents per compostos μ -halogenats són menys precises que les trobades pels complexos plans bis- μ -OH. Les dues correlacions més importants descrites amb compostos μ -Cl comparen:

➤ compostos amb plans basals coplanars (tipus a).

➤ compostos amb geometria tipus piràmide de base quadrada (tipus c), considerant desviacions cap a geometria de tipus bipiràmide trigonal, ja que aquests dos tipus d'estructura són interconvertibles per deformació angular:

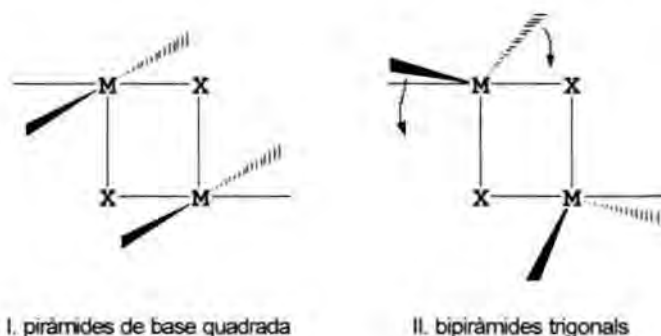


Figura I-10. Estructures de tipus axial-equatorial relacionades per deformació angular.

I.3.4.a. Relació entre J i angle α per compostos amb plans basals coplanars.⁶⁸

La geometria "model" per aquests compostos seria l'anomenada *geometria tipus a* (plans magnètics coplanars) de la classificació de Lintvedt i Glick,⁵² descrita a la Figura I-9. Aquests complexos segueixen una relació aproximadament *lineal* entre el valor de J i l'angle α , de manera semblant als compostos μ -OH.⁶⁸ Càlculs teòrics³⁴ i descripcions qualitatives⁷⁵ realitzats a partir d'un complex model amb Cl pont prediuen un comportament d'aquest tipus. Alguns dels complexos que segueixen aquesta relació contenen l'entitat $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, amb petites variacions estructurals degudes al canvi de contraió. La

sèrie de compostos correlacionats es mostra a la Taula I-1, on es detalla el valor de α i ΔE_{S-T} pels complexos comparats. El valor de ΔE_{S-T} representa la diferència d'energia $E_{\text{SINGLET}} - E_{\text{TRIPLET}}$, de manera que un valor de $\Delta E_{S-T} < 0$ correspon a una interacció antiferromagnètica:

Taula I-1. Valor de ΔE_{S-T} i de l'angle α per complexos $\mu\text{-Cl}$ amb geometria tipus

a.

	Compost	α	ΔE_{S-T} (cm^{-1})	Ref
1	(Ph ₄ P) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	93.2	53.4	81
2	(Ph ₄ As) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	93.8	45.1	80
3	(4-BzpipdH) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	95.3	41.7	79a
4	[CuCl(HB(1-pz) ₃)]	94.4	33.7	68
5	(Me ₂ NH ₂) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	95.6	≈ 20	17
6	(i-PrNH ₃) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	95.5	-19.46	78a
7	(melH ₂)Cu ₂ Cl ₆	95.8	-37.53	72b
8	K ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	95.9	-38.23	78b
9	(paraquat)Cu ₂ Cl ₆	97.5	-26.41	79a
10	(morphH) ₂ Cu ₂ Cl ₆	95.8	-61.16	72c
11	(DBTTF)[Cu ₂ Cl ₆]	96.2	-93.12	71b

A la Figura I-11 es mostren els valors de ΔE_{S-T} en funció de l'angle Cu-Cl-Cu, α , per aquesta sèrie de compostos bis- $\mu\text{-Cl}$, on la línia discontinua representa la correlació trobada pels compostos $\mu\text{-OH}$, mentre que la línia contínua correspon a la relació anàloga per complexos $\mu\text{-Cl}$:

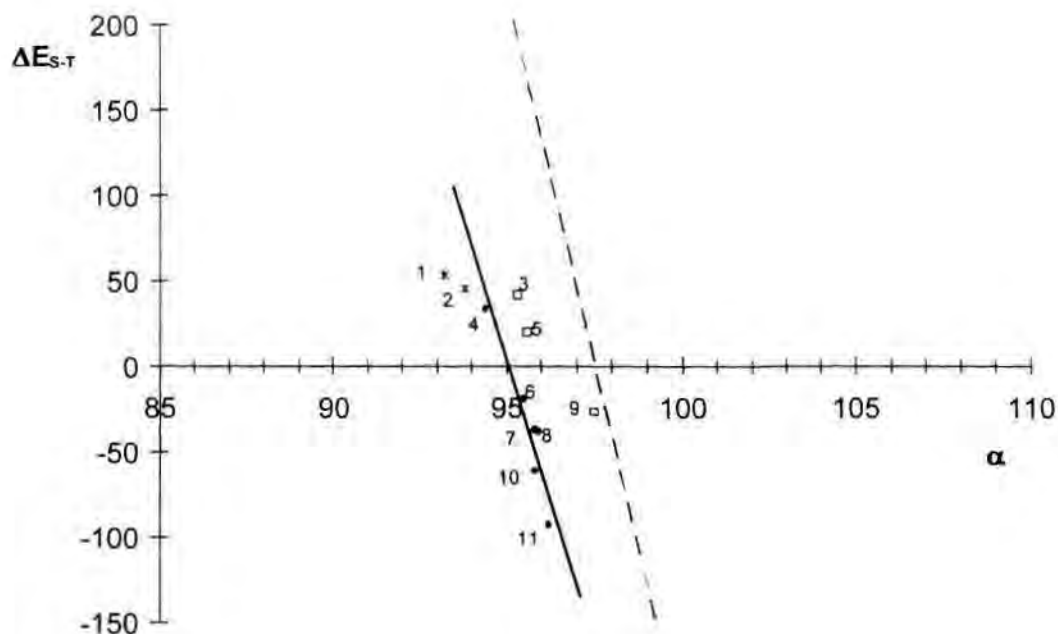


Figura I-11. Correlació entre ΔE_{S-T} i angle α per compostos μCl amb geometria tipus a.

Es pot observar que alguns dels complexos es desvien considerablement de la tendència general definida per la línia contínua, degut a deformacions en l'estructura que eliminen la coplanaritat entre els plans magnètics.

Els dos tipus de distorsions més comuns s'esquematitzen a la **Figura I-12**. En el tipus I, existeix un angle σ entre el pla Cu_2Cl_2 central i els plans CuX_3 terminals.⁷⁶ En el tipus II, l'angle τ entre el pla Cu_2Cl_2 central i els plans Cu_2X_2 terminals porta cap a una geometria tetraèdrica.⁷⁷

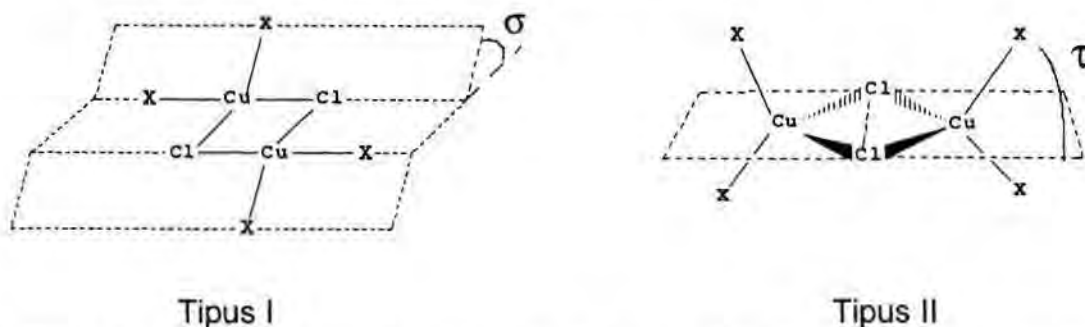


Figura I-12. Deformacions dels plans magnètics en compostos amb geometria tipus a.

Si les desviacions respecte la planaritat són petites, els comportament s'adapta acceptablement a la tendència descrita per la línia contínua a la Figura I-11 (compostos 4, 6-8, 10, 11^{68,71b,72b-c,78}). La desviació de la resta de compostos es deu a distorsions importants com les descrites a la Figura I-12. Els compostos 3, 5 i 9^{17,79} presenten deformacions de Tipus I, amb angles σ entre 20° i 32°, mentre que els compostos 1 i 2 es desvien de la planaritat amb un cert angle τ (deformació Tipus II).^{80,81}

Ha estat descrita una relació entre $\Delta E_{s,\tau}$ i l'angle σ (deformació tipus I),^{79a} confirmada amb càlculs tipus Extended-Hückel⁸² i aplicable només a compostos amb angle Cu-Cl-Cu de $\alpha = 95.5 \pm 0.3$, on es dedueix que els dos orbitals moleculars implicats en l'intercanvi magnètic esdevenen degenerats per un angle α d'aproximadament 32°, i el pas de comportament antiferromagnètic a ferromagnètic es dona aproximadament per angles de 25°.

També s'ha fet un estudi de sistemes μ -X en funció de l'angle τ .^{34,83} En general, compostos amb angle τ diferent de zero presenten acoblaments més antiferromagnètics.

L'angle θ entre plans magnètics, contràriament a l'efecte produït per l'angle τ , porta cap a ferromagnetisme.^{56,72b-d} És difícil, però, establir relacions degut a l'elevat número de paràmetres que influencien la intensitat i el tipus d'acoblament.

I.3.4.b. Relació entre J i α/R per compostos amb plans basals paral·lels⁶⁷ (geometria tipus c).

Aquesta correlació s'aplica a compostos amb la geometria descrita a la Figura I-10 i on, en general, l'entorn de coordinació de cada àtom de coure es completa amb àtoms de N o altres Cl. En aquest tipus de compostos, amb plans basals

paral·lels, la geometria del cor Cu_2Cl_2 presenta, habitualment, una distància d'enllaç considerablement major que l'altra, formant un rectangle.

La correlació suposa ΔE_{S-T} dependent del quocient α/R , a on R representa la distància Cu-Cl més llarga a la zona del cor Cu_2Cl_2 . Els paràmetres dels compostos s'especifiquen a la Taula I-2:

Taula I-2. Valor de ΔE_{S-T} i de l'angle α per complexos $\mu\text{-Cl}$ amb geometria tipus

G.

	Compost	dR	ΔE_{S-T} (cm^{-1})	ref.
1	$[\text{Cu}(\text{TMSO})\text{Cl}_2]_2$	29.3	-17.0	70a
2	$[\text{Cu}_2(\text{baamo})_2\text{Cl}_2]$	29.52	12	87
3	$[\text{Cu}(2\text{-pic})_2\text{Cl}_2]_2$	29.9	-7.4	84a
4	$[\text{Cu}(\text{tmen})\text{Cl}_2]_2$	30.7	-5.6	84b
5	$[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{en})\text{Cl}_2]_2$	31.4	-2.1	84c
6	$[\text{Cu}(\text{Pypep})\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.18	-4.6	69
7	$[\text{CuCl}_2(\text{TTPP1})]_2$	32.15	-7.4	20b
8	$[\text{Cu}(\text{dmg})\text{Cl}_2]_2$	32.6	6.3	85
9	$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	33.02	-5.9	61
10	$[\text{Cu}(\text{dien})\text{Cl}]_2(\text{ClO}_4)_2$	33.5	0.4	18
11	$[\text{Cu}(\text{bpdio})\text{Cl}_2]_2$	33.99	4.87	74
12	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_5]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	34.01	5.6	64c
13	$[\text{CuCl}_2(\text{TTPP2})]_2$	34.18	-20.8	20b
14	$[\text{Cu}(4\text{-Meox})_2\text{Cl}_2]_2$	34.4	-2.6	18
15	$[\text{Cu}(\text{Et}_3\text{en})\text{Cl}_2]_2$	34.8	0.1	67
16	$[\text{Rh}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.96	-13.8	65
17	$[\text{Cu}(4\text{-Metz})(\text{DMF})\text{Cl}_2]_2$	35.0	-3.4	67
18	$[\text{Ir}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35.06	-13.0	65
19	$[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35.2	-14.6	65
20	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(2\text{pyq})_2]$	38.7	-10	86
21	$[\text{Cu}(\text{Guan})\text{Cl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40.0	-82.6	63
22	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{NH}_2]_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$	40.73	-53.8	62

La relació entre el quocient α/R i la diferència d'energia singlet-triplet, ΔE_{S-T} , s'esquematitza a la Figura I-13:

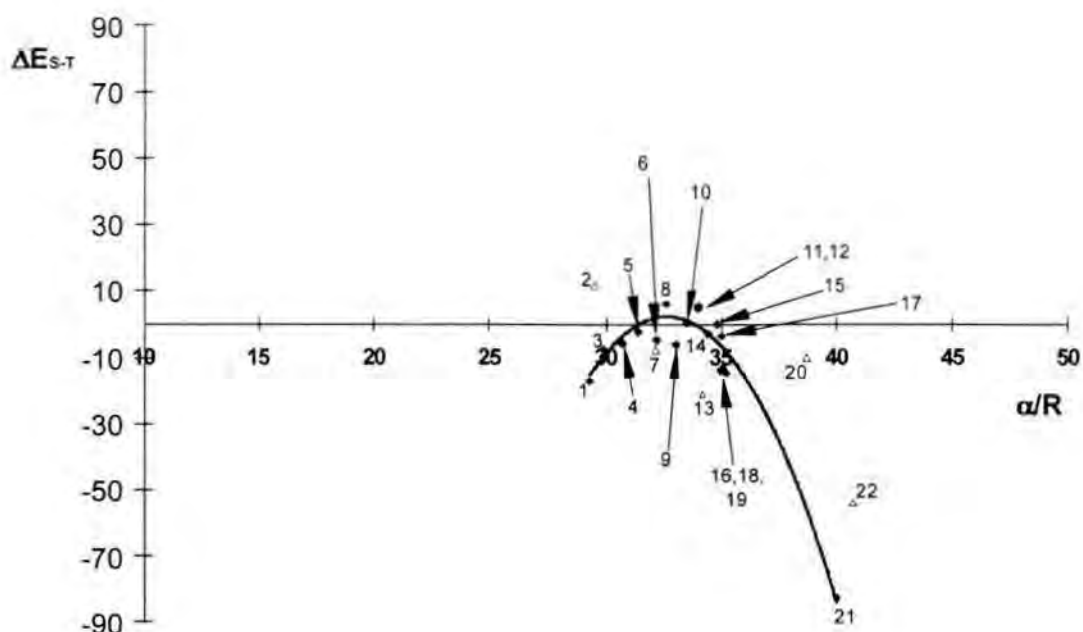


Figura I-13. Correlació de Hatfield per compostos amb plans magnètics paral·lels.

La corba presenta un màxim a la zona de $\alpha/R \approx 33$, on les constants d'acoblament són molt properes a zero. Per compostos amb valor de α/R major o menor es prediu un acoblament de tipus antiferromagnètic. Els extrems de la corba, compostos 1^{70a} i 21^{63} presenten, respectivament, una distorsió cap a tetraedre i cap a bipiràmide trigonal. La distorsió descrita com a "tetraèdrica", esquematitzada a la **Figura I-14**, implica un allargament de la distància apical i una variació dels angles d'enllaç al voltant de l'àtom de coure, de manera que els quatre lligands més fortament enllaçats es troben als vèrtexs d'un tetraedre distorsionat:

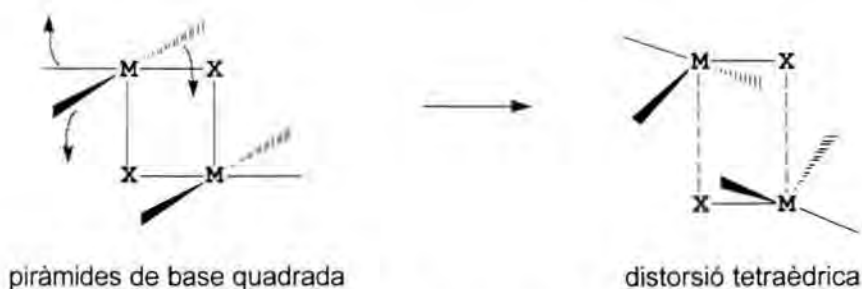


Figura I-14. Distorsió tetraèdrica de la coordinació tipus piràmides de base quadrada.

La distorsió cap a bipiràmide trigonal, contràriament, disminueix la llargada d'aquest enllaç, que passa a ocupar una posició equatorial. Els compostos 15-19^{65, 67} han estat descrits, anàlogament al compost 21, amb aquesta geometria. Tots ells tenen angles Cu-Cl-Cu majors de 90°, concretament entre 94.5° i 97.9°.

Els complexos 3-6^{69, 64} i 8-10^{18, 61, 85} presenten una geometria tipus piràmide de base quadrada, amb els plans magnètics paral·lels (tipus I descrit a la Figura I-10), i angles Cu-Cl-Cu entre 84.8° i 100.63°. Altres compostos, que també segueixen relativament bé la corba traçada, tenen altres geometries, com ara octaèdrica (cas del compost 11⁷⁴), una coordinació tipus 4+1+1'⁶² (complex 7^{20b}), o bipiramidal trigonal, amb els dos àtoms de Cl pont formant part dels plans equatorials d'ambdues bipiràmides (compost 12^{64c}).

Malgrat que molts compostos s'adapten bé a la relació, existeixen d'altres que, tot i pertànyer als tipus de geometria vàlids per aquesta correlació, se'n desvien notablement. En alguns d'ells, concretament els complexos 13,^{20b} 20⁸⁶ i 22,⁶² la geometria està descrita com a bipiramidal trigonal, però existeix una marcada desviació cap al tipus a de la classificació presentada a la Figura I-9 (piràmides de base quadrada amb plans magnètics coplanars). La geometria en el compost 2 és de tipus bipiramidal trigonal amb els dos lligands pont a posicions equatorials,⁸⁷ i té enllaços Cu-O, que podrien ser la causa de la desviació, ja que l'electronegativitat dels àtoms enllaçats al metall influeix sobre la magnitud de l'acoblament³⁴ (aquest fet ha estat evidenciat comparant compostos

isomòrfics amb àtoms de Cl i de Br pontals,^{17,70b, 72c} on les interaccions eren més antiferromagnètiques pels compostos amb Br⁻)

Aquesta relació entre α/R i ΔE_{S-T} no té una expressió analítica que la defineixi. S'ha suggerit que podria ser funció d'una expressió exponencial del tipus $\exp(-bR)$.⁸⁸ També s'ha proposat diferenciar,⁶¹ a l'hora d'establir la correlació, entre els diferents tipus de geometria, classificant els compostos en funció de si són piràmides de base quadrada regulars, o bé distorsionats cap a geometria tetraèdrica o trigonal,⁸⁹ i generant una corba similar per cadascun dels diferents tipus de coordinació. Aquesta proposta, malgrat ser més específica, tampoc prediu amb certesa el comportament d'un complex d'estructura coneguda.

Així, per compostos μ -Cl, qualsevol correlació que es vulgui aplicar serà vàlida només per un tipus concret de geometria. A més, són únicament orientatives respecte al comportament que presentarà qualsevol compost d'aquest tipus, ja que cap d'elles pot considerar al mateix temps la influència de tots els diferents factors estructurals que determinen la magnitud de l'acoblament.

1.4. Referències.

- ¹ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 834.
- ² (a) B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1952**, 214, 451;
(b) J. N. Van Niekerk, F. K. L. Shoening, *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 227.
- ³ (a) C. J. Cairns, H. D. Busch, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, 69, 1; (b) O. Kahn, *Structure and Bonding*, **1987**, 68, 89; (c) R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, "Magnetic Properties of Transition-Metal Compounds", Springer Verlag, Berlin, **1977**.
- ⁴ P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 106, 25.
- ⁵ E. I. Salomon, D. E. Wilcox, a "Magneto-structural correlations in exchange coupled systems"; D. Gatteschi, O. Kahn, R. D. Willett, Eds. ; NATO Advanced Study Institute Series, Vol C140, D. Reidel, Dordrecht, Holland, **1984**, 463.
- ⁶ G. Challa, W. Chen, J. Reedijk, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1992**, 59, 59.
- ⁷ J. Reedijk, "Bioinorganic Catalysis", Marcel Dekker, New York, **1993**.
- ⁸ (a) E. I. Solomon, a *Copper Proteins*; Spiro, T. G., Eds. ;Wiley-Interscience: New York, **1986**; Capítol 2; (b) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3690.
- ⁹ H. Tin-That, K. A. Magnus, *J. Inorg. Biochem.*, **1993**, 51, 65.
- ¹⁰ (a) E. Bulugiu, *J. Phys. Chem. Solids*, **1980**, 41, 1175; (b) L. Banci, A. Bencini, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 393;(c) E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 1763.

¹¹ (a) P. A. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1926**, 112, 661; **1929**, 123, 714;
(b) W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1926**, 38, 411; **1928**, 49, 619.

¹² J. H. Van Vleck, "Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press, London i New York, **1932**.

¹³ B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1952**, 214, 451.

¹⁴ A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1971**, 5, 45.

¹⁵ M. L. Boillot, Y. Journaux, A. Bencini, D. Gatteschi, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 263.

¹⁶ R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Berlag, Berlin Heidelberg, **1986**.

¹⁷ C. Chow, R. D. Willett, B. C. Gerstein, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 205.

¹⁸ S. K. Hoffmann, D. K. Towle, W. E. Hatfield, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, J. Weiss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 161.

¹⁹ D. J. Hodgson, E. Pedersen, *Acta Chem. Scand. A36*, **1982**, 281.

²⁰ (a) S. K. Hoffmann, D. K. Towle, W. E. Hatfield, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1307-1312; (b) C. R. Lucas, S. Liu, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 85.

²¹ W. D. McFadyen, R. Robson, H. Schaap, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1777.

²² B. E. Myers, L. Berger, S. A. Friedberg, *J. Appl. Phys.*, **1969**, 40, 1149.

²³ A. Bencini, D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1990**.

- ²⁴ J. Owen, E. A. Harris, "Electron Paramagnetic Resonance"; S. Geschwind E. ; Plenum Press, New York, **1972**.
- ²⁵ D. Gatteschi, O. Kahn, R. D. Willet, a ref. 5.
- ²⁶ R. S. Drago, "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders, Philadelphia, **1977**.
- ²⁷ O. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2929.
- ²⁸ J. F. Boas, R. H. Dunhill, J. R. Pilbrow, R. C. Srivastava, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 94.
- ²⁹ A. Bencini, D. Gatteschi, "Transition Metal Chemistry", G. A. Melson, B. N. Figgis Eds., Marcel Dekker, New York, **1982**, Vol. 8, 1.
- ³⁰ (a) L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 761; (b) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 704.
- ³¹ T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 444.
- ³² (a) T. A. Kennedy, S. H. Choh, G. Seidel, *Phys. Rev. B: Solid State*, **1971**, 2, 3645; (b) T. Okuda, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1970**, 28, 308.
- ³³ (a) O. Khan, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 268; (b) O. Kahn, P. Tola, J. Galy, H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3931,
- ³⁴ P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.
- ³⁵ (a) O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 62, 3; (b) O. Kahn, a ref. 5.

- ³⁶ (a) J. J. Girerd, M. F. Charlot, O. Kahn, *Mol. Phys.*, **1977**, *34*, 1063; (b) P. Tola, O. Kahn, C. Chauvel, H. Coudanne, *Nouv. J. Chim.*, **1977**, *1*, 467.
- ³⁷ W. H. Watson, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1879.
- ³⁸ A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 365.
- ³⁹ B. J. Hathaway, D. E. Billing, R. J. Dudley, R. J. Fereday, A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 806.
- ⁴⁰ (a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397; (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.*, **1962**, *36*, 2179, 3489; **1962**, *37*, 2782.
- ⁴¹ M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 837.
- ⁴² D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, *19*, 173.
- ⁴³ V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2107.
- ⁴⁴ T. P. Mitchell, W. H. Bernard, J. R. Wasson, *Acta Crystallogr.*, **1970**, *B26*, 2096.
- ⁴⁵ (a) D. Y. Jeter, D. L. Lewis, J. C. Hempel, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1958; (b) D. L. Lewis, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2216.
- ⁴⁶ (a) D. L. Lewis, K. T. McGregor, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *ibid.*, **1974**, *13*, 1013; (b) E. D. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *ibid.*, **1974**, *13*, 1654.
- ⁴⁷ K. T. McGregor, N. T. Watkins, D. L. Lewis, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, *9*, 423.

- ⁴⁸ (a) J. A. Barnes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Chem. Commun.* **1970**, 1593;
(b) A. T. Casey, B. F. Hoskins, F. D. Whillans, *Chem. Commun.*, **1970**, 904.
- ⁴⁹ A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 31, 11.
- ⁵⁰ R. M. Countryman, W. T. Robinson, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2013.
- ⁵¹ M. F. Charlot, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1410.
- ⁵² R. L. Lintvedt, M. D. Glick, B. K. Tomlonovic, D. P. Gavel, J. M. Kuszaj, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1633.
- ⁵³ J. A. Bertrand, J. H. Smith, P. G. Eller, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1649.
- ⁵⁴ (a) C. M. Harris, E. Sinn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 2723; (b) E. Sinn, W. T. Robinson, *Chem. Commun.*, **1972**, 359.
- ⁵⁵ P. Gluvchinsky, G. M. Mockler, P. C. Healy, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1156.
- ⁵⁶ M. F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrece-Abaul, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1675.
- ⁵⁷ W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 216.
- ⁵⁸ G. W. Inman, W. E. Hatfield, R. F. Drake, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2425.
- ⁵⁹ D. Hall, S. V. Sheat, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 460.
- ⁶⁰ (a) A. Pajunen, M. Lehtonen, *Suomen Kemistilehti*, **1971**, b44, 200.

- ⁶¹ T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 285.
- ⁶² J. T. Blanchette, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 843.
- ⁶³ J. A. Carrabine, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 369.
- ⁶⁴ (a) D. J. Hodgson, P. K. Hale, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1061; (b) I. Søtofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A35*, **1981**, 733; (c) A. Tosik, W. Maniukiewicz, M. Bukowska-Strzyzewska, J. Mrozinski, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 190, 193.
- ⁶⁵ S. K. Hoffmann, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1194.
- ⁶⁶ (a) W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1981**, B37, 945; (b) D. B. Brown, J. W. Hall, J. M. Helis, E. G. Walton, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2675.
- ⁶⁷ W. E. Marsh, K. C. Patel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 511.
- ⁶⁸ S. G. N. Roundhill, D. M. Roundhill, D. R. Bloomquist, C. Landee, R. D. Willett, D. M. Dooley, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 831.
- ⁶⁹ S. J. Brown, X. Tao, T. A. Wark, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1581.
- ⁷⁰ (a) D. D. Swank, G. F. Needham, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 761; (b) W. E. Marsh, D. S. Eggleston, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 70, 137; (c) M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 204, 239.

- ⁷¹ (a) M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, **1985**, C41, 688;(b) C41, 197.
- ⁷² (a) R. D. Willett, C. Dwiggin, R. F. Kruh, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2429; (b) A. Colombo, L. Menabue, A. Motori, G. C. Pellacani, W. Porzio, F. Sandrolini, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2900; (c) B. Scott, U. Geiser, R. D. Willett, B. Patyal, C. P. Landee, R. E. Greeney, T. Manfredini, G. C. Pellacani, A. B. Corradi, L. P. Battaglia, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2454; (d) R. D. Willett a ref. 5.
- ⁷³ J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1950.
- ⁷⁴ C. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 127, L29.
- ⁷⁵ R. D. Willett, O. L. Liles, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1666.
- ⁷⁶ B. Scott, R. D. Willett, *J. Appl. Phys.*, **1987**, 61, 3289.
- ⁷⁷ R. D. Willett, U. Geiser, *Acta Chem. Croat.*, **1984**, 57, 751.
- ⁷⁸ (a) S. A. Roberts, D. R. Bloomquist, R. D. Willett, H. W. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2103; (b) M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 900.
- ⁷⁹ (a) S. O'Brien, R. M. Gaura, C. P. Landee, B. L. Ramakrishna, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 141, 83; (b) S. Lahiry, R. Kakkar, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 78, 379.
- ⁸⁰ R. D. Willett, C. Chow, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, 30, 207.
- ⁸¹ M. Textor, E. Dubler, R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1361.

- ⁸² (a) S. O'Brien, R. M. Gaura, C. P. Landee, B. L. Ramakrishna, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *141*, 83; (b) R. D. Willett, T. Grigereit, K. Halvorson, B. Scott, *Proc. -Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **1987**, *98*, 147.
- ⁸³ R. Fletcher, S. O'Brien, D. R. Bloomquist, J. J. Hansen, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 330.
- ⁸⁴ (a) W. E. Marsh, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2679; (b) E. D. Estes, W. E. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 106; (c) D. W. Phelps, W. H. Goodman, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2266.
- ⁸⁵ M. Megnamisi-Bélombé, M. A. Novotny, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2470.
- ⁸⁶ E. G. Bakalbassis, J. Mrozinski, S. P. Perlepes, N. Hadjiliadis, F. Lianza, A. Albinati, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 3209.
- ⁸⁷ E. Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, J. Mrozinski, D. M. Ho, E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *158*, 37.
- ⁸⁸ J. Glerup, D. J. Hodgson, E. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser A*, **1983**, *37*, 161.
- ⁸⁹ B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *41*, 423.

OBJECTIUS.

➤ Síntesi i caracterització espectroscòpica i estructural de compostos dinuclears de Cu(II) amb el lligand *dpt* (on *dpt* representa el lligand N,N-bis-(3-aminopropil)amina).

➤ Estudi de les propietats magnètiques dels complexos obtinguts, i comparació amb les correlacions magneto-estructurals existents.

➤ Interpretació del comportament magnètic a partir de càlculs d'orbitals moleculars.

➤ Estudi de la coordinació de CO₂ atmosfèric per donar complexos polinuclears.

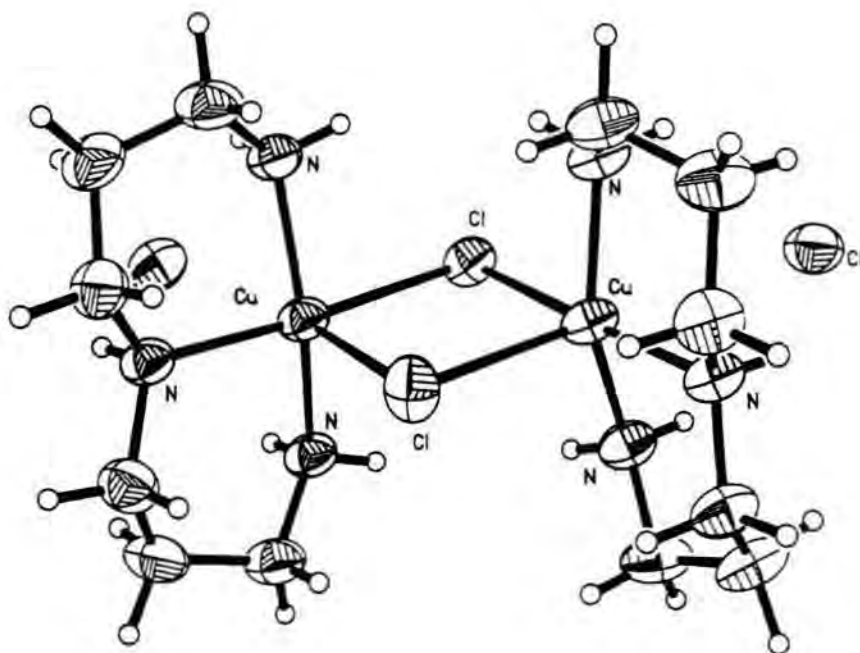
➤ Estudi estructural i magnètic dels complexos polinuclears, i comparació amb el comportament d'espècies anàlogues.

Síntesi, estructura i propietats magnètiques d'un nou compost dinuclear, bis- μ -Cl, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, amb estructura inusual i acoblament ferromagnètic.

II. Síntesi, estructura i propietats magnètiques d'un nou compost dinuclear bis- μ -Cl, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, amb estructura inusual i acoblament ferromagnètic.

II.1. Introducció gràfica de continguts.

S'ha preparat i caracteritzat, tant des d'un punt de vista magnètic com estructural, un nou complex dinuclear de coure(II) amb lligands clor pont, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$. L'estructura d'aquest complex és inusual i consisteix en dues piràmides de base quadrada que comparteixen una aresta *base-posició apical*. Estudis magnètics realitzats per aquest complex mostren la presència d'un fort acoblament ferromagnètic ($J = 42.94 \text{ cm}^{-1}$) i d'un cert acoblament antiferromagnètic interdinuclear ($J' = -3.92 \text{ cm}^{-1}$) que té lloc a través dels contraions Cl al llarg de la xarxa.



II.2. Sumari.

S'han preparat els complexos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{X}_2$ (dpt = dipropilèntriamina; X = Cl, **1**; $\text{X}_2 = (\text{Cl})(\text{BPh}_4)$, **2**) i s'han estudiat les seves propietats magnètiques. S'ha resolt l'estructura cristal·lina del complex **1**. El compost pertany al grup espacial C2/c amb Z = 4, $a = 17.201(2)$ Å, $b = 10.873(2)$ Å, $c = 11.835(2)$ Å, i $\beta = 99.720(10)^\circ$. La geometria al voltant de cada coure és aproximadament de piràmide de base quadrada distorsionada. Els tres àtoms de nitrogen del lligand dpt i un dels lligands Cl pontals formen la base de la piràmide, mentre que l'altre clorur pont ocupa la posició apical. Les dues piràmides comparteixen una aresta *base-posició apical* amb els plans basals perpendiculars, conformant una estructura que no havia estat mai trobada fins el moment en aquest tipus de dímers. Els contraions clorur són responsables d'interaccions intermoleculars a través de ponts d'hidrogen, formant cadenes de dímers al llarg de la xarxa. Les mesures de susceptibilitat magnètica indiquen un acoblament ferromagnètic entre els dos centres de Cu(II) ($J = 42.94 \text{ cm}^{-1}$ per **1** i $J = 13.89 \text{ cm}^{-1}$ per **2**). Les interaccions intermoleculars i el ZFS s'inclouen en el paràmetre J' (**1**, $J' = -3.92 \text{ cm}^{-1}$; **2**, $J' = -2.9 \text{ cm}^{-1}$). Càlculs Extended-Hückel realitzats sobre el complex **1** posen de manifest que la interacció intramolecular té lloc únicament a través del lligand $\mu\text{-Cl}$ basal (amb un angle CuCl(1)Cu de 91.4°), fet que corrobora la interacció ferromagnètica observada.

II.3. Introducció.

Els complexos binuclears de coure (II) amb lligands pontals monoatòmics han estat objecte d'intensius estudis al llarg de les tres últimes dècades, tant des d'un punt de vista estructural com magnètic.

Els complexos de coure (II) amb lligands pontals $\mu\text{-OH}$ i estructura $\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}$ a la zona del cor són abundants i notablement similars des d'un punt de vista estructural. Aquesta homogeneïtat estructural, junt amb el fort acoblament magnètic J exhibit per aquest tipus de cor, ha permès establir una correlació magnetoestructural ben definida¹⁻⁵.

La substitució del lligand hidroxó pontal per lligands OR produeix distorsions estructurals donant lloc a complexos amb diferents tipus de geometria i, per tant, impedit l'establiment d'una correlació magnetoestructural basada únicament en angles i distàncies^{3,6-8}.

Els complexos dinuclears de coure (II) que contenen lligands cloro pontals amb una entitat de tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ exhibeixen una gran varietat d'estructures amb diferents distàncies (Cu-Cl) i angles (CuClCu) d'enllaç, que són funció dels lligands coordinats i també dels contraions.⁹⁻¹⁵ Com a conseqüència, per aquest tipus de compostos, el superintercanvi depèn de diversos orbitals i, per tant, cada tipus estructural de dímer ha d'ésser estudiat per separat per tal de poder definir correlacions magnetoestructurals vàlides.

En aquest punt presentem la síntesi, estructura i propietats magnètiques d'un nou complex dinuclear de coure (II) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, **1**, amb una estructura inusual que no ha estat prèviament observada per cap dels complexos $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ descrits fins el moment.

II.4. Secció experimental.

Materials i reactius. El clorur de coure (II) dihidratat, 99.8%, i el tetrafenilborat sòdic, >99.5%, es van obtenir de Probus. La dipropilentriamina (dpt), 98%, es

va encarregar a Aldrich. Tots els dissolvents són de SDS (purs per síntesi) i es van utilitzar sense purificació posterior.

[Cu₂(μCl)₂(dpt)₂]Cl₂ (1). Aquest compost es va sintetitzar per dues rutes diferents.

Mètode A. Es van dissoldre 100 mg (0.137 mmol) de clorur de bis(μcloro)-(3,7,11,19,23,27-hexaazatriciclo[27.3.1.1^{13,17}]tetratriaconta-1(32),2,11,13(14),15,17(34),18,27,29(33),30-decaè) dicoure(II)¹⁶ en 15 mL de metanol. Es van afegir 10 mL d'aigua i es va agitar la solució blava resultant durant 0.5 h. Seguidament es va reduir el volum a sequetat i es va dissoldre el residu en 5 mL de metanol. L'addició d'èter (10 mL) va produir un precipitat blau fosc que va ser filtrat, rentat amb metanol fred (5 mL) i èter (3 x 5 mL) i assecat al buit. Rendiment: 42 mg (57.7%). Anàl. Calc. per C₁₂H₃₄N₆Cl₄Cu₂: C, 27.1; H, 6.5; N, 15.8. Exper.: C, 27.3; H, 6.3; N, 15.7.

Mètode B. Una dissolució de 500 mg (2.87 mmol) de clorur de coure dihidratat en 10 mL de metanol es va afegir, sota agitació magnètica, a una dissolució de 380 mg (2.87 mmol) de *dpt* en 10 mL de metanol. El volum de la solució, de color blau intens, es va reduir fins aprox. 5 mL a baixa pressió. L'addició d'èter (10 mL) va produir un precipitat blau fosc, que es va filtrar, rentar amb metanol fred (5 mL) i èter (3 x 5 mL) i assecat al buit. Rendiment: 0.45 g (90%). Anàl. Calc. per C₁₂H₃₄N₆Cl₄Cu₂: C, 27.1; H, 6.5; N, 15.8. Exper.: C, 27.1; H, 6.5; N, 15.6. IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3241 s, 3149 s, 2931 s, 2889 s, 1595 m, 1469 w, 1434 w, 1279 m, 1152 s, 1117 s, 1082 m, 1040 s, 667 m. UV-vis (MeOH) λ_{max}/nm (ε_{max}/M⁻¹cm⁻¹): 268 (16818), 636 (322).

[Cu₂(μCl)₂(dpt)₂](Cl)(BPh₄) (2). Es va afegir, sota agitació, una solució de 130 mg (0.38 mmol) de NaBPh₄ en 4 mL de metanol sobre una solució de 100 mg (0.19 mmol) de **1** en 6 mL de metanol. Immediatament va aparèixer un precipitat blau, que es va filtrar i rentar amb metanol (3 x 5 mL), i es va assecar al buit. Rendiment: 0.13 g (85%). Anàl. Calc. per C₃₆H₅₄N₆Cl₃BCu₂: C, 53.1; H, 6.7; N, 10.3; Cl, 13.1. Exper.: C, 53.0; H, 6.5; N, 10.3; Cl, 13.0. IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3304 m, 3227 s, 3051 w, 3009 w, 2924 m, 1588 s, 1462 m, 1271 m, 1152

s, 1033 s, 759 m, 709 m. UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 270 (14526), 656 (301).

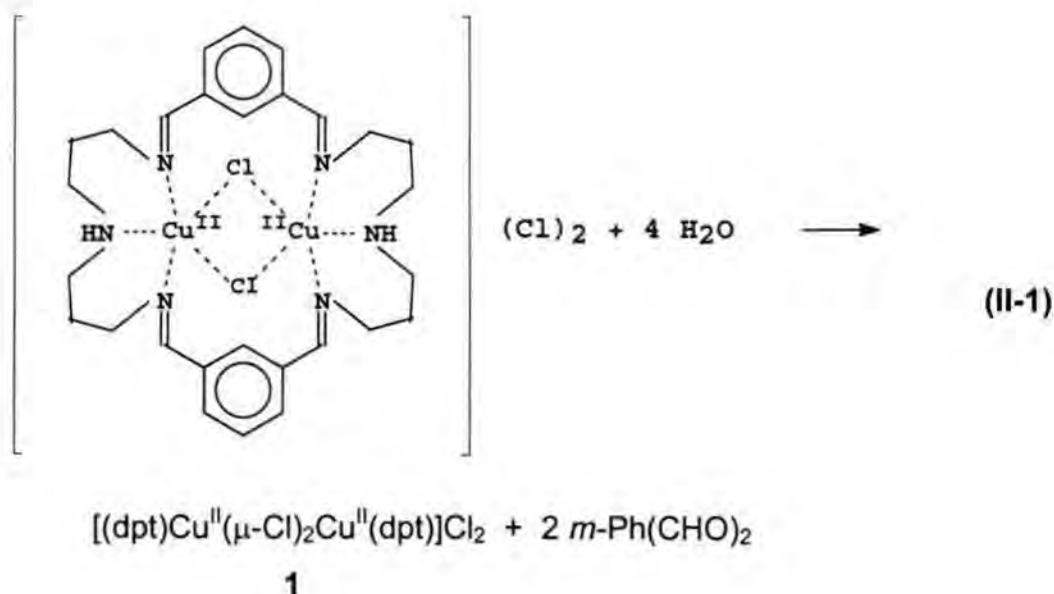
Mesures i càlculs. Els anàlisis elementals de C, H, i N es van dur a terme al SIR-UdG (Serveis Integrats de Recerca de la Universitat de Girona) amb un instrument Fissons, mentre que els anàlisis de Cl es van fer seguint el mètode de Volhard.¹⁷ Els espectres IR es van obtenir en un espectrofotòmetre Nicolet 205 FT-IR utilitzant pastilles de KBr. Els espectres d'absorció es van enregistrar en un espectrofotòmetre UV-vis diode-array Hewlett-Packard HP-89532A. Els espectres RSE es van dur a terme amb un Bruker ESP 300E, a la freqüència de la banda X (9.4 GHz) i en un rang de temperatura entre 4 i 298 K. Les simulacions dels espectres RSE es van aconseguir amb el programa WIN-EPR Simfonia de Bruker. Pel complex **1**, les mesures de susceptibilitat magnètica a temperatura variable en l'estat policristal·lí es van enregistrar en un SQUID Quantum Design MPMS equipat amb un magnet de 55 kG en un rang de temperatura entre 1.8 i 300 K, amb un camp magnètic aplicat de 15000 G. Pel complex **2**, les mesures de susceptibilitat magnètica en l'estat policristal·lí a temperatura variable es van realitzar en un aparell MANIC DSM8 equipat amb un electromagnet Bruker BE15 i un criostat Oxford CF 1200S. Les dades van ser col·lectades en el rang de temperatures 4-300 K amb un camp magnètic aplicat de 15000 G. Les correccions diamagnètiques es van estimar a partir de les taules de Pascal. Els anàlisis de difracció de R-X en pols es van obtenir amb un difractòmetre automàtic Siemens D500. Els càlculs d'orbitals moleculars es van dur a terme amb el programa CACAO 4.0 (Computer-Aided Composition of Atomic Orbitals),¹⁸ basat en anàlisis de tipus Extended-Hückel.

Mesures Cristal·logràfiques. Es va subjectar una agulla blava sobre fibra de vidre amb reïna de tipus *epoxy cement* a temperatura ambient. L'examen preliminar i el recull de dades es van realitzar en un difractòmetre Rigaku AFC5R (monocromador orientat de grafit; radiació $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$). Les dades es van col·lectar utilitzant el sistema de scan $\theta 2\theta$ per $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 120.0^\circ$ a 293 K. L'estructura es va resoldre per mètodes directes, i un refinament anisotròpic de matriu completa i mínims quadrats es va fer servir per tots els àtoms excepte els d'hidrogen (paquets de programes SHELXS, SHELXTL-

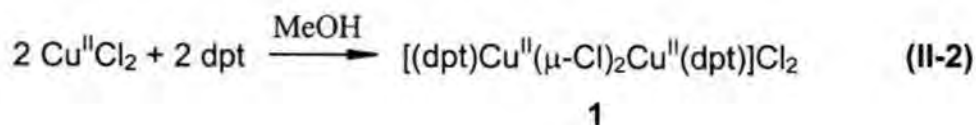
PLUS).¹⁹ Els àtoms d'hidrogen es van situar en posicions ideals amb els paràmetres tèrmics isotròpics fixats a 0.08 Å². Els factors de scattering d'àtoms neutres i els termes anòmals de correcció de scattering es van agafar de la ref. 20²⁰ A la Taula II-1 es dona un sumari de la recollida de dades i de la solució de l'estructura.

II.5. Resultats i discussió.

Síntesi i estructura. El complex dinuclear de coure [Cu₂(μ-Cl)₂(dpt)₂]Cl₂, **1**, va ser obtingut originàriament a partir de la hidròlisi d'un complex dinuclear amb un lligand tipus base de Schiff hexaaza, tal com es mostra a l'Equació (II-1),



Tanmateix, **1** es pot també obtenir fàcilment mesclant quantitats equimolars de CuCl₂ i dpt en metanol,



El complex **1** presenta la mateixa estructura cristal·logràfica, independentment del mètode sintètic utilitzat per a la seva preparació, tal i com ha estat demostrat per anàlisis de difracció de R-X en pols.

L'addició d'un excés de NaBPh₄ a una solució metanòlica de **1** produeix [Cu₂(μ-Cl)₂(dpt)₂](Cl)(BPh₄), **2**, amb la substitució d'únicament un contraió Cl⁻. La Taula II-1 conté les dades cristal·logràfiques pel complex **1**, mentre que la Taula II-2 mostra alguns angles i distàncies d'enllaç seleccionats.

Taula II-1. Dades cristal·logràfiques pel complex [(dpt)Cu(μ-Cl)₂Cu(dpt)]Cl₂ (**1**).

fòrmula empírica	C ₁₂ H ₃₄ N ₆ Cu ₂ Cl ₄
massa molecular	531.3
grup espacial	monoclínic, C2/c
a, Å	17.201(2)
b, Å	10.873(2)
c, Å	11.835(2)
β°	99.720(10)
V, Å ³	2181.8(6)
Unitats/cel·la	4
Temperatura, K	293(2)
λ Cu-K _α , Å	1.54178
ρ _{calc.} , g/cm ³	1.618
μ mm ⁻¹	7.080
R ^a	0.039
R _w ^b	0.045

$$^a R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o \quad ^b R_w = \left\{ \left[\sum w(F_o - F_c)^2 \right] / \left[\sum w(F_o)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Taula II-2. Longituds d'enllaç (Å) i angles d'enllaç (°) pel complex $[(dpt)Cu(m-Cl)_2Cu(dpt)]Cl_2$ (**1**).

Cu(1)-Cl(1)	2.481(1)	Cu(1a)-Cl(1)	2.481(1)
Cu(1)-Cl(2)	2.545(2)	Cu(1a)-Cl(2)	2.545(2)
Cu(1)-N(1)	2.006(4)	Cu(1)-N(2)	1.991(4)
Cu(1)-N(3)	2.058(4)	Cu(1)-Cu(1a)	3.551
Cu(1)-Cl(3)	3.128	N(1)-C(6)	1.476(7)
N(2)-C(1)	1.476(7)	N(3)-C(3)	1.488(6)
N(3)-C(4)	1.484(6)	C(1)-C(2)	1.486(9)
C(2)-C(3)	1.503(7)	C(4)-C(5)	1.498(7)
C(5)-C(6)	1.508(8)		
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	90.1(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(1)	89.1(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(1)	98.9(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(2)	85.1(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(2)	106.6(1)	N(1)-Cu(1)-N(2)	153.8(2)
Cl(1)-Cu(1)-N(3)	175.1(1)	Cl(2)-Cu(1)-N(3)	94.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	91.9(2)	N(2)-Cu(1)-N(3)	91.9(2)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(1a)	91.4(1)	Cu(1)-Cl(2)-Cu(1a)	88.5(1)
Cu(1)-N(1)-C(6)	119.3(3)	Cu(1)-N(2)-C(1)	122.3(3)
Cu(1)-N(3)-C(3)	115.0(3)	Cu(1)-N(3)-C(4)	115.7(3)
C(3)-N(3)-C(4)	108.4(4)	N(2)-C(1)-C(2)	111.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)	114.2(5)	N(3)-C(3)-C(2)	112.9(4)
N(3)-C(4)-C(5)	114.4(4)	C(4)-C(5)-C(6)	114.4(5)
N(1)-C(6)-C(5)	111.0(4)		

La Figura II-1 mostra el diagrama ORTEP obtingut per l'estructura molecular del complex **1**, que cristal·litza en el grup espacial monocínic $C2/c$ amb quatre molècules per cel·la unitat.

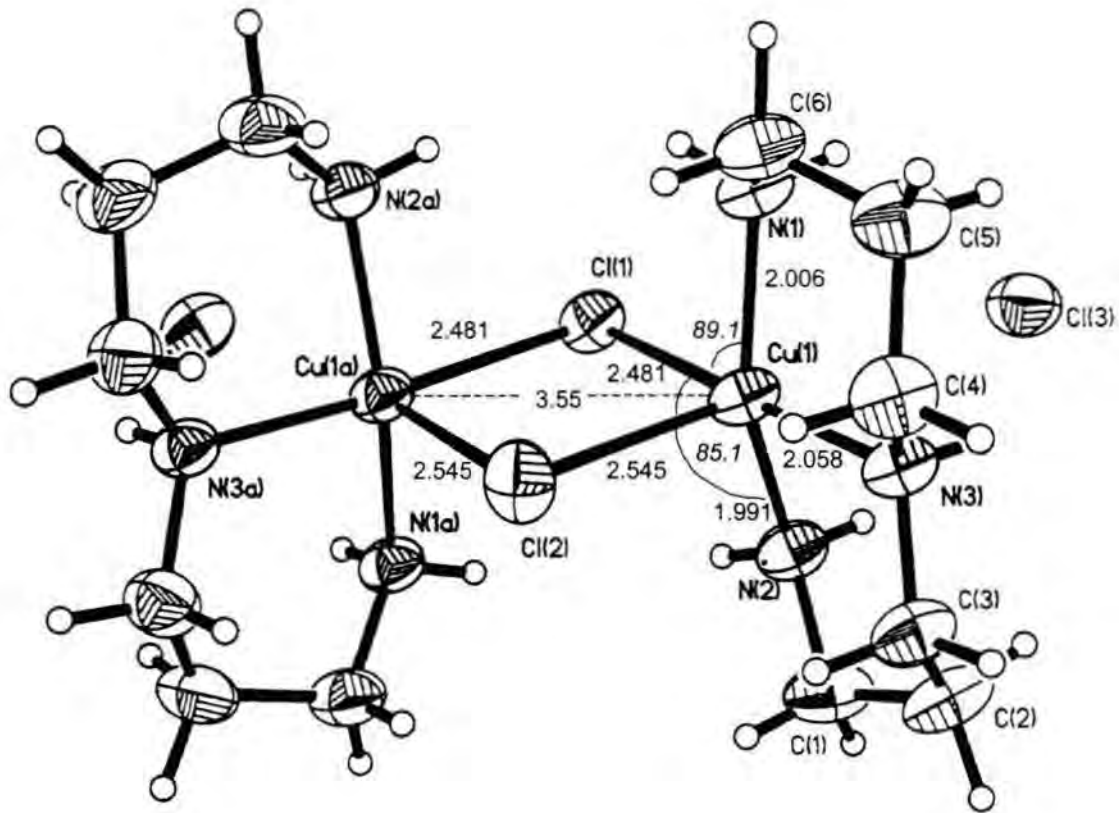
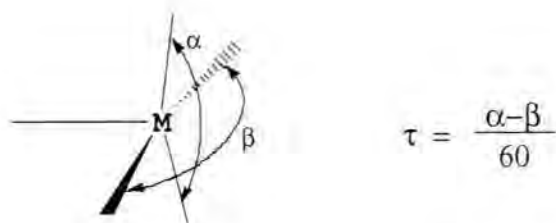


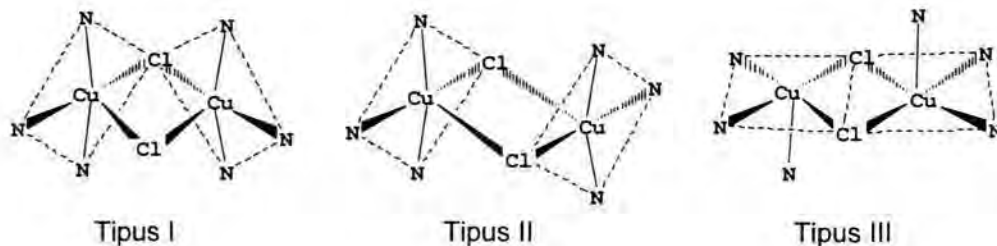
Figura II-1. Diagrama ORTEP de l'estructura molecular de $[Cu_2(\mu-Cl)_2(dpt)_2]Cl_2$ (**1**) (probabilitat 50%).

L'ió presenta un pla de simetria, amb els clorurs pontals situats sobre l'eix C_2 . El complex **1** conté dos ions coure pentacoordinats, units pels dos lligands pontals Cl, mentre que les altres tres posicions de coordinació es completen amb els nitrògens aminics d'un lligand *dpt*. Els angles i distàncies d'enllaç per aquest complex són similars a les descrites per complexos similars.^{9b,11,15,21}

Cada Cu té una geometria de tipus piràmide de base quadrada distorsionada, confirmada per un factor τ de Reedijk²² de 0.355 ($\tau = 0$ per piràmide de base quadrada, i $\tau = 1$ per bipiràmide trigonal)



i es relacionen un amb altre a través d'un eix C_2 que ve definit per la posició dels dos lligands Cl pontals. Els àtoms de nitrogen d'un lligand *dpt* N(1a), N(2a) i N(3a), i el lligand clorur pontal Cl(1) són aproximadament coplanars constituint la base de la piràmide, mentre que l'altre clorur pontal Cl(2) ocupa la posició apical. L'àtom metàl·lic Cu(1a) es troba aproximadament 0.27 Å per sobre del pla basal. L'altre àtom metàl·lic de coure comparteix Cl(1) a la base i Cl(2) a la posició apical. Globalment, la geometria del complex consisteix en dues piràmides de base quadrada compartint una aresta *base-posició apical*, amb les dues bases aproximadament perpendiculars entre elles (estructura tipus I) amb un angle CuClCu de 91.4°.



El present cas constitueix el primer exemple de complex dinuclear de coure amb dos lligands clorur pont i un lligand tri-N-dentat a on les dues piràmides de base quadrada presenten aquesta disposició.

A la bibliografia es poden trobar dos altres tipus principals d'estructura: (a) piràmides de base quadrada compartint una aresta *base-posició apical* però amb plans basals paral·lels (tipus II);^{10c,14a,21,23} (b) piràmides de base quadrada compartint una aresta basal amb plans basals coplanars (tipus III).^{24-27,28a} Les distàncies Cu(1)-N(1) (2.006(4) Å) i Cu(1)-N(2) (1.991(4) Å) són relativament similars i lleugerament menors que la distància Cu(1)-N(3) (2.058(4) Å), que correspon a l'àtom de nitrogen *trans* al lligand cloro basal.

Pel que respecta al cor $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, la distància entre el centre metàl·lic de coure i els lligands clorur apicals ($\text{Cu}(1)\text{-Cl}(2)$, 2.545(2) Å) és lleugerament superior a la que es troba entre els coures i el lligand clorur basal ($\text{Cu}(1)\text{-Cl}(1)$, 2.481 Å), i els angles ClCuCl són de $90.1(1)^\circ$. Com a conseqüència els altres dos angles del cor són significativament diferents: l'angle "basal", $\text{CuCl}(1)\text{Cu}$, és de $91.4(1)^\circ$, mentre que l'angle "apical", $\text{CuCl}(2)\text{Cu}$, és de $88.5(1)^\circ$. Així, el cor $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ té una geometria romboidal asimètrica, amb una distància Cu-Cu de 3.550 Å.

Finalment, els contraions clorur es situen *trans* respecte els lligands cloro apicals, a una distància de 3.129 Å del centre metàl·lic (més de 0.58 Å major que la distància corresponent als clorurs pontals covalents).

En l'estructura cristal·lina, els dímers interaccionen entre si a través dels Cl iònics i per pont d'hidrogen, formant cadenes tal i com es mostra a la Figura II-2.

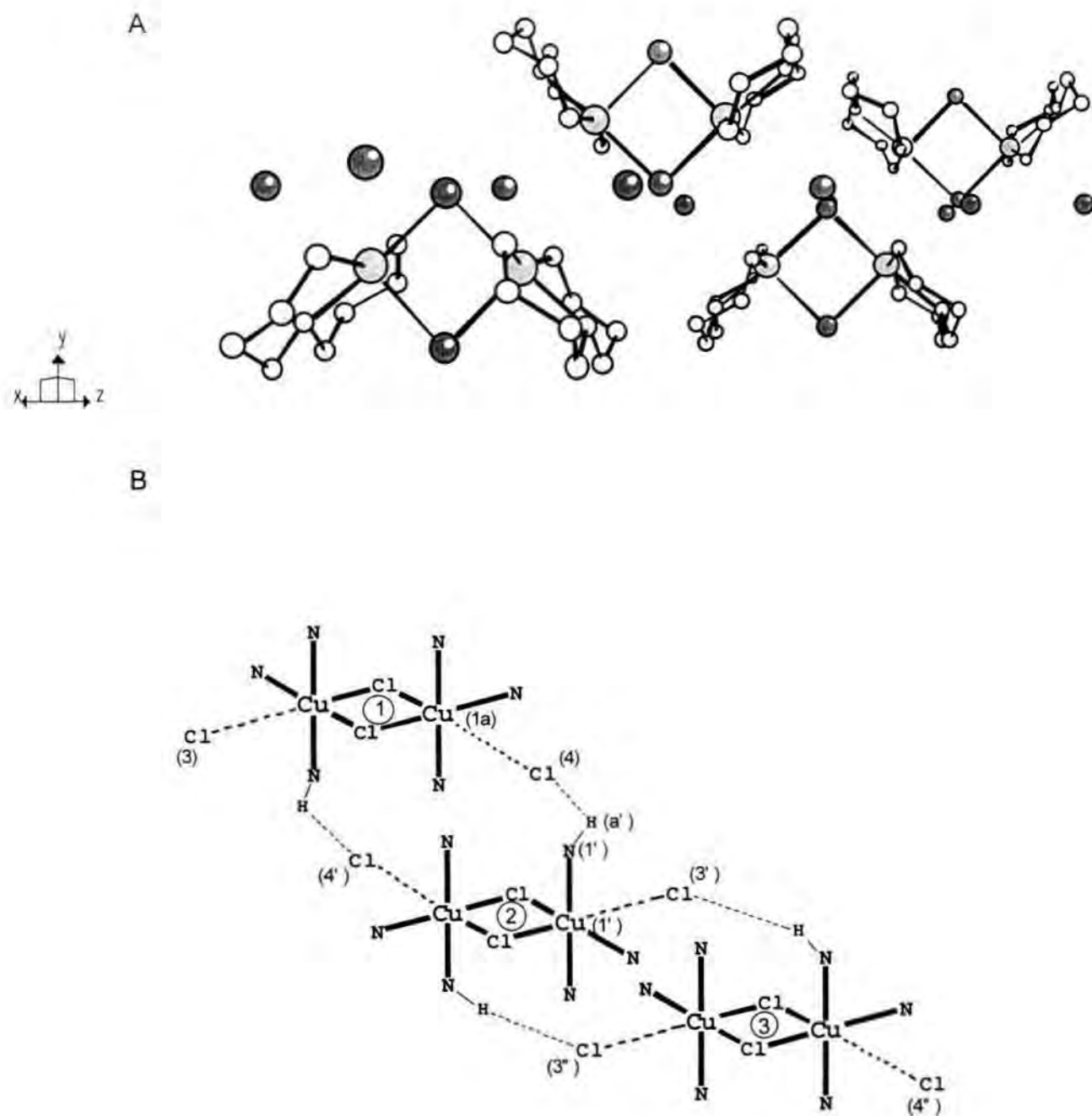


Figura II-2. (A) Vista de l'estructura de cadenes en la xarxa cristal·lina del complex 1. Els contraions Cl enllacen els dímers entre si a través d'enllaços per pont d'hidrogen. (B) Representació esquemàtica, a on les línies discontinües mostren els enllaços per pont d'hidrogen i les interaccions coure-clorur.

Cada dímer s'enllaça a altres dues entitats dinuclears a través de quatre interaccions simètriques Cu-Cl-H-N-Cu (s'observa una distància de 2.510 Å per l'enllaç Cl-H). Aquestes interaccions involucren tots els àtoms de Cl iònics de

l'estructura, mentre que els lligands Cl que uneixen els dos àtoms de Cu no tenen cap paper en les interaccions entre dímers. Cada lligand *dpt* té un àtom de N, perpendicular al cor Cu_2Cl_2 , que participa en l'enllaç d'hidrogen i que es relaciona per simetria amb el seu àtom de N equivalent el l'altre lligand *dpt*.

Propietats magnètiques. La Figura II-3 presenta un gràfic del producte molar $\chi_M T$ vs. T pels compostos **1** i **2**.

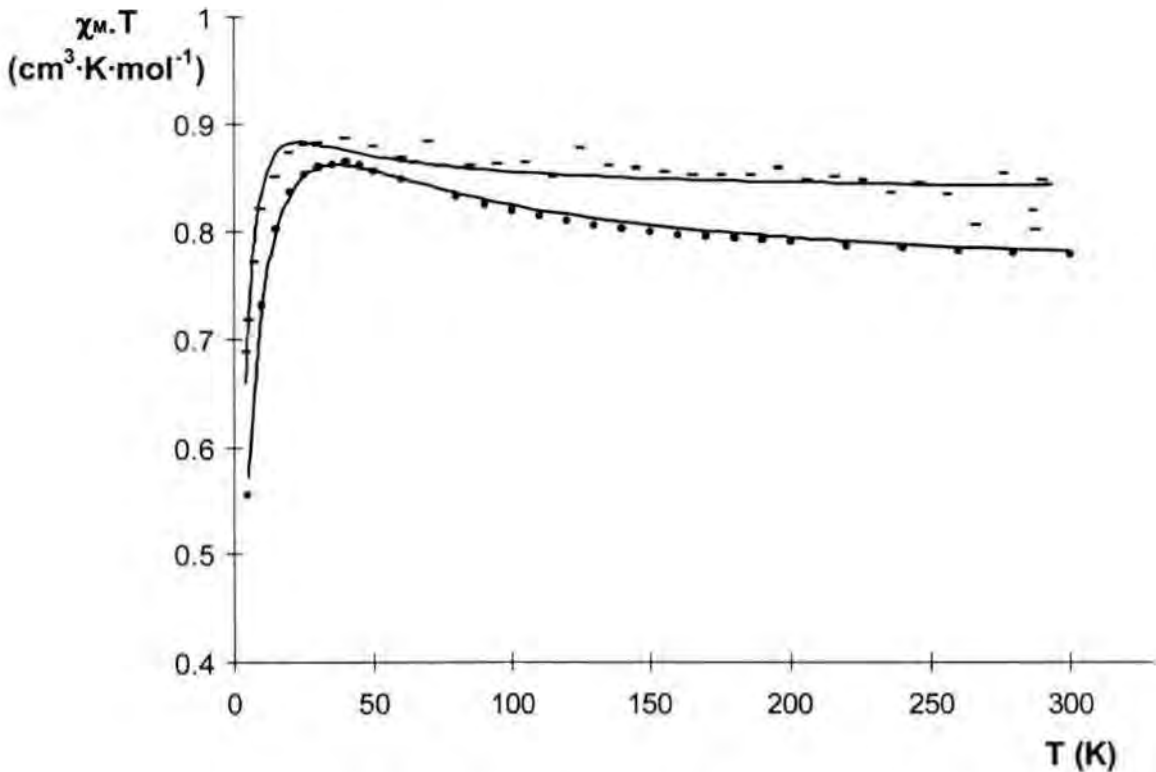


Figura II-3. Dades experimentals de $\chi_M T$ vs T per **1** (●) i **2** (---) ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les línies contínues mostren el millor ajust obtingut (veure text).

Per **1**, el valor de $\chi_M T$ és de $0.779 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 298 K i augmenta contínuament a mesura que la temperatura disminueix arribant a un valor màxim de $0.865 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 40 K, manifestant un acoblament ferromagnètic entre els dos centres de Cu(II). S'observa un comportament similar per **2**, amb un valor de $\chi_M T$ de $0.843 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 292 K i un màxim de $0.889 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 39.5 K. Per sota el màxim, $\chi_M T$ disminueix a mesura que baixa la

temperatura en ambdós casos, fet que és indicatiu d'un acoblament antiferromagnètic interdinuclear, de zero-field splitting (ZFS), o una barreja dels dos fenòmens. Per tal d'ajustar també la disminució de $\chi_M \cdot T$ a baixa temperatura s'ha utilitzat el paràmetre J' . Així, les dades experimentals es van ajustar utilitzant l'equació de Bleaney-Bowers següent, pel cas d'un compost dinuclear amb spin total $S = 1$,

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT - (2J'/3 + \exp(-J/kT))} [3 + \exp(-J/kT)]^{-1}$$

L'ajust es va dur a terme minimitzant la funció $R = \Sigma -(\chi_M \cdot T_{\text{calc}} - \chi_M \cdot T_{\text{obs}})^2 / \Sigma (\chi_M \cdot T_{\text{obs}})^2$, obtenint-se, com a valors òptims, $J = 42.94 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -3.92 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.04$ amb $R = 4.45 \times 10^{-5}$ per **1** i $J = 13.89 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -2.9 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.11$ amb $R = 2.83 \times 10^{-4}$ per **2**.

Els experiments de magnetització () portats a terme pel complex **1** a 2 K fins a un camp de 50000 G mostren un augment progressiu de la magnetització a mesura que el camp aplicat augmenta, fet que és consistent amb un estat fonamental $S = 1$. Quan el camp aplicat disminueix fins -1000 G la magnetització també disminueix sense induir magnetització permanent. Els experiments de magnetització a 300 K amb camps magnètics de 5000 fins -5000 G posen també de manifest l'absència de cicle d'histèresi pel complex **1**.

Les Figures 4 i 5 mostren els espectres de ressonància de spin electrònica (RSE) obtinguts a 289 i 4 K i les respectives simulacions matemàtiques per complexos **1** i **2**, respectivament.

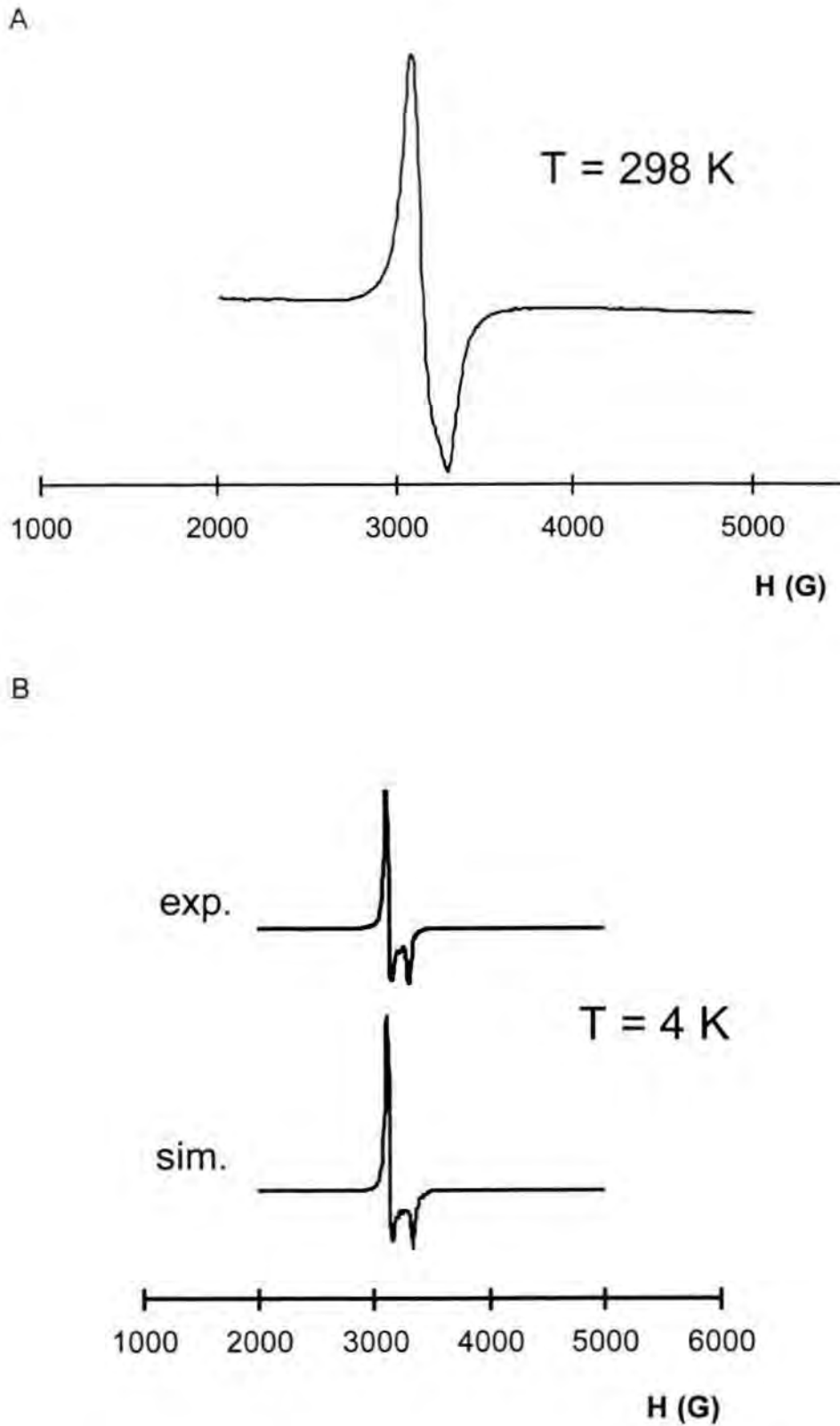


Figura II-4. (A) Espectre RSE a 298 K per complex 1. (B) Espectre RSE a 4 K pel complex 1 i la corresponent simulació matemàtica.

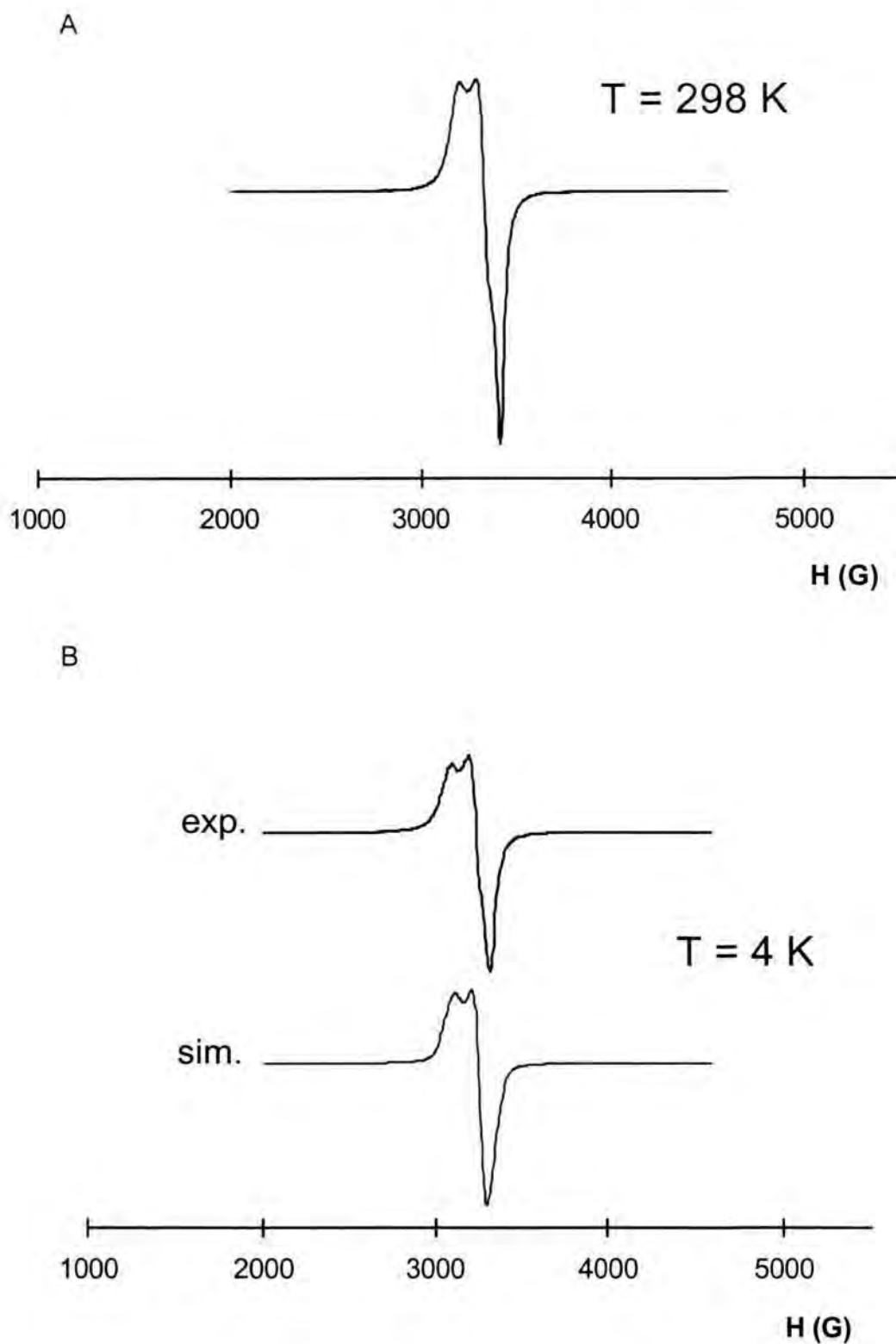


Figura II-5. (A) Espectre RSE a 298 K pel complex **2**. (B) Espectre RSE a 4 K pel complex **2** i la seva corresponent simulació matemàtica.

Per **1**, l'espectre RSE a 298 K consisteix en una única banda asimètrica centrada a $g = 2.1$ amb una amplada de 200 G. A 4 K l'espectre mostra dues senyals: una a $g_1 = 2.17$ i una segona, menys intensa, a $g_2 = 2.07$, amb amplades de 40 i 90 G respectivament. A temperatures majors ($T = 298$ K) l'espectre és menys intens que a baixes temperatures, fet que demostra novament que l'estat fonamental pel dímer és un triplet. No s'observa absorció a camp meitat ($\Delta m_s = 2; g = 4$), indicant que existeix baix efecte de ZFS.²⁹

La Figura II-4 B presenta també l'espectre RSE de **1** simulat a 4 K, utilitzant $g_x = 2.17$, $g_y = 2.10$ i $g_z = 2.07$, $D = 106$ G ($9.91 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), $E = 32$ G ($2.99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) i una constant d'acoblament hiperfina pels dos Cu, $A_{zz} = 25$ G. Amb aquests paràmetres, l'equació de Wasserman et al. per un estat fonamental triplet³⁰ genera les següents sis transicions per $\Delta M_s = 1$: $H_{x1} = 3103.41$ G, $H_{y1} = 3115.80$ G, $H_{z1} = 3156.17$ G, $H_{x2} = 3112.64$ G, $H_{y2} = 3308.41$ G i $H_{z2} = 3361.24$ G.

Per **2**, l'espectre RSE a 298 K consisteix en una banda asimètrica centrada a $g_1 = 2.08$, amb una amplada de banda de 125 G, i una segona banda, menys resolta, a $g_2 = 2.18$. La disminució de la temperatura a 4 K produeix un augment de la intensitat de la banda, malgrat que la forma de l'espectre pràcticament no varia.

La Figura II-5 B mostra l'espectre RSE de **2** simulat a 4 K, amb $g_x = 2.07$, $g_y = 2.09$ i $g_z = 2.13$, $D = 112$ G ($1.05 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$), $E = 35$ G ($3.27 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) i $A_{zz} = 16$ G. Amb aquests paràmetres, les sis transicions trobades es troben a $H_{x1} = 3258.14$ G, $H_{y1} = 3126.92$ G, $H_{z1} = 3064.95$ G, $H_{x2} = 3262.92$ G, $H_{y2} = 3334.83$ G i $H_{z2} = 3275.53$ G.

Per sistemes ferromagnètics amb $S = 1$, a temperatura ambient, l'espectre RSE és la suma de 4 transicions (estats $S = 0, 1$, poblats) amb les tres components, x, y i z , per cadascun d'ells. A 4 K, per sistemes amb $J > 3 \text{ cm}^{-1}$, únicament l'estat $S = 1$ està poblat de forma significativa i, per tant, només s'esperen dues transicions. En aquest cas, a 4 K (veure Figures 4 i 5), el complex **1** mostra una

major resolució espectral que el complex **2**. Això es deu al fet que petites diferències en els valors dels paràmetres g , D , E i A_{zz} poden modificar substancialment la forma de l'espectre.

Per ambdós complexos els paràmetres D i E simulats són similars. El major d'ells, D (aproximadament 0.01 cm^{-1}), és més de dos ordres de magnitud menor que J' (aproximadament $3-4 \text{ cm}^{-1}$) en qualsevol cas, fet que confirma la hipòtesi de que el ZFS és pràcticament negligible.

A partir de les mesures magnètiques, experiments RSE i l'estructura cristal·lina es pot afirmar que, en el complex **1**, existeix un acoblament ferromagnètic intradinuclear entre els dos centres metàl·lics de Cu(II) a través dels lligands cloro pontals ($J = 42.94 \text{ cm}^{-1}$) i un acoblament antiferromagnètic més feble ($J' = -3.92 \text{ cm}^{-1}$) que presumiblement té lloc a través de la xarxa d'enllaç per pont d'hidrogen establerta pels contraions clorur.

La manca d'una estructura cristal·lina pel complex **2** no permet una interpretació definitiva de les seves propietats magnètiques. Tanmateix, el complex **2** és també ferromagnètic, tot i que amb un valor de J ($J = -13.89 \text{ cm}^{-1}$) menor que el corresponent del complex **1**. El seu espectre RSE a 4 K és relativament similar al que presenta el complex **1**, amb valors de g molt similars però intensitats inverses. Per tant, es pot especular que aquestes diferències en el comportament magnètic poden ser originades per petites diferències en els paràmetres estructurals del cor.

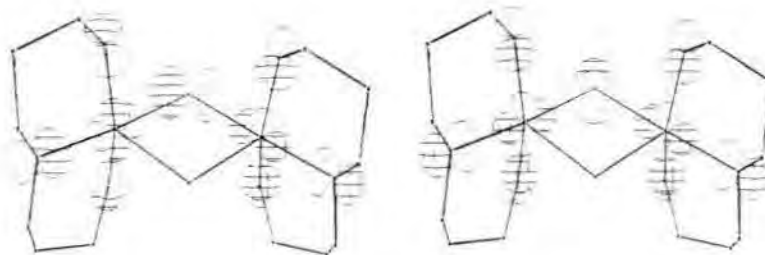
Càlculs d'orbitals moleculars i correlacions magnetoestructurals. S'han dut a terme càlculs Extended-Hückel¹⁸ pel complex **1** per tal d'elucidar els orbitals moleculars que participen en el superintercanvi.

Utilitzant les coordenades cristal·logràfiques pel dímer catiónic $[(\text{dpt})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dpt})]^{2+}$ s'obté una petita diferència energètica de 0.47 eV entre els orbitals HOMO i LUMO, que al mateix temps es troben aproximadament 1.5 eV per sobre dels orbitals ocupats següents. Els càlculs indiquen la següent

participació dels orbitals atòmics: orbitals **d** dels Cu, 40%; orbitals **p** dels N, 5%; orbitals **p** del Cl(1), 12-14%. És interessant remarcar que la contribució als orbitals frontera per part del clorur apical, Cl(2), és menor del 1%.

A la Figura II-6A es mostra un esquema dels orbitals HOMO i LUMO pel complex **1**.

A

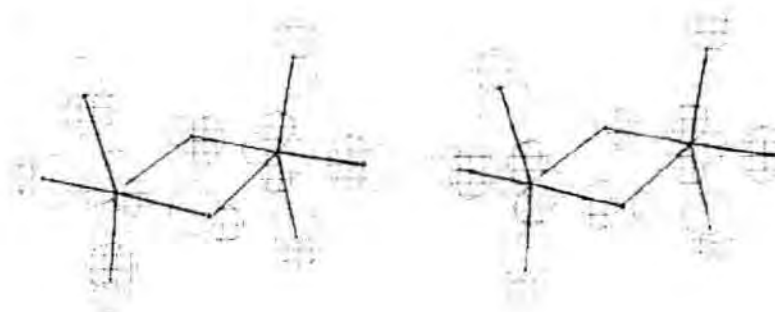


orbital HOMO
E = -11.186 eV

orbital LUMO
E = -11.139 eV

$\Delta E = 0.047$ eV

B

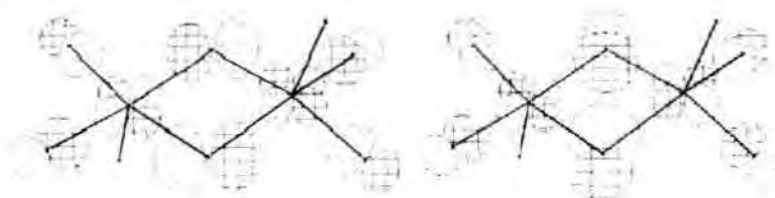


orbital HOMO
E = -10.828 eV

orbital LUMO
E = -10.797 eV

$\Delta E = 0.031$ eV

C



orbital HOMO
E = -10.915 eV

orbital LUMO

E = -10.797 eV

$\Delta E = 0.118$ eV

Figura II-6. Esquema dels orbitals frontera HOMO i LUMO (orbitals atòmics amb contribució major a 1%) obtinguts per (A) el catió del complex 1, $[(dpt)Cu^{II}(\mu-Cl)_2Cu^{II}(dpt)]^{2+}$, pertanyent al tipus I de simetria, (B) un exemple de simetria tipus II, i (C) un exemple de simetria tipus III (veure text per detalls dels dos últims casos).

Tal i com es pot observar, els centres de Cu metàl·lics utilitzen orbitals de tipus $d_{x^2-y^2}$ per interaccionar, de manera σ^* , amb orbitals p_N i p_{Cl} . L'orbital LUMO és una combinació simètrica d'orbitals $d_{Cu}-d_{Cu}$, mentre que l'orbital HOMO és la corresponent combinació antisimètrica. L'angle $CuCl(1)Cu$ és molt proper a 90° ($\alpha = 91.4^\circ$); com a conseqüència, el solapament entre $d_{Cu}-p_{Cl}-d_{Cu}$ és similar pels dos orbitals frontera, donant lloc a valors d'energia relativament propers. Aquesta similitud entre les energies dels orbitals HOMO i LUMO és consistent amb el comportament ferromagnètic¹ mostrat pel complex.

Els resultats dels càlculs EH descrits anteriorment mostren clarament que Cl(2) no participa en el superintercanvi i, per tant, que l'acoblament ferromagnètic té lloc únicament a través de la cadena $CuCl(1)Cu$. Aquest fet és conseqüència directa de la particular geometria presentada pel complex **1**. Per compostos amb altres geometries (tipus II i III) el superintercanvi té lloc a través dels dos lligands Cl pont (Figura II-6B i C). Pels complexos de tipus II (bases paral·leles), els càlculs EH es van dur a terme utilitzant els paràmetres de l'estructura obtinguda per difracció de raigs X del complex $[Cu_2(\mu_2Cl)_2(trpy)_2](PF_6)_2^{9b}$ (trpy és 2,2':6',2''-terpiridina), havent substituït els lligands trpy per lligands amina. La distribució d'energies dels orbitals obtinguts és similar al cas anterior, ja que existeix també un petit GAP d'energia entre orbitals frontera (0.031 eV), i aquests últims es troben clarament per sobre (1.793 eV) dels orbitals doblement ocupats. A la Figura II-6B es mostra un esquema dels orbitals HOMO i LUMO obtinguts per aquest cas. Tal i com es pot veure a la Figura, els centres metàl·lics de coure utilitzen orbitals de tipus $d_{x^2-y^2}$ per interaccionar de manera σ^* amb els orbitals p_N i p_{Cl} de la base. Com en el cas anterior, l'orbital HOMO és la combinació antisimètrica dels orbitals $d_{Cu}-d_{Cu}$, mentre que el LUMO correspon a la simètrica. El superintercanvi entre centres metàl·lics, en aquest cas, té lloc a través d'una interacció de tipus π^* entre els orbitals $d_{x^2-y^2}$ dels Cu i els orbitals p_{Cl} . Per una geometria ideal, amb angles de 90° en el cor, l'esmentada integral de solapament seria zero i, per tant, no existiria acoblament magnètic entre orbitals. Com a conseqüència de tot això, els complexos amb geometria tipus II presenten valors de J molt baixos (veure

Figura II-7), deguts a petites desviacions estructurals respecte el cor quadrat ideal Cu_2Cl_2 .

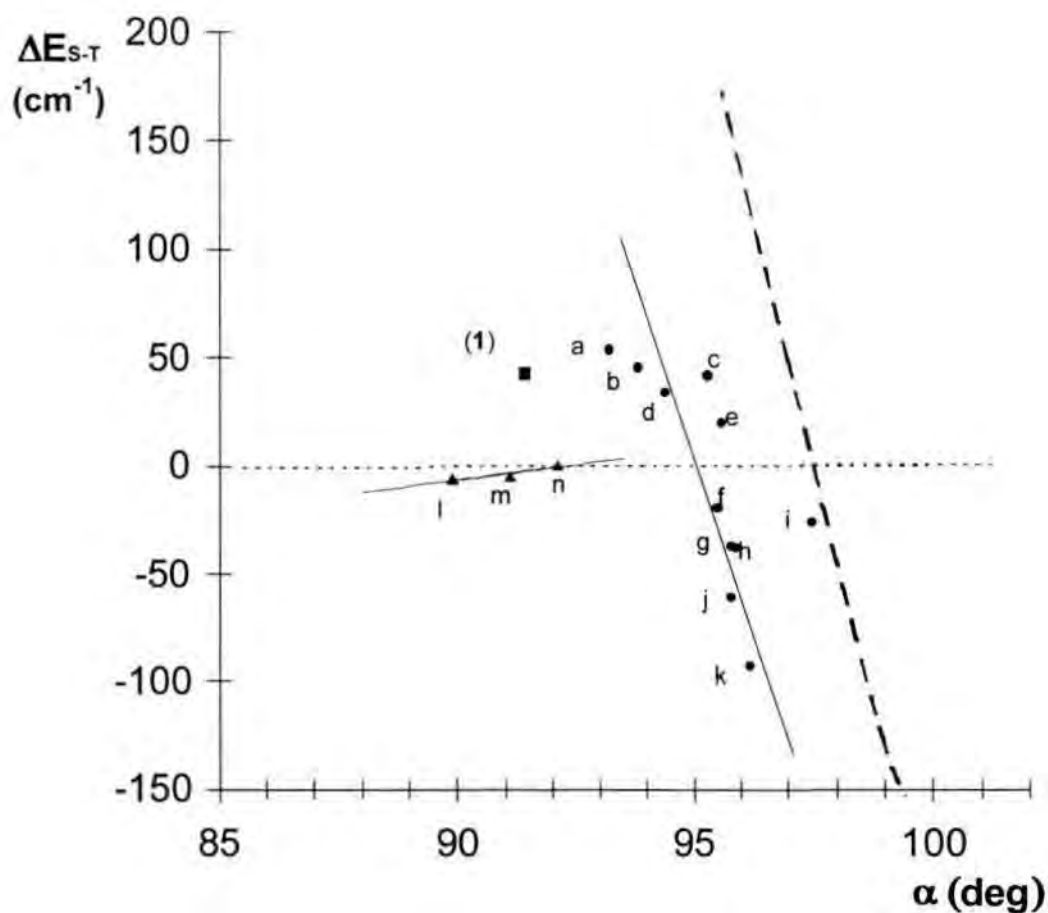


Figura II-7. Diagrama de correlacions magnetoestructurals per alguns complexos dinuclears de Cu(II) amb dos lligands clorur pont (veure la Taula II-3 pels valors numèrics dels paràmetres).

Taula II-3. Paràmetres de correlació magnetoestructural per alguns complexos dinuclears de coure amb cor de tipus $\text{Cu}(\mu\text{Cl})_2\text{Cu}$.

	Compost	Tipus de geometria	α	ΔE_{S-T} (cm^{-1})	ref.
a	$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	93.2	53.4	24
b	$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	93.8	45.1	25
c	$(4\text{-BzpipdH})_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.3	41.7	26
d	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HB}(1\text{-pz})_3)_2]$	III	94.4	33.7	15
e	$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.6	≈ 20	27
f	$(i\text{-PrNH}_3)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.5	-19.46	28a
g	$(\text{melH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.8	-37.53	13a
h	$\text{K}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.9	-38.23	28b
i	$(\text{paraquat})[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	97.5	-26.41	26
j	$(\text{morphH})_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	95.8	-61.16	13b
k	$(\text{DBTTF})[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	III	96.2	-93.12	12e
l	$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$	II	89.9	-5.9	9b
m	$[\text{Cu}_2(\text{Pypep})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	II	91.1	-4.6	11
n	$[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$	II	92.1	0.4	21
1	$[\text{Cu}_2(\text{dpt})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	I	91.4	42.94	Present treball

Abreviatures dels lligands: 4-BzpipdH: catió 4-benzilpiperidínic; $\text{HB}(1\text{-pz})_3$: hidrotris(1-pirazolil)borat; i-Pr: isopropil; melH_2 : catió melamínic, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3(\text{NH}_2)_3^{2+}$; paraquat :catió 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínic; morphH: catió morfolínic (tetrahidro-1,4-oxazínic); DBTTF: catió dibenzotetratiafulvalènic; trpy: 2,2':6',2''-terpiridina; Pypep: catió piperidínic, N-(2-(4-imidazolil)etil)-2-piridina-2-carboxamídic; dien: dietilentriamina.

Pels complexos de tipus III (bases quadrades coplanars) els càlculs EH es van efectuar utilitzant els paràmetres corresponents a l'estructura de difracció de R-X del complex dinuclear $[\text{Cu}_2(\mu\text{Cl})_2(\text{tpb})_2]^{15}$ (a on tpb representa el tris(1-pirazolil)borat), però substituint els lligands tpb per lligands amina. Les energies

dels orbitals obtinguts en el càlcul són novament semblants a les corresponents als casos anteriors; existeix un petit GAP d'energia entre orbitals frontera (0.148 eV), i aquests es troben relativament lluny (1.577 eV) per sobre dels orbitals ocupats. L'esquema dels orbitals HOMO i LUMO obtinguts per aquest cas es mostra a la Figura II-6C. Com es pot observar, els centres de Cu metàl·lics utilitzen orbitals de tipus $d_{x^2-y^2}$ per interaccionar de manera σ^* amb els orbitals p_N i p_{Cl} de la base. En aquest cas els dos lligands pont es situen a la base de la piràmide i, per tant, ambdós contribueixen de manera significativa al superintercanvi entre els centres metàl·lics de coure. Per aquesta geometria, un cor Cu_2Cl_2 quadrat ideal provocaria la degeneració dels orbitals frontera.

A la Figura II-7 es presenta l'estructura i el magnetisme de tots els dímers que contenen lligands N-coordinants, $N_3Cu(\mu-Cl)_2CuN_3$, i també pels complexos de tipus $[Cu_2Cl_6]^{2+}$.

La representació de $2J$ vs α (angle CuClCu menor) mostra que els dímers amb el mateix tipus d'estructura correlacionen relativament bé. Els complexos amb geometria tipus III (piràmides de base quadrada compartint un eix basal) es situen propers a una línia recta amb un pendent de $-48,65 \text{ cm}^{-1}/^\circ$, que creua l'eix X ($2J = 0$) a $95,1^\circ$ (la corba anàloga per complexos pla-quadrats amb ponts hidroxó té un pendent d'aproximadament $-79,93 \text{ cm}^{-1}/^\circ$ i passa per $2J = 0$ a $97,6^\circ$).³ Els complexos $[Cu_2Cl_6]^{2+}$ amb estructures tipus III lleugerament distorsionades mostren petites desviacions respecte la correlació magnetoestructural tal i com es pot veure a la Figura II-7. Aquestes distorsions consisteixen en la desviació del pla format pels clorurs terminals respecte el pla definit pels àtoms de coure i els clorurs pont. Les desviacions importants respecte la correlació poden ser degudes tant a incerteses en la determinació de la constant d'acoblament com a canvis en la geometria de coordinació.¹⁵

Els complexos de tipus II (dues piràmides de base quadrada compartint una aresta *base-posició apical* amb plans basals paral·lels) també correlacionen relativament bé dintre d'una línia de pendent $2,82 \text{ cm}^{-1}/^\circ$ que passa pel punt $2J = 0$ a $92,2^\circ$. Donat el marge relativament reduït de valors de α i les petites

constants d'acoblament, es necessitarien més complexos amb aquesta simetria per tal de poder definir uns valors de pendent i d'intersecció més fiables i precisos.

El complex **1**, que té una estructura de tipus I (dues piràmides de base quadrada compartint una aresta *base-posició apical* amb plans basals perpendiculars) es troba, tal i com era d'esperar, clarament fora de qualsevol de les correlacions descrites a la Figura II-7, ja que la seva estructura és diferent a la de qualsevol dels complexos descrits fins el moment. Des d'un punt de vista magnètic, el comportament del complex **1** seria equivalent al d'un complex dinuclear de coure contenint un sol lligand Cl pont. En aquest cas, els efectes estèrics conduirien a una obertura significativa de l'angle CuClCu, que comportaria una diferència d'energia important entre els orbitals HOMO i LUMO descrits anteriorment. El plegament de l'angle CuClCu provocaria una forta desestabilització de l'orbital HOMO, mentre que l'efecte contrari s'observaria per l'orbital LUMO. Com a conseqüència, aquest hipotètic complex tindria unacoblament intradinuclear fortament antiferromagnètic.

En conclusió, s'han preparat i caracteritzat estructuralment i magnèticament nous complexos dinuclears de coure amb lligands cloro pont. Els àtoms de clor en el complex **1** juguen un paper fonamental tant des d'un punt de vista estructural com magnètic. El lligand clor pont basal, Cl(1), és responsable del superintercanvi entre els centres de Cu(II), generant el seu comportament ferromagnètic. El lligand cloro pont apical, Cl(2), malgrat que no participa en el superintercanvi, evita l'efecte estèric que existiria en el cas d'un dímer amb un únic lligand pont i, per tant, és indirectament responsable del tipus de comportament magnètic observat. Finalment, els contraions Cl es troben involucrats en la formació d'una xarxa d'enllaços per pont d'hidrogen que constitueix una cadena d'unitats dimèriques a través de la xarxa cristal·lina. Aquesta interacció per ponts d'hidrogen és la responsable de la interacció antiferromagnètica interdinuclear, que és predominant a baixes temperatures.

Projectes de futur. El complex **1** constitueix un exemple dels anomenats "spin-ladder"³¹, ("escala de spins") que consisteix en un empaquetament de dímers situats un sobre l'altre de manera que cada ió metàl·lic pateix una interacció amb el corresponent ió metàl·lic en el mateix nivell de l'escala ($J_1 = 43 \text{ cm}^{-1}$, ferromagnètic en aquest complex) i llavors una interacció antiferromagnètica independent, $J_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$, amb els ions situats per sobre i per sota a l'escala. La interacció antiferromagnètica entre dímers genera un estat fonamental de spin singlet. Estudis teòrics per "spin ladders"^{31b} prediuen un GAP d'energia per l'estat fonamental ($S' = 0$) i els altres estats amb S' diferent de zero. Aquest GAP d'energia és proporcional a J_2 , de manera que serà únicament de 1 o 2 cm^{-1} per aquest compost. Tanmateix, a molt baixa temperatura, la susceptibilitat hauria de tendir a zero i la corba de magnetització hauria de començar a un valor molt baix i pujar sobtadament en el moment que es tanqués el GAP. Amb les dades a baixa temperatura enregistrades fins el moment no és possible trobar cap evidència per aquest tipus de comportament. En aquest moment s'estan portant a terme nous experiments de magnetització per tal d'aconseguir dades fiables i confirmar o descartar el comportament mencionat. Aquest estudi és particularment interessant, ja que el complex **1** és el primer exemple de complex amb una disposició "spin-ladder" i interaccions moderades.

Informació suplementària disponible: Figura SII-1, que conté les dades dels experiments de magnetització a 2, 20 i 300 K pel complex **1**, i un fitxer cristal·logràfic, en format CIF, per **1**. Aquest material es troba disponible via Internet a <http://pubs.acs.org>.

II.6. Referències.

¹ Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.

² (a) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107. (b) Mitchell, T. P.; Bernard, W. H.; Wasson, J. R. *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 2096. (c) Jeter, D. Y.; Lewis, D. L.; Hempel, J. C.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1958. (d) Lewis, D. L.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2216. (e) Lewis, D. L.; McGregor, K. T.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *ibid.* **1974**, *13*, 1013. (f) Estes, E. D.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *ibid.* **1974**, *13*, 1654.

³ Hodgson, D. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, *19*, 173.

⁴ (a) McGregor, K. T.; Watkins, N. T.; Lewis, D. L.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 423. (b) Barnes, J. A.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Chem. Commun.* **1970**, 1593. (c) Casey, A. T.; Hoskins, B. F.; Whillans, F. D. *Chem. Commun.* **1970**, 904.

⁵ (a) Bencini, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, 11. (b) Countryman, R. M.; Robinson, W. T.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2013. (c) Charlot, M. F.; Kahn, O.; Jeannin, S.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1410.

⁶ Lintvedt, R. L.; Glick, M. D.; Tomlonovic, B. K.; Gavel, D. P.; Kuszaj, J. M. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1633.

⁷ (a) Bertrand, J. A.; Smith, J. H.; Eller, P. G. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1649. (b) Harris, C. M.; Sinn, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2723. (c) Sinn, E.; Robinson, W. T. *Chem. Commun.* **1972**, 359. (d) Gluvchinsky, P.; Mockler, G. M.; Healy, P. C.; Sinn, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1156. (e) Charlot, M. F.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Kahn, O.; Lucrece-Abaul, J. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1675.

⁸ (a) Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 216. (b) Inman, G. W.; Hatfield, W. E.; Drake, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2425. (c) Hall, D.; Sheat, S. V.; Waters, T. N. *J. Chem. Soc., A* **1968**, 460. (d) Pajunen, A.; Lehtonen, M. *Suomen Kemistilehti* **1971**, *b44*, 200.

⁹ (a) Hodgson, D. J.; Pedersen, E. *Acta Chem. Scand. A36*, **1982**, 281. (b) Rojo, T.; Arriortua, M. I.; Ruiz, J.; Darriet, J.; Villeneuve, G.; Beltran-Porter, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 285. (c) Blanchette, J. T.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 843. (d) Carrabine, J. A.; Sundaralingam, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 369.

¹⁰ (a) Hodgson, D. J.; Hale, P. K.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1061. (b) S tofte, I.; Nielsen, K. *Acta Chem. Scand. A35* **1981**, 733. (c) Tosik, A.; Maniukiewicz, W.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Mrozinski, J.; Sigalas, M. P.; Tshipis, C. A. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 193. (d) Hoffmann, S. K.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1194. (e) Swank, D. D.; Needham, G. F.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 761.

¹¹ Brown, S. J.; Tao, X.; Wark, T. A.; Stephan, D. W.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1581.

¹² (a) Sheldrick, W. S. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *B37*, 945. (b) Brown, D. B.; Hall, J. W.; Helis, J. M.; Walton, E. G.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2675. (c) Graf, M.; Greaves, B.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239. (d) Honda, M.; Katayama, C.; Tanaka, J.; Tanaka, M. *Acta Crystallogr.* **1985**, *C41*, 688. (e) *C41*, 197. (f) Willett, R. D.; Dwiggin, C.; Kruh, R. F.; Rundle, R. E. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2429.

¹³ (a) Colombo, A.; Menabue, L.; Motori, A.; Pellacani, G. C.; Porzio, W.; Sandrolini, F.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2900. (b) Scott, B.; Geiser,

U.; Willett, R. D.; Patyal, B.; Landee, C. P.; Greeney, R. E.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; Corradi, A. B.; Battaglia, L. P. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2454. (c) Willett R. D. in "Magneto-structural correlations in exchange coupled systems": Gatteschi, D.; Kahn, O.; Willett, R. D. Eds.; NATO Advanced Study Institute Series, Vol C140, D.Reidel, Dordrecht, Holland, 1984.

¹⁴ (a) Marsh, W. E.; Patel, K. C.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 511. (b) Marsh, W. E.; Eggleston, D. S.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *70*, 137.

¹⁵ Roundhill, S. G. N.; Roundhill, D. M.; Bloomquist, D. R.; Landee, C.; Willett, R. D.; Dooley, D. M.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 831.

¹⁶ Llobet, A.; Martell, A. E.; Martínez, M. A. *J. Mol. Cat.* **1998**, *129*, 19-26.

¹⁷ Volhard, J. *J. Prakt. Chem.*, **1874**, *117*, 217.

¹⁸ Mealli, C.; Proserpio, D. M. *Journal of the Chemical Education* **1990**, *67*, 399.

¹⁹ Sheldrick, G. M.: *SHELXTL-PLUS (4.11), an integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-3400, Göttingen, Germany, 1990.

²⁰ "International Tables for X-Ray Crystallography", Ibers J. A.; Hamilton, W. C. Eds; Kynoch Press: Birmingham, England, 1974, Vol IV, p. 99 and p. 149.

²¹ Hoffmann, S. K.; Towle, D. K.; Hatfield, W. E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P.; Weiss, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *107*, 161.

²² Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J. V.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

- ²³ (a) Megnamisi-Bélombé, M.; Novotny, M. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2470. (b) Phelps, D. W.; Goodman, W. H.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2266. (c) Estes, E. D.; Estes, W. E.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 106. (d) O'Connor, C. J. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, L29.
- ²⁴ Textor, M.; Dubler, E.; Oswald, R. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1361.
- ²⁵ Willett, R. D.; Chow, C. *Acta Crystallogr. Sect.B* **1974**, *30*, 207.
- ²⁶ O'Brien, S.; Gaura, R. M.; Landee, C. P.; Ramakrishna, B. L.; Willett, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 83.
- ²⁷ Chow, C.; Willett, R. D.; Gerstein, B. C. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 205.
- ²⁸ (a) Roberts, S. A.; Bloomquist, D. R.; Willett, R. D.; Dodgen, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2103. (b) Inoue, M.; Kishita, M.; Kubo, M. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 900.
- ²⁹ Lucas, R.; Liu, S.; Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 85.
- ³⁰ Wasserman, E.; Snyder, L. C.; Yager, W. A. *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 1763.
- ³¹ (a) Chiari, B.; Helms, J.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P.F. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 870-874. (b) Dagotto, B.; Rice, T.M. *Science*, **1996**, *271*, 618-623.

II.7. Material suplementari.

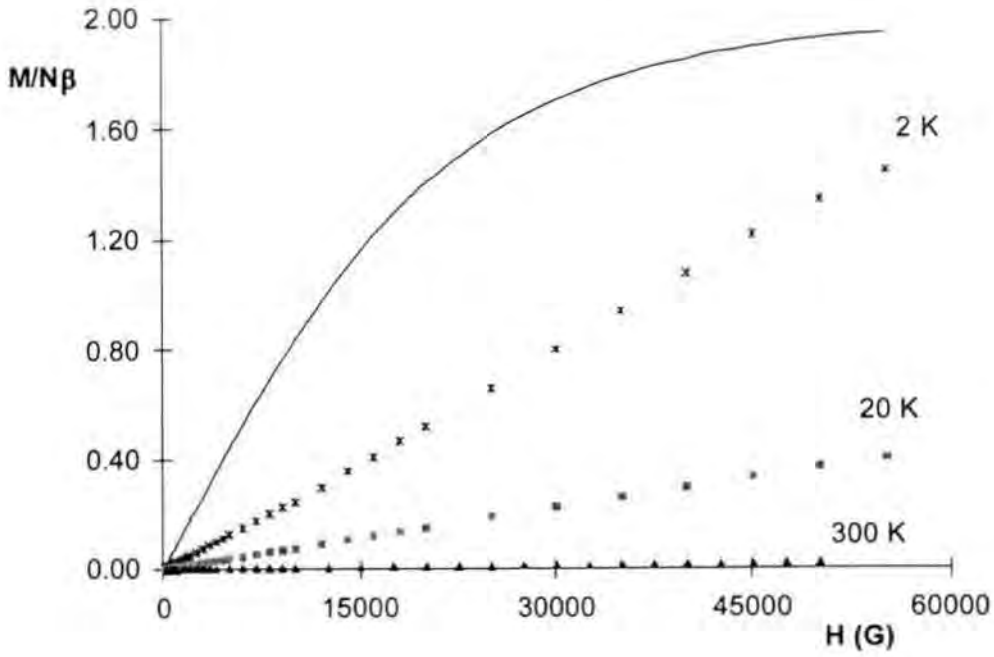


Figura SII-1. Mesures de magnetització del complex 1 a 2, 20 i 300 K, i equació de Brillouin (línia contínua).

**Anàlisi teòrica de la influència de distorsions
geomètriques sobre les propietats magnètiques i
electròniques de dímers tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$.**

III. Anàlisi teòrica de la influència de distorsions geomètriques sobre les propietats magnètiques i electròniques de dímers tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$.

III.1. Sumari

Es presenta una classificació estructural de dímers amb una estructura de tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, basada en les dades obtingudes a partir d'anàlisis de difracció de Raigs X reportats a la literatura. En aquests complexos la geometria local al voltant del centre metàl·lic de Coure és, generalment, una piràmide de base quadrada amb diferents graus de distorsió cap a bipiràmide trigonal. La geometria global de cada complex dinuclear es pot descriure en funció de la posició relativa de les dues piràmides de base quadrada, donant lloc a tres diferents tipus de geometria, anomenats: *bases coplanars*, *bases paral·leles* i *bases perpendiculars*. S'han definit models ideals representant aquestes geometries i s'han dut a terme càlculs EH en cada cas, mostrant els diferents orbitals moleculars que participen en els corresponents orbitals frontera, així com l'energia d'aquests orbitals frontera. S'han fet també càlculs EH seguint diferents tipus de distorsió estructural en els dímers a partir dels models ideals. Els resultats obtinguts a partir d'aquests càlculs EH han demostrat la seva utilitat per a la interpretació i correlació de les propietats magnètiques en funció de l'estructura per aquests complexos $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ descrits a la literatura.

III.2. Introducció.

Les propietats magnètiques dels complexos de metalls de transició són d'una importància remarcable tant des d'un punt de vista de recerca bàsica com per les seves múltiples aplicacions tecnològiques.¹⁻³ Com a conseqüència, la

correlació entre les propietats magnètiques i l'estructura molecular ha estat un tema que ha generat un interès considerable. Per altra banda, en els darrers anys s'ha centrat l'atenció en la propagació de la informació magnètica a través de llargues distàncies.⁴⁻¹⁰

Existeix una correlació efectiva entre estructura i propietats magnètiques pels complexos dinuclears de Coure amb dos ponts hidroxó.¹¹⁻²⁴ Per contra, no s'ha trobat una correlació magneto-estructural exclusiva pels corresponents complexos amb dos ponts clorur. A més, un treball recent ha presentat un nou compost que constitueix el primer exemple de complex dinuclear de Coure amb una disposició de tipus *spin-ladder* i interacció ferromagnètica moderada.²⁵

Donat l'interès existent en els complexos dinuclears de Coure amb dos ponts clorur, s'ha dut a terme una anàlisi teòrica dels diferents factors que influeixen les seves propietats magnètiques i electròniques per tal d'oferir una guia de futura referència.

III.3. Secció experimental.

Els càlculs d'orbitals moleculars s'han dut a terme utilitzant el programa CACAO 4.0 (*computer-aided composition of atomic orbitals*),²⁶ que es basa en anàlisis de tipus Extended Hückel (EH).

Els models ideals s'han utilitzat com a punt de partida del nostre anàlisi. En aquests models, es situen lligands amino a les posicions trobades pels àtoms N dels corresponents lligands. Càlculs EH sobre el complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$ (**34**)²⁵ mostren que no existeixen diferències significatives entre els valors d'energia i la topologia dels orbitals frontera pel complex real i pel model.

Per cada model, els angles d'enllaç entre lligands coordinats als centres de Coure de manera *cis* s'han pressuposat de 90°. Totes les distàncies Cu-N són

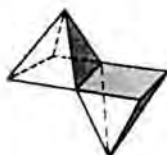
de 2 Å, però s'estableix una distinció entre distàncies d'enllaç Cu-Cl basals i apicals. Les primeres prenen un valor de 2.51 Å, mentre que s'utilitza un valor de 2.70 Å per les segones. En el cas de geometria tipus *bases perpendiculars*, es prenen les dues distàncies Cu-Cl amb un valor de 2.51 Å.

Els tres models utilitzats, així com els dibuixos dels seus corresponents orbitals frontera HOMO i LUMO es mostren a la Figura III-1.

Durant el present treball, únicament es descriu la participació dels orbitals atòmics que tinguin una contribució igual o superior al 1% en el corresponent orbital molecular.

A. BASES

COPLANARS



orbital LUMO
E = -11.445 eV

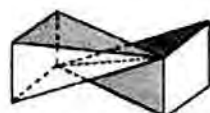


orbital HOMO
E = -11.481 eV

$$\Delta E = 0.036 \text{ eV}$$

B. BASES

PARAL·LELES



orbital LUMO
E = -11.185 eV



orbital HOMO
E = -11.250 eV

$$\Delta E = 0.065 \text{ eV}$$

C. BASES

PERPENDICULARS



orbital LUMO
E = -11.167 eV



orbital HOMO
E = -11.263 eV

$$\Delta E = 0.096 \text{ eV}$$

Figura III-1. Disposicions geomètriques existents per dímers del tipus $N_3Cu(\mu\text{-Cl})_2CuN_3$, i orbitals frontera HOMO i LUMO calculats pels models ideals (veure secció experimental per detalls): (A) Bases coplanars, (B) Bases paral·leles, (C) Bases perpendiculars.

III.4. Resultats i discussió.

A la literatura s'ha descrit un número important de compostos dinuclears de Coure amb dos ponts clorur.^{25,27-53} Una primera revisió de la seva estructura molecular mostra que existeix una àmplia varietat d'angles i distàncies d'enllaç, en contrast amb els compostos dinuclears amb ponts hidroxó, que exhibeixen un comportament més homogeni des d'aquest punt de vista. A més, un examen més acurat dels paràmetres estructurals mostra que, en els complexos amb dos ponts hidroxó, la geometria al voltant del centre de Coure és bàsicament una piràmide de base quadrada. Les dues piràmides es troben en una disposició relativa de manera que comparteixen una aresta basal que conté els dos lligands pont OH^- , i les posicions apicals es situen en direccions oposades entre si. Aquesta geometria es descriu com a *bases coplanars*, es mostra a la Figura III-1A pels complexos homòlegs de tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, i és invariablement el tipus de disposició estructural observada per la gran majoria de compostos bis- μ -hidroxó reportats fins el moment.

Pels complexos dinuclears bis- μ -cloró, la geometria local al voltant del centre metàl·lic de Coure és també generalment una piràmide de base quadrada, malgrat que el grau de distorsió és major que en el cas dels hidroxó complexos. Així, i bàsicament a causa de la varietat d'angles i distàncies d'enllaç que presenten, pels complexos $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ es poden trobar dos tipus addicionals de geometries des del punt de vista de la posició relativa de les dues piràmides. Aquests dos tipus de geometria es descriuen com a *bases paral·leles* i *bases perpendiculars*, i es representen a la Figura III-1B i C respectivament.

III.4.1. Models ideals.

En el cas de la geometria anomenada *bases paral·leles*, les dues piràmides de base quadrada comparteixen una aresta *base-posició apical*, de manera que l'àtom Cl situat en el vèrtex d'una de les bases és la posició apical de l'altra piràmide, i la situació oposada té lloc per l'altre lligand clorur pont. En el cas de

geometria *bases perpendiculars*, les dues piràmides de base quadrada comparteixen també una aresta *base-posició apical*, però en aquest cas el cloro apical d'una de les piràmides és també el lligand apical de l'altra, mentre que l'altre lligand cloro forma part de la base en les dues piràmides.

La Figura III-1 presenta els esquemes estructurals i les disposicions a l'espai dels models ideals, juntament amb els dibuixos i energies dels orbitals frontera calculats amb el programa CACAO per aquests models ideals, en les tres possibles geometries adoptades per complexos dinuclears de Coure amb dos lligands clorur pont.

III.4.1.a. Bases coplanars.

Les anàlisis EH pel cas ideal *bases coplanars* dona lloc a una diferència d'energia de 0.036 eV entre els orbitals HOMO i LUMO (veure Figura III-1A), que al mateix temps es troben aproximadament 0.8 eV per sobre de la resta d'orbitals ocupats. Els càlculs indiquen la següent participació dels orbitals atòmics per l'orbital molecular HOMO: orbitals **d** Cu, 42%; orbitals **p** N, 32%; orbitals **p** Cl basal, 24%. Per l'orbital LUMO: orbitals **d** Cu, 44%; orbitals **p** N, 32%; orbitals **p** Cl basal, 24%. Tal i com es pot observar, els centres metàl·lics de Coure utilitzen orbitals de tipus $d_{x^2-y^2}$ per a una interacció de tipus σ^* amb els orbitals **p_N** i **p_{Cl}**. L'orbital LUMO és una combinació **d_{Cu}-d_{Cu}** antisimètrica, mentre que la combinació simètrica correspon a l'orbital HOMO. És interessant remarcar, en aquest cas, que la contribució dels orbitals del lligand N apical és menor al 1% en ambdós orbitals frontera.

III.4.1.b. Bases paral·leles.

Les anàlisis EH pel cas ideal *bases paral·leles* mostren una diferència d'energia de 0.065 eV entre els orbitals HOMO i LUMO (veure Figura III-1B), que es troben a una energia aproximada de 1.5 eV sobre els orbitals ocupats inferiors. La participació que indiquen els càlculs en aquest cas per l'orbital HOMO és la següent: orbitals Cu **d**, 44%; orbitals **p** N, 44%; orbitals **p** Cl basal, 12%. En el cas del LUMO; la composició és: orbitals Cu **d**, 42%; orbitals **p** N, 44%; orbitals **p** Cl basal, 10%. Com en la geometria anterior, el tipus d'orbital utilitzat pels centres metàl·lics de Coure per dur a terme la interacció de tipus σ^* amb els orbitals **p_N** i **p_{Cl}** és **d_{x²-y²}**. La combinació simètrica **d_{Cu}-d_{Cu}** correspon a l'orbital LUMO, mentre que l'orbital HOMO és una combinació **d_{Cu}-d_{Cu}** antisimètrica. En aquesta geometria s'observa que, en els orbitals frontera, cada lligand Cl pont interacciona de manera sigma únicament amb un dels centres metàl·lics.

III.4.1.c. Bases perpendiculars.

La diferència d'energia calculada entre orbitals frontera és, en aquest cas, de 0.096 eV (Figura III-1C), i es troben a 1.3 eV per sobre de la resta d'orbitals, plenament ocupats. La contribució trobada a partir dels càlculs és, per l'orbital HOMO: orbitals **d** Cu, 42%; orbitals **p** N, 42%; orbitals **p** Cl basal, 12%. I pel LUMO: orbitals **d** Cu, 44%; orbitals **p** N, 44%; orbitals **p** Cl basal, 10%. Com en el cas *bases coplanars*, el lligand apical, que en aquest cas és un Cl, té una contribució als orbitals frontera menor del 1%. Novament, els centres metàl·lics utilitzen orbitals de tipus **d_{x²-y²}** per interaccionar de manera σ^* amb els orbitals **p_N** i **p_{Cl}**, i la combinació **d_{Cu}-d_{Cu}** simètrica dona lloc a l'orbital LUMO; mentre que l'antisimètrica correspon a l'HOMO.

III.4.2. Distorsions respecte els models ideals.

En aquesta secció es descriu de quina manera varia la topologia i energia dels orbitals frontera en funció de les distorsions estructurals. Les distorsions escollides són aquelles que porten cap a l'estructura de complexos reals, o que ajuden a entendre el comportament magnètic dels dímers de Coure reportats a la bibliografia.

III.4.2.a. Bases coplanars.

La primera distorsió considerada en aquest cas consisteix en augmentar les distàncies d'enllaç Cu-Cl, mantenint intactes els angles, i produint com a conseqüència un allargament de l'estructura quadrada central. A mesura que la distància Cu-Cl s'allarga progressivament de 2.2 Å fins a 2.8 Å, la diferència d'energia entre els orbitals frontera decreix gradualment. En aquest últim punt, els orbitals són pràcticament degenerats. Aquest comportament es deu al fet que un augment de la distància Cu-Cl implica una disminució de l'enllaç efectiu i els dos centres de Coure esdevenen, per tant, pràcticament independents.

Una segona distorsió consisteix en una variació simètrica dels angles d'enllaç CuClCu que implica, en el cas en què s'augmenta l'angle, una disminució de les distàncies d'enllaç Cu-Cl, i a la inversa: un creixement d'aquestes distàncies d'enllaç si l'angle disminueix. Els càlculs resultants d'aquesta modificació indiquen un valor mínim de la diferència d'energia HOMO-LUMO quan l'angle CuClCu és de 90°, a causa del fet que el solapament entre orbitals atòmics p_{Cl} i d_{Cu} és pràcticament idèntic en ambdós orbitals frontera, per l'ortogonalitat dels orbitals p_{Cl} involucrats (veure Figura III-1A). Quan l'angle CuClCu augmenta, l'energia de tots dos orbitals creix, però el LUMO ho fa a un ritme més elevat. Per altra banda, si l'angle decreix, els dos orbitals disminueixen la seva energia, però en aquest cas és l'HOMO el que s'estabilitza més ràpidament.

La tercera variació estructural considerada pel cas *bases coplanars* és la transformació geomètrica al voltant de l'àtom de Coure, des d'una geometria

tipus piràmide de base quadrada (pbq) cap a bipiràmide trigonal (bpt). A la Figura III-2 es mostra l'esquema de la distorsió, un fragment del diagrama d'orbitals moleculars obtingut amb el càlcul i la representació dels orbitals frontera en l'últim pas de la distorsió. En aquest cas s'observa que l'energia dels orbitals frontera (i, per tant, la diferència d'energia entre ells) es manté pràcticament constant al llarg de la distorsió exercida. Tanmateix, la forma i composició dels orbitals frontera varia substancialment. A la geometria tipus bpt, els orbitals frontera involucrats són ara de tipus d_{z^2} (veure Figura III-2C).

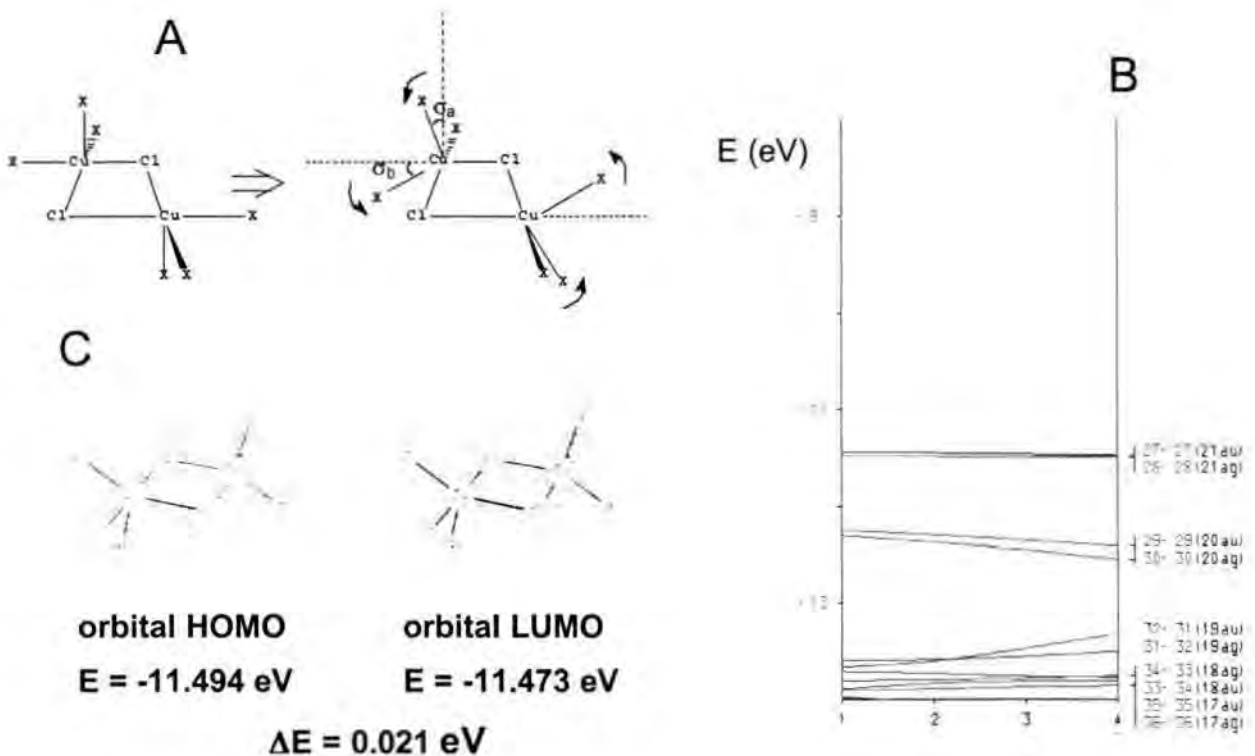


Figura III-2. Distorsió del model ideal "bases coplanars". (A) Diagrama esquemàtic mostrant la distorsió aplicada des de pbq a bpt a través de la modificació dels angles indicats, α_a (apical) i α_b (basal). (B) Diagrama de Walsh mostrant l'energia en funció de variacions sincronitzades de α_a i α_b . Pas 1: model inicial de bases coplanars ideal; pas 2: $\alpha_a = 5^\circ$, $\alpha_b = 10^\circ$; pas 3: $\alpha_a = 10^\circ$, $\alpha_b = 20^\circ$; pas 4: $\alpha_a = 15^\circ$, $\alpha_b = 30^\circ$. (C) Orbitals frontera HOMO i LUMO obtinguts en el pas 4.

III.4.2.b. Bases paral·leles.

Per aquesta geometria s'han considerat dues diferents distorsions. La primera d'elles, representada a la Figura III-3, consisteix en la transformació de geometria pbq a bpt pel centre metàl·lic de Coure. Com en el cas anterior, els orbitals d_{Cu} involucrats passen de tipus $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} però, contràriament, es produeix un augment de la diferència d'energia HOMO-LUMO. Tal i com es mostra a la Figura III-3, aquest fet es deu principalment a la variació angular (passos 2-4), ja que si es disminueixen les distàncies d'enllaç, (passos 5 i 6) ambdós orbitals frontera augmenten en energia, però en magnitud similar.

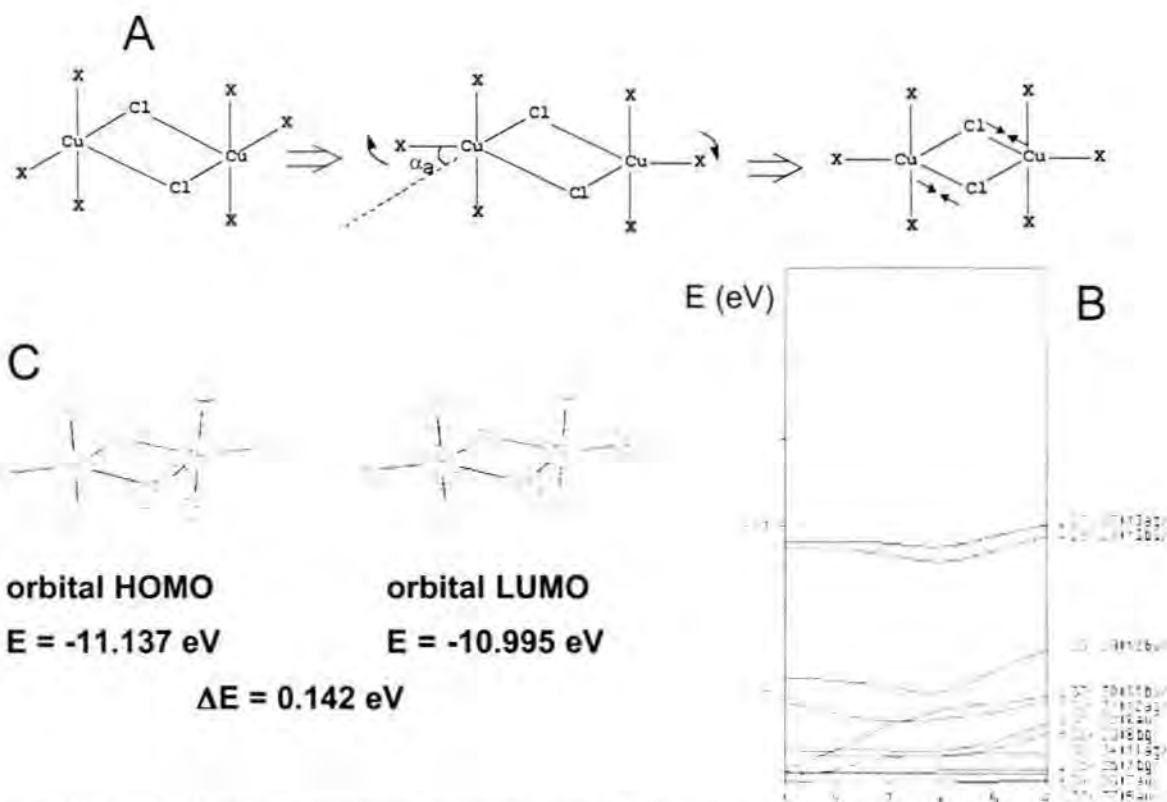


Figura III-3. Distorsió del model "bases paral·leles" I. (A) Diagrama esquemàtic mostrant la distorsió aplicada de pbq a bpt a través de la modificació dels angles i distàncies indicats. (B) Diagrama de Walsh mostrant l'energia en funció de variacions d'angle (passos 2-4) i de distància d'enllaç (passos 5-6). Pas 1: model ideal de bases paral·leles inicial; passos 2, 3 i 4, $\alpha_6 = 15, 30$ i 45° respectivament; passos 4, 5 i 6, distància d'enllaç Cu-Cl = 2.7, 2.5 i 2.3 Å respectivament. (C) Orbitals frontera HOMO i LUMO obtinguts en el pas 6.

La segona distorsió realitzada sobre el model ideal amb geometria bases paral·leles porta cap a un tipus distorsionat de geometria pentacoordinada que es pot observar freqüentment en complexos descrits (veure Figura III-4).

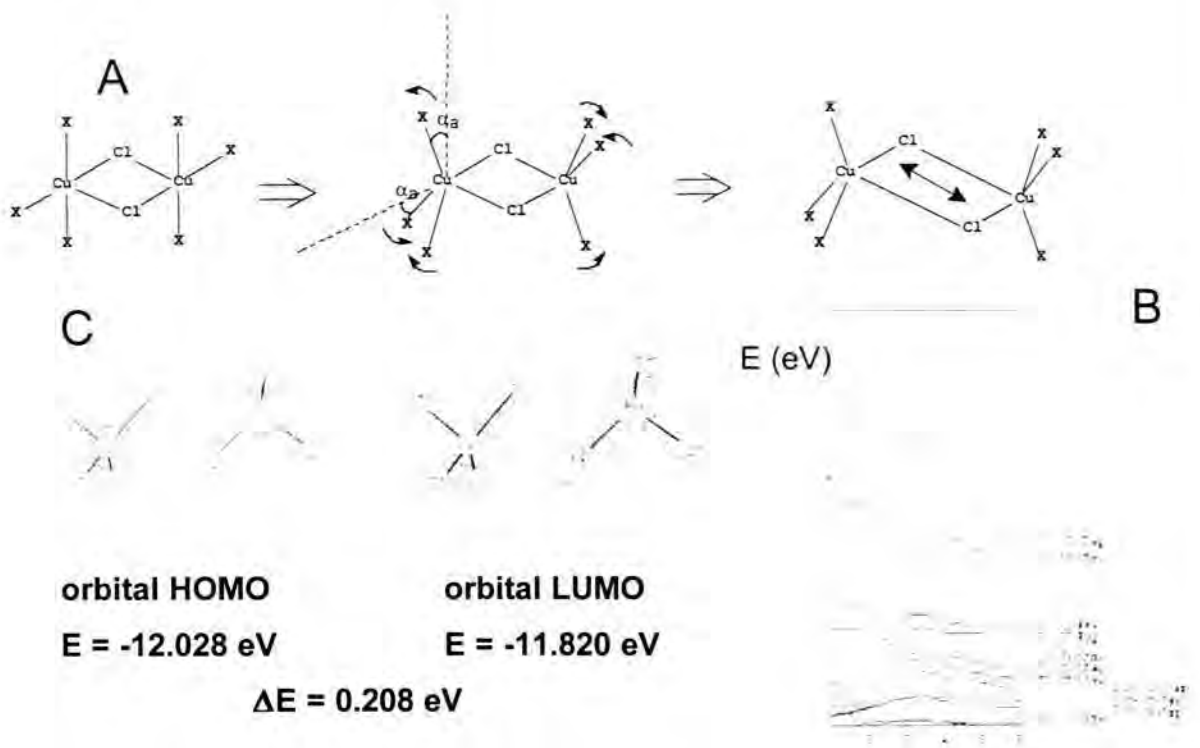


Figura III-4. Distorsió del model ideal "bases paral·leles" II. (A) Diagrama esquemàtic mostrant la distorsió aplicada sobre la geometria pbq a través dels angles i distàncies indicats. (B) Diagrama de Walsh mostrant l'energia com a funció de variacions de l'angle (passos 2-3) i de la distància d'enllaç (passos 4-6). Pas 1: geometria ideal amb bases paral·leles inicial; passos 2 i 3, $\alpha_a = 15$ i 30° respectivament; passos 3, 4, 5 i 6, distàncies Cu-Cl = 2.51, 2.60, 2.8 i 3.04 Å respectivament. (C) Orbitals frontera HOMO i LUMO obtinguts al pas 6.

Els passos seguits fins assolir la geometria final consisteixen, primer de tot, en la modificació d'angles d'enllaç pels lligands terminals fins arribar a 120° (passos 2-3), seguit d'un augment de la distància Cu-Cl (passos 5-6). L'alteració angular produeix un fort increment de la diferència d'energia HOMO-LUMO, que decreix després progressivament a mesura que s'allarguen les distàncies. Malgrat això, la geometria final encara presenta una diferència d'energia notablement major a la inicial. Novament, els orbitals d_{Cu} del metall implicats passen de tipus $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} .

Cal remarcar que, en el cas descrit en aquest apartat, les dues distorsions descrites produeixen un augment substancial de la diferència d'energia HOMO-LUMO respecte el model ideal inicial.

III.4.2.c. Bases perpendiculars.

La primera distorsió estudiada per aquesta geometria implica la variació de l'angle CuClCu corresponent al lligand Cl apical, mantenint constants la resta de paràmetres estructurals excepte, obviament, la distància d'enllaç Cu-Cl apical. Sota aquesta distorsió, la diferència d'energia es manté constant, tal i com s'esperava a partir del fet que els orbitals d'aquest lligand no tenen contribució als orbitals frontera (veure Figura III-1C).

Una segona variació consisteix en el mateix tipus de distorsió, però aquest cop aplicada a l'angle CuClCu basal. En aquest cas es pot trobar una relació directa entre l'angle d'enllaç i la diferència d'energia entre orbitals frontera. És a dir, a mesura que l'angle decreix de 94.18 fins 86.10°, la diferència d'energia HOMO-LUMO augmenta de manera gairebé lineal des de 0.045 eV fins a 0.140 eV (veure diagrama de Walsh a la Figura III-5B).

Una tercera distorsió, consistent en la variació sincronitzada dels dos angles, basal i apical, va donar els mateixos resultats que en el cas anterior, tal i com s'esperava.

	Compost ^a	Tipus de geometria ^b	α	dR	ΔE_{S-T} (cm^{-1})	ref.
1	[Cu(Cl) ₂ (TMSO)] ₂	PAR	88.5	29.3	-17.0	27
2	[Cu ₂ (baamo) ₂ Cl ₂]	PAR	82.9	29.52	12	28
3	[Cu(2-pic) ₂ Cl ₂] ₂	PAR	100.63	29.9	-7.4	29
4	[Cu(tmen)Cl ₂] ₂	PAR	96.8	30.7	-5.6	30
5	[Cu(Me ₃ en)Cl ₂] ₂	PAR	84.84	31.4	-2.1	31
6	[Cu(Pyep)Cl] ₂ ·2H ₂ O	PAR	91.1	32.18	-4.6	32
7	[CuCl ₂ (TTPP1)] ₂	PAR	86.87	32.15	-7.4	33
8	[Cu(dm)Cl ₂] ₂	PAR	88	32.6	6.3	34
9	[Cu ₂ (terpy) ₂ Cl ₂][PF ₆] ₂	PAR	89.9	33.02	-5.9	35
10	[Cu(dien)Cl] ₂ (ClO ₄) ₂	PAR	92.05	33.5	0.4	36
11	[Cu(bpdio)Cl ₂] ₂	PAR	96.68	33.99	4.87	37
12	[Cu ₂ Cl ₃ (C ₇ H ₆ N ₂) ₅]Cl·4H ₂ O	PAR	89.1	34.01	5.6	38
13	[CuCl ₂ (TTPP2)] ₂	PAR	90.94	34.18	-20.8	33
14	[Cu(4-Meox) ₂ Cl ₂] ₂	PAR	-	34.4	-2.6	36
15	[Cu(Et ₃ en)Cl ₂] ₂	PAR	94.84	34.8	0.1	51
16	[Rh(en) ₃] ₂ [Cu ₂ Cl ₈]Cl ₂ ·2H ₂ O	PAR	94.58	34.96	-13.8	39
17	[Cu(4-Metz)(DMF)Cl ₂] ₂	PAR	95.3	35.0	-3.4	51
18	[Ir(en) ₃] ₂ [Cu ₂ Cl ₈]Cl ₂ ·2H ₂ O	PAR	94.83	35.06	-13.0	39
19	[Co(en) ₃] ₂ [Cu ₂ Cl ₈]Cl ₂ ·2H ₂ O	PAR	95.2	35.2	-14.6	39
20	[Cu ₂ Cl ₄ (2pyq)] ₂	COP	95.7	38.7	-10	40
21	[Cu(Guan)Cl ₃] ₂ ·2H ₂ O	COP	97.9	40.0	-82.6	53
22	[(C ₅ H ₅ N)NH ₂] ₂ Cu ₂ Cl ₆	COP	94.9	40.73	42	41
23	(4-BzpipdH) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	COP	95.3	41.62	41.7	42
24	[Cu ₂ Cl ₂ (HB(1-pz) ₃) ₂]	COP	94.4	40.76	33.7	52
25	(Me ₂ NH ₂) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	COP	95.6	41.57	≈ 20	43
26	(i-PrNH ₃) ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	COP	95.5	41.34	-19.46	44
27	(paraquat)[Cu ₂ Cl ₆]	COP	97.5	42.61	-26.41	42
28	(melH ₂)[Cu ₂ Cl ₆]	COP	95.8	40.82	-37.53	45

29	$K_2[Cu_2Cl_6]$	COP	95.9	41.30	-38.23	46
30	$(morphH)_2[Cu_2Cl_6]$	COP	95.8	41.82	-61.16	47
31	$(DBTTF)[Cu_2Cl_6]$	COP	96.2	41.88	-93.12	48
32	$(Ph_4As)_2[Cu_2Cl_6]$	COP	93.8	-	45.1	49
33	$(Ph_4P)_2[Cu_2Cl_6]$	COP	93.2	-	53.4	50
34	$[Cu_2(dpt)_2Cl_2]Cl_2$	PER	91.4	35.91	42.94	25

Taula III-1. ΔE_{S-T} i paràmetres de correlacions magneto-estructurals per alguns complexos dinuclears de coure contenint l'estructura $Cu(\mu\text{-Cl})_2Cu$

^aAbreujaments dels lligands: 4-BzpipdH : catió 4-benzilpiperidínic; $HB(1-pz)_3$: hidrotris(1-pirazolil)borat; Me : metil; i-Pr : isopropil; melH₂ : catió melamina, $C_3H_2N_3(NH_2)_3^{2+}$; paraquat : catió 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínic; morphH : catió morfolínic (tetrahidro-1,4-oxazínic); DBTTF : catió dibenzotetratiafulvalènic; dmg : dimetilglixima; Me₃en : N,N,N'-trimetiletilediamina; 4-Meox : 4-metiloxazola; Guan : catió guanínic (2-aminohipoxantínic, $C_5H_5N_5O$); Et₃en : N,N,N'-triiletilediamina; 4-Metz : 4-metiltriaxola; en : etilediamina; TMSO : tetrametilsulfòxid; tmen : N,N,N',N'-tetrametiletilediamina; 2-pic : 2-metilpiridina; dien : dietilentriamina; baamo : 8-amino-5-aza-4-metil-3-octè-2-onat; Pypep : catió piperidínic, N-(2-(4-imidazolil)etil)-2-piridina-2-carboxamídic; TTPP1 : 2,5,8-tritia[9](2,5)tiofenofà; terpy : 2,2':6',2"-terpiridina; bpdio : 2,2-bis-(2-piridil)-1,3-dioxolà; TTPP2 : 2,5,9,12-tetratia[13](2,5)tiofenofà; 2pyq : 2-(2'-piridil)quinoxalina. ^bCOP representa la geometria bases coplanars, PAR les bases paral·leles i PER les bases perpendiculars.

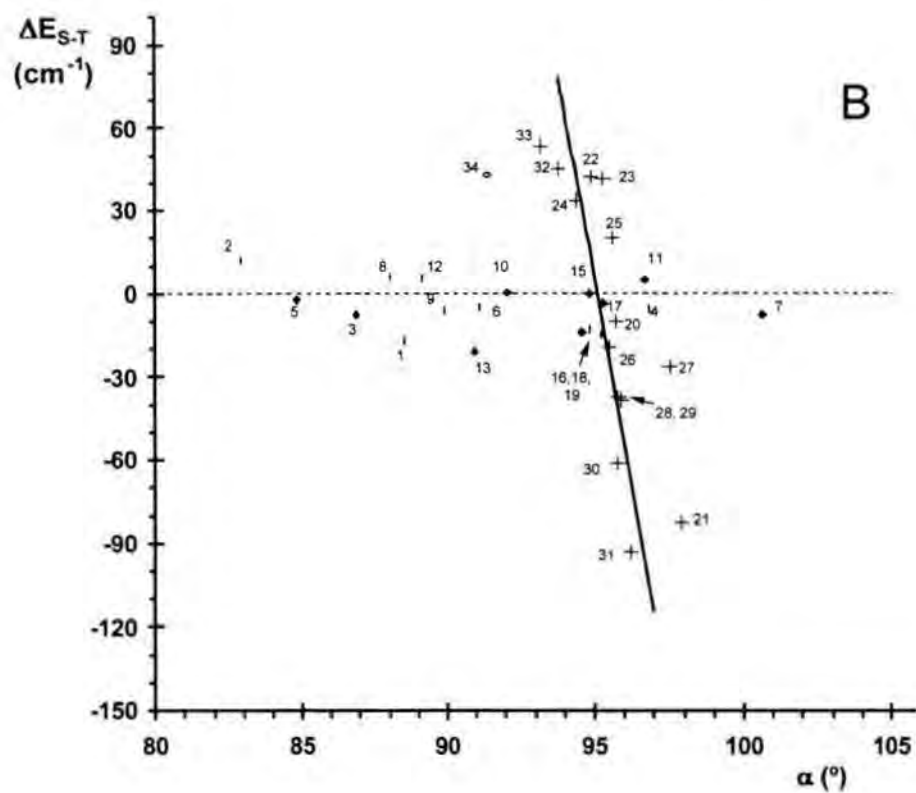
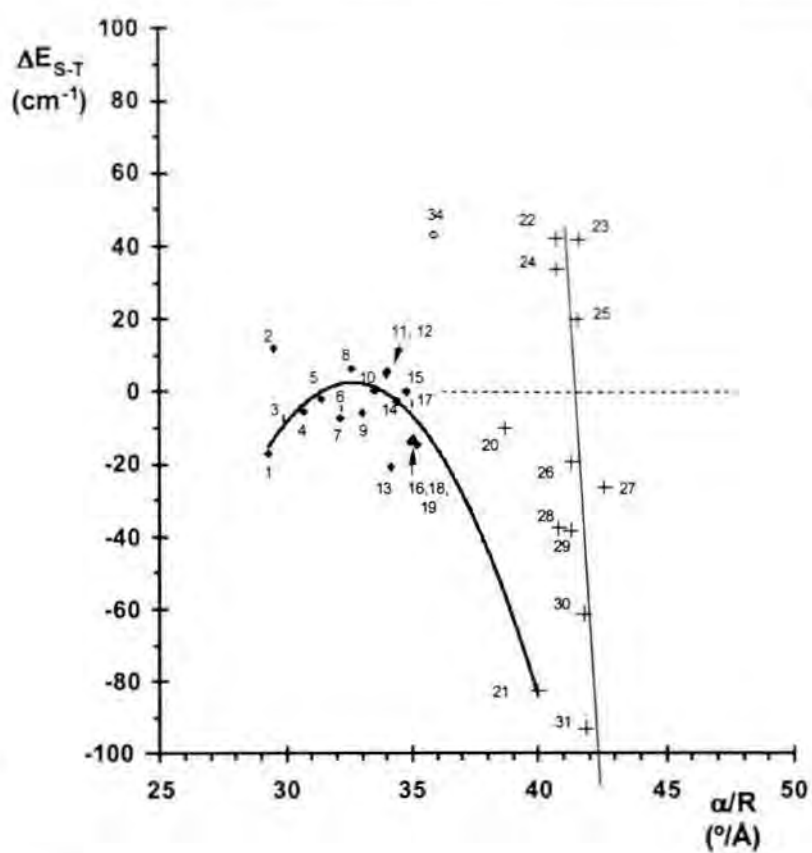


Figura III-6. Correlacions magneto-estructurals: (A) ΔE_{S-T} (cm^{-1}) respecte α/R ($^\circ/\text{\AA}$) i (B) ΔE_{S-T} (cm^{-1}) respecte α ($^\circ$) per dímers $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$.

En ambdós casos es pot observar que la majoria de complexos es situen al llarg de dues línies diferents. No existeixen, per tant, paràmetres estructurals simples que permetin interrelacionar l'estructura i les propietats magnètiques. Un examen més minuciós de les gràfiques mostra que els complexos amb el mateix tipus de simetria es troben reunits al voltant de línies rectes, i que el complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$ (**34**)²⁵ no es troba proper a cap d'aquestes línies. Aquest fet és especialment clar pel tipus de geometria *bases coplanars*. A la gràfica de la Figura III-6A, la línia recta té un pendent de -95.54 cm^{-1} i una intersecció amb l'eix X de $41.56 \text{ }^\circ\text{\AA}$, mentre que a la B la línia presenta un pendent de -48.65 cm^{-1} i la intersecció es troba a 95.1° .

Pel tipus de geometria *bases coplanars*, la modificació de l'angle CuClCu, sigui per sobre o per sota de 90° , produeix un significant increment de $\Delta E_{\text{H-L}}$ (veure secció III.4.2.a). Com que tots els complexos descrits fins el moment, pertanyent a aquest tipus de simetria, presenten angles CuClCu majors de 90° , es dedueix que, com major sigui l'angle, més antiferromagnètic serà l'acoblament, i que correspon amb el que es troba experimentalment (veure Figura III-6B).⁵² Per contra, per aquest tipus de geometria, un canvi en l'entorn de coordinació local del Coure de pbq a bpt pràcticament no fa variar la diferència d'energia HOMO-LUMO.

Com a conseqüència de tot això, els complexos **21**, **22**, **23**, **25**, i **27**, pertanyents al tipus de geometria *bases coplanars*, es desvien de la linealitat establerta (veure Figura III-6B) a causa bàsicament d'una distorsió de tipus σ_b (Figura III-2), que produeix un increment del caràcter ferromagnètic esperat. Aquest fet està d'acord amb la teoria del solapament proposada per Khan,^{54,55} en la qual aquest tipus de distorsió σ_b és responsable d'un augment del solapament orbital efectiu Cu-Cl-Cu.

Càlculs EH per la geometria ideal de tipus *bases paral·leles* (Figura III-1B) mostra que la interacció magnètica entre els centres metàl·lics de Coure té lloc principalment a través d'una interacció de tipus π^* entre els orbitals Cu $d_{x^2-y^2}$ i

els orbitals p_{Cl} del lligand Cl apical. Així, per aquesta geometria, s'esperarien constants d'acoblament (J) molt petites, fet que, novament, és consistent amb els valors experimentals llistats a la Taula III-1. Un fet a destacar en aquest cas és que petites desviacions geomètriques produeixen ΔE_{H-L} importants, tal i com es mostra a la Figura III-3 i Figura III-4. Com a conseqüència d'aquests dos efectes, els complexos que adopten aquest tipus de simetria es troben repartits de manera aleatòria al llarg de l'eix X. El complex **21**⁵³ es va assignar inicialment com pertanyent a la correlació marcada amb rombes a la Figura III-6A.⁵¹ El fet que aquest complex es trobi, a les dues gràfiques, alineat prop dels complexos amb geometria tipus *bases coplanars* demana una revisió de la seva descripció estructural. Un examen més minuciós de la seva estructura, juntament amb les seves propietats magnètiques demostra que, efectivament, aquest complex es descriu més adequadament com pertanyent al tipus de geometria *bases coplanars*, amb una certa distorsió de la geometria local al voltant de l'àtom de Coure cap a bpt. Aquest resultat *invalida la correlació magneto-estructural empírica proposada anteriorment per Hatfield i col·laboradors*.⁵¹

És interessant remarcar també que els complexos **1**, **13**, **16**, **18** i **19**, que es descriuen com pertanyents al tipus de geometria *bases paral·leles*, són els que es troben situats més lluny de l'eix X. Aquest fet es deu a la presència d'altres àtoms coordinants diferents del N, que produeixen, en conjunt, un augment del caràcter antiferromagnètic.

Fins el moment existeix un únic complex completament caracteritzat pertanyent al tipus de geometria *bases perpendiculars*.²⁵ Per aquest complex, tal i com s'ha mencionat en seccions anteriors, només existeix participació del lligand Cl pont *basal* als orbitals frontera. Així, des d'un punt de vista magnètic, el complex es pot descriure com si tingués un sol lligand pont. Tanmateix, el lligand Cl apical té un paper clau a nivell estructural, permetent un angle $CuCl_{(basal)}Cu$ de només 91.4° . Per una estructura amb un sol lligand pont, l'angle $CuClCu$ seria notablement major a causa d'impediments estèrics, i aquest fet canviaria substancialment les propietats magnètiques. Com a

resultat d'aquest angle, proper a 90° , el solapament entre els orbitals $d_{Cu}-p_{Cl(basal)}-d_{Cu}$ és molt semblant pels dos orbitals frontera, provocant que presentin valors d'energia molt propers. Aquesta proximitat entre energies pels orbitals HOMO i LUMO és consistent amb el comportament ferromagnètic que mostra el complex.

En contrapartida amb el tipus de simetria *bases coplanars*, i segons els càlculs realitzats, la disminució de l'angle $CuCl_{(basal)}Cu$ de 94.18° fins 86.10° produeix un augment gairebé lineal de ΔE_{H-L} . Així, si existissin més compostos amb aquest tipus de geometria, l'anàlisi teòric realitzat proporcionaria una bona correlació magneto-estructural en funció de l'angle $CuCl_{(basal)}Cu$.

En resum, els complexos amb estructura tipus $Cu(\mu-Cl)_2Cu$ s'han de classificar estructuralment en funció de la posició relativa de les piràmides de base quadrada, com a *bases coplanars*, *paral·leles* i *perpendiculars*. Els càlculs EH realitzats indiquen que el tipus d'orbitals involucrats per formar els orbitals moleculars frontera és diferent per cada cas. Les distorsions respecte models ideals proporcionen informació sobre els diferents paràmetres estructurals que influeixen la diferència d'energia entre HOMO i LUMO i, per tant, permeten predir el comportament magnètic en funció del tipus de distorsió.

III.5. Referències.

- ¹ R. L. Carlin, a: *Magnetochemistry*, Springer-Berlag, Berlin Heidelberg, **1986**.
- ² J. Reedijk, a: *Bioinorganic Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- ³ E. I. Salomon i D. E. Wilcox, a: *Magneto-structural correlations in exchange coupled systems*; D. Gatteschi, O. Kahn, R. D. Willett, Eds.; NATO Advanced Study Institute Series, Vol **C140**, D.Reidel, Dordrecht, Holland, **1984**.
- ⁴ E. Dagotto, T. M. Rice, *Science*, **1996**, 271, 618.
- ⁵ D. N. Hendrickson, a: *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*; R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, Eds.; D. Reidel: Dordrecht, The Netherlands, **1985**; p. 523.
- ⁶ C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.
- ⁷ R. E. Coffman, G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2387.
- ⁸ L. C. Francesconi, D. R. Corbin, A. W. Clauss, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2059.
- ⁹ B. Chiari, W. E. Hatfield, O. Piovesana, T. Tarantelli, L. W. ter Haar, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1468.
- ¹⁰ B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2542.
- ¹¹ P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.

- ¹² V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2107.
- ¹³ T. P. Mitchell, W. H. Bernard, J. R. Wasson, *Acta Crystallogr.*, **1970**, *B26*, 2096.
- ¹⁴ D. Y. Jeter, D. L. Lewis, J. C. Hempel, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1958.
- ¹⁵ D. L. Lewis, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2216.
- ¹⁶ D. L. Lewis, K. T. McGregor, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *ibid.*, **1974**, *13*, 1013.
- ¹⁷ E. D. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *ibid.*, **1974**, *13*, 1654.
- ¹⁸ D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, *19*, 173.
- ¹⁹ K. T. McGregor, N. T. Watkins, D. L. Lewis, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, *9*, 423.
- ²⁰ J. A. Barnes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Chem. Commun.*, **1970**, 1593.
- ²¹ A. T. Casey, B. F. Hoskins, F. D. Whillans, *Chem. Commun.*, **1970**, 904.
- ²² A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, 11.
- ²³ R. M. Countryman, W. T. Robinson, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2013.
- ²⁴ M. F. Charlot, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1410.

- ²⁵ M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, J. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2328.
- ²⁶ C. Mealli, D. M. Proserpio, *Journal of the Chemical Education*, **1990**, 67, 399.
- ²⁷ D. D. Swank, G. F. Needham, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 761.
- ²⁸ E. Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, J. Mrozinski, D. M. Ho, E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 158, 37.
- ²⁹ W. E. Marsh, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2679.
- ³⁰ E. D. Estes, W. E. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 106.
- ³¹ D. W. Phelps, W. H. Goodman, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2266.
- ³² S. J. Brown, X. Tao, T. A. Wark, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1581.
- ³³ C. R. Lucas, S. Liu, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 85.
- ³⁴ M. Megnamisi-Bélombé, M. A. Novotny, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2470.
- ³⁵ T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 285.
- ³⁶ S. K. Hoffmann, D. K. Towle, W. E. Hatfield, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, J. Weiss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 161.
- ³⁷ C. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 127, L29.

- ³⁸ A. Tosik, W. Maniukiewicz, M. Bukowska-Strzyzewska, J. Mrozinski, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 190, 193.
- ³⁹ S. K. Hoffmann, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1194.
- ⁴⁰ E. G. Bakalbassis, J. Mrozinski, S. P. Perlepes, N. Hadjiliadis, F. Lianza, A. Albinati, *Polyhedron*, **1994**, 13, 3209.
- ⁴¹ J. T. Blanchette, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 843.
- ⁴² S. O'Brien, R. M. Gaura, C. P. Landee, B. L. Ramakrishna, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 141, 83.
- ⁴³ C. Chow, R. D. Willett, B. C. Gerstein, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 205.
- ⁴⁴ S. A. Roberts, D. R. Bloomquist, R. D. Willett, H. W. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2103.
- ⁴⁵ A. Colombo, L. Menabue, A. Motori, G. C. Pellacani, W. Porzio, F. Sandrolini, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2900.
- ⁴⁶ M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 900.
- ⁴⁷ B. Scott, U. Geiser, R. D. Willett, B. Patyal, C. P. Landee, R. E. Greeney, T. Manfredini, G. C. Pellacani, A. B. Corradi, L. P. Battaglia, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2454.
- ⁴⁸ M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, **1985**, C41, 197.
- ⁴⁹ R. D. Willett, C. Chow, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1974**, 30, 207.

- ⁵⁰ M. Textor, E. Dubler, R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1361.
- ⁵¹ W. E. Marsh, K. C. Patel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 511.
- ⁵² S. G. N. Roundhill, D. M. Roundhill, D. R. Bloomquist, C. Landee, R. D. Willett, D. M. Dooley, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 831.
- ⁵³ J. A. Carrabine, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 369.
- ⁵⁴ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 834.
- ⁵⁵ O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.*, **1984**, 3, 105.

IV. INTRODUCCIÓ

L'estudi de complexos de Ruteni, especialment els que involucren enllaços múltiples amb heteroàtoms, s'ha desenvolupat de manera important durant les últimes dècades. Un dels trets característics d'aquest tipus de complexos, i que els fa especialment interessants per la seva activitat en processos redox, és l'àmplia varietat d'estats d'oxidació en què es poden presentar, dintre d'un rang de potencials relativament petit. El Ruteni és l'únic element de la taula periòdica (apart de l'Osmi) que pot presentar valència VIII, i el conjunt dels seus complexos cobreix el rang complet d'onze estats d'oxidació teòricament possibles per un metall de transició,¹ de +VIII a -II, corresponents a configuracions electròniques des de d^0 fins a d^{10} .

L'aplicació dels complexos de Ruteni abasta molts camps diferents, depenent principalment del tipus de lligands coordinats al metall. Així, els compostos organometàl·lics amb lligands de tipus π -conjugat, o altres lligands que permetin deslocalització electrònica, mostren propietats específiques en els camps de l'òptica no lineal,² magnetisme,³ sensors moleculars⁴ o cristalls líquids.⁵ La química del Ruteni amb lligands de tipus polipiridílic ha estat també àmpliament estudiada⁶ ja que els estats excitats MLCT d'aquest tipus de compostos poden actuar com a agents oxidants o reductors en sistemes fotocatalítics, com podria ser el trencament de la molècula d'aigua o altres esquemes de conversió de l'energia solar.^{7,8} Aplicacions recentment estudiades dels oxo complexos polipiridílics de Ruteni són, per exemple, la seva capacitat en reaccions de trencament de l'ADN,⁹ o també en la mimetització de la transferència de grups oxo en biomolècules com l'hemoglobina.¹⁰ Tanmateix, la línia d'aplicació on més s'ha aprofundit és la síntesi de complexos amb propietats catalítiques en processos d'oxidació de diferents substrats, tant orgànics¹¹ com inorgànics.¹²

La química del Ruteni en estats d'oxidació elevats engloba, per exemple, l'estudi de complexos amb lligands de tipus imidur (NH^{2-}), nitrur (N^{3-}) i oxo (O^{2-}). D'entre tots aquests, els oxo complexos han estat els més exhaustivament desenvolupats, ja que presenten unes propietats químiques molt versàtils que permeten el seu ús dintre d'un ampli ventall d'aplicacions relacionades amb processos redox. Una de les línies de recerca generals a on els oxocomplexos de Ruteni juguen un important paper és la investigació dels mecanismes de reacció en processos que involucren oxigen molecular.

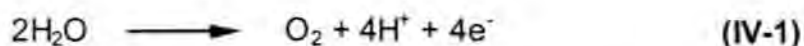
IV.1. Activació de dioxigen en processos redox.

La utilització dels equivalents oxidants de l'oxigen molecular de manera eficient i controlada és un tema d'interès considerable en biologia i en un gran número de processos tecnològics com per exemple l'oxidació d'hidrocarburs.¹³ L'oxigen, com a oxidant, ofereix la possibilitat de reaccions molt netes i, en molts dels casos, favorables des d'un punt de vista termodinàmic. Tanmateix, moltes d'aquestes reaccions no poden tenir lloc a una velocitat raonable sense l'ajuda d'un catalitzador. Aquesta inèrcia cinètica té les seves bases en les limitacions mecanístiques tant de l' O_2 en el seu paper d'oxidant com dels hidrocarburs a oxidar.

Els processos redox amb transferència d'un sol electró a cada pas, malgrat ésser més senzills des del punt de vista mecanístic, presenten una sèrie d'inconvenients. Per una banda impliquen una major despesa energètica (ja que involucren la formació d'intermedis com el perhidroxil (HO_2) o l'hidroxil (OH) en el cas de la reducció d'oxigen molecular, o la presència d'espècies radicalàries termodinàmicament inestables en el cas dels substrats orgànics); per una altra, porten cap a una manca de selectivitat en els productes de reacció, a causa de l'elevada reactivitat dels intermedis radicalaris. Així, des del punt de vista energètic i de selectivitat en els productes, són més desitjables les transferències bielectròniques, que porten cap a la formació immediata del

producte oxidat a dos electrons, però aquests mecanismes representen un increment important de la complexitat molecular del procés.¹⁴

Els problemes mecanístics són anàlegs si el que es vol dur a terme és el procés invers, l'oxidació de l'aigua a oxigen:



Aquesta reacció té lloc al Centre Generador d'Oxigen (CGO) de les plantes verdes, sota condicions de pressió i temperatura ambientals. Es sap que, qualitativament, les espècies que generen oxigen durant la fotosíntesi posseeixen el mateix CGO, compostat de quatre ions de Manganès, un o dos ions de Calci i un número indeterminat d'ions clorur.¹⁵ Malgrat això, tant l'estructura exacta com el mecanisme d'oxidació són encara desconeguts. Apart de la rellevància biològica que puguin tenir (per elucidar el mecanisme d'oxidació que té lloc al CGO), els catalitzadors amb potencial suficient per transformar l'aigua en diòxigen són intrínsecament importants per ells mateixos, ja que tenen aplicació directa en sistemes fotosintètics artificials que podrien ésser utilitzats com a generadors d'energia.

Conceptualment, el procés d'oxidació de l'aigua (Equació (IV-1)) pot tenir lloc tant a través d'un procés concertat a quatre electrons com a partir de múltiples passos de pèrdua d'un a tres electrons. El procés concertat a 4 e⁻ és el més afavorit termodinàmicament, però existeixen limitacions cinètiques importants que fan que oxidants potencialment capaços de transformar l'aigua en diòxigen, com per exemple Ce(IV) o MnO₄⁻, siguin pràcticament inerts a causa de l'existència d'elevades barreres d'activació.^{15b}

Tenint en compte els factors descrits, un catalitzador eficient per aquest tipus de processos hauria de tenir capacitat multieletrònica per tal d'evitar intermedis d'oxidació a un electró, d'elevada energia, i incorporar (com a avantatge addicional), en algun punt de la seva estructura, un grup capaç

d'acceptar protons per tal de satisfer la composició química a l'equilibri. Els oxocomplexos de Ruteni reuneixen les demandes mecanístiques descrites, i la seva elevada activitat en processos redox ha estat vastament estudiada.

IV.2. Oxo complexos de Ruteni.

Existeix una extensiva química de coordinació relacionada amb complexos hexacoordinats de Ruteni i lligands de tipus polipiridílic, com per exemple 2,2'-bipiridina (bpy), 1-10-fenantrolina (phen) o 2,2'(6,6'),2''-terpiridina (trpy):

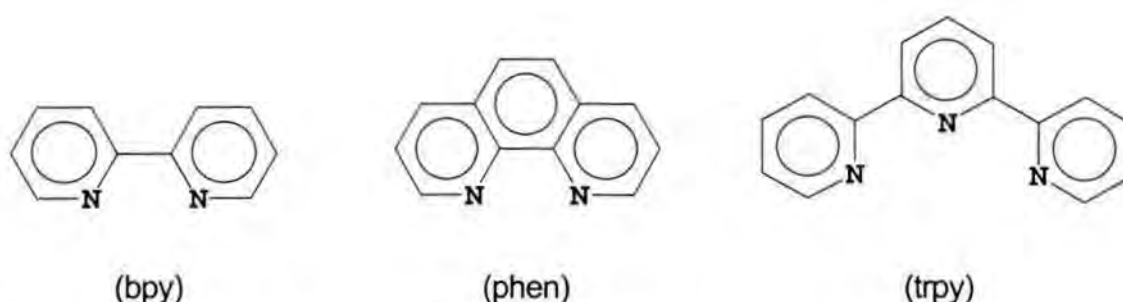
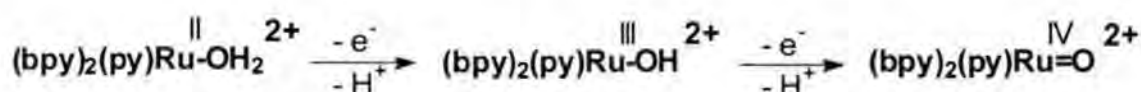


Figura IV-1. Lligands polipiridílics comuns en complexos de Ruteni.

Els complexos polipiridílics de Ruteni han demostrat tenir una química molt variada, i les seves propietats han servit de base per reaccions que van des de la reducció catalítica del diòxid de carboni,¹⁶ passant per processos redox relacionats amb grups nitrosil,¹⁷ formació de N_2 a partir d'amoniac¹⁸ i estudi de propietats fotofísiques i fotoquímiques per aplicacions de conversió d'energia.^{6-8,19} Els lligands polipiridílics aporten una notable estabilitat als complexos formats, 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. Tanmateix, el tret clau que fa aquests complexos interessants des del punt de vista d'oxidacions en general, és la presència addicional de *ligands aquo* coordinats al Ruteni, ja que en aquests casos els estats d'oxidació elevats Ru(IV), Ru(V) i Ru(VI) són accessibles a través de la pèrdua de protons (induïda oxidativament) per donar lloc a la formació de complexos metall-oxo.

IV.2.1. Característiques generals dels oxocomplexos.

L'obtenció d'oxocomplexos de Ruteni amb lligands polipiridílics es porta a terme bé per oxidació dels precursors,^{8a,20} Ru^{II}-OH₂ o Ru^{III}-OH, o bé per reducció de complexos *trans*-dioxoruteni (VI)²¹ (pel cas d'oxocomplexos en estat d'oxidació IV o V). Es mostra com a exemple el cas del complex [Ru(bpy)₂(py)(H₂O)]²⁺, a on dues transferències monoelectròniques porten cap a la formació de l'oxocomplex en estat d'oxidació IV:



En el cas d'existir dos lligands aquo enllaçats al metall, aquest pot arribar fins un estat d'oxidació VI, en passos successius de pèrdua d'un protó i un electró, com seria el cas del complex [Ru(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺.²²

Les successives oxidacions de Ru(II) fins Ru(VI) impliquen la pèrdua de protons a causa de l'augment de l'acidesa del lligand aquo enllaçat. Aquest fet afavoreix de manera important l'accessibilitat dels estats d'oxidació elevats, que s'assoleixen a valors de potencials relativament baixos si es comparen amb complexos anàlegs sense possibilitat de guany o pèrdua de protons. A títol d'exemple, els valors dels acoblaments Ru(II/III) i Ru(III/IV) en el complex [Ru(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ difereixen en aproximadament 0.3 V a pH = 7,²³ mentre que pel compost corresponent amb lligands clorur, [Ru(bpy)₂(Cl)₂], les dues ones es troben a una distància que supera els 1.6 V.¹⁴

La clau per l'estabilitat d'aquests elevats estats d'oxidació en els oxocomplexos de Ruteni (i per la seva accessibilitat a baixos potencials) es troba en el solapament, de tipus π, que té lloc entre orbitals p del lligand i orbitals d del

centre metàl·lic en la formació de l'enllaç múltiple metall-oxo.²⁴ Quan es produeix l'oxidació de Ru(II) a Ru(IV) els nivells d_x del metall (que, en una geometria octaèdrica, corresponen a nivells t_{2g}) passen d'una configuració $(d_x)^6$ a $(d_x)^4$. Al mateix temps, el lligand aquo es desprotona per generar en primer lloc OH i finalment O^{2-} , i la densitat electrònica localitzada en orbitals (de menor energia) tipus p d'aquest lligand oxo passa a ocupar els espais vacants en els orbitals d_x del metall, formant l'enllaç múltiple. Aquest solapament $\pi\pi-d\pi$ requereix que els orbitals d del metall estiguin buits o parcialment plens, i és per això que els enllaços múltiples d'aquest tipus es troben habitualment per metalls en estat d'oxidació igual o major a +IV, i no més de quatre electrons d .²⁵ L'estabilitat d'alts estats d'oxidació en els imido i nitridocomplexos de Ruteni existents²⁶ s'explica, de manera anàloga, per la cessió de densitat electrònica del lligand cap al metall a través d'aquest tipus d'enllaç múltiple. En contrapartida, els lligands π -enllaçants del tipus CO, on la cessió de densitat electrònica és en la direcció metall \rightarrow lligand, estableixen els estats d'oxidació baixos en els complexos.²⁷

Una altra característica dels oxocomplexos és la dependència del potencial, respecte el pH del medi, de les transicions Ru(II/III) i Ru(III/IV). Es dona una disminució del potencial redox a mesura que el pH augmenta, com a conseqüència directa del fet que els estats d'oxidació elevats tendeixen a ser més àcids. La relació entre el pH del medi i el potencial redox ve donada per l'equació de Nernst de manera que, per una transferència d'un electró i un protó, el valor de l'acoblament redox decreix en 59 mV per cada unitat de pH que s'augmenta. Els equilibris redox es combinen alhora amb els equilibris àcid-base de cadascuna de les espècies involucrades, i la dependència del potencial d'ona mig, $E_{1/2}$, respecte el rang complet de pH es representa en els anomenats *diagrames de Pourbaix*.

Si es tracta d'un dioxocomplex, que es troben habitualment en estat d'oxidació VI, la dependència del potencial d'ona $E_{1/2}$ per cadascuna de les transicions respecte el pH involucra la presència d'un número més elevat d'espècies diferents. Aquests dioxocomplexos són, en general, més actius que els

monooxocomplexos en processos d'oxidació, tot i que cal fer una distinció entre els *cis*-dioxocomplexos i els *trans*-dioxocomplexos. Els primers són els que han demostrat ser més efectius en aquest tipus de reaccions, però alguns d'ells, com és el cas del complex $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2(\text{O})_2]^{2+}$, són inestables respecte la formació del corresponent *trans*-dioxocomplex, fet que implica una pèrdua de reactivitat.^{23,28} En el sistema Ru(VI) d^2 , la interacció de tipus d_x-p_x estabilitza els complexos *trans* respecte els *cis*, i estudis teòrics fets sobre la interacció dels dioxocomplexos amb els substrats a oxidat^{28b} postulen que, malgrat la diferència en l'estat d'oxidació, un *trans*-dioxocomplex és similar a un monooxocomplex (Ru (IV)) des del punt de vista dels intermedis de reacció implicats en el procés, amb un número més reduït de possibles mecanismes de reacció a seguir que en el cas dels *cis*-dioxocomplexos.

IV.2.2. Complexos Ru=O com a oxidants.

El grup Ru(IV)-oxo present en un complex proporciona a la molècula unes característiques de reactivitat molt favorables de cara a l'oxidació de diversos substrats. En primer lloc, tal com s'ha esmentat anteriorment, 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,^{14,29} generats en transferències monoelectròniques, afavorint així la selectivitat en els productes. El grup oxo és també útil com a punt actiu d'atac sobre el substrat, i com a acceptor de protons.

La versatilitat química dels oxocomplexos els permet així mateix seguir rutes mecanístiques variades, i s'han identificat almenys sis diferents mecanismes de reacció que involucren oxocomplexos de Ruteni.^{14,30} Aquests mecanismes s'especifiquen a continuació amb diversos exemples:

➤ *Transferència electrònica d'esfera externa:*



➤ *Transferència d'àtom d'Hidrogen:*



➤ *Transferència d'hidrur:*



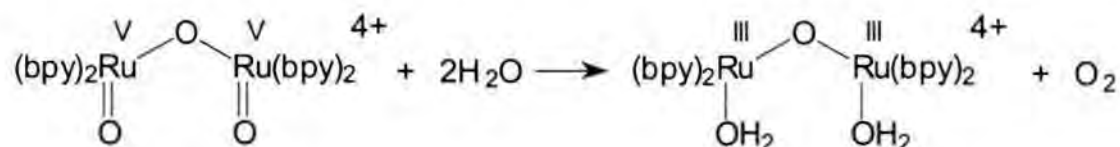
➤ *Transferència d'hidrur i addició nucleofilica:*



➤ *Transferència d'àtom d'Oxigen:*



➤ *Acoblament oxidatiu:*



La reactivitat dels oxocomplexos de Ruteni ve condicionada per diversos factors que modifiquen els valors del potencial d'ona $E_{1/2}$ i també l'estabilitat de la mateixa molècula, determinant d'aquesta manera el tipus de processos que és capaç de dur a terme. Així, un complex d'aquest tipus pot actuar com a

agent oxidant de manera estequiomètrica o bé com a catalitzador, tant en reaccions de catàlisi química com electroquímica.

IV.2.2.a. Oxidacions estequiomètriques.

En aquest tipus de reaccions, l'agent oxidant és el propi complex de Ruteni, que passa, de manera irreversible sota les condicions de la reacció, a un estat d'oxidació menor, que habitualment és el de +II. El tipus d'oxocomplexos estudiats engloba compostos mononuclears en estat d'oxidació IV,^{11c} V³¹ i VI,^{28a,32a,33} i també complexos dinuclears.^{32b,34}

El tipus de substrats oxidats són, en la seva majoria, de tipus alcohol, olefina o fosfina, tot i que en alguns casos es reporta l'oxidació de substrats inorgànics com l'anió clorur³¹ o l'aigua^{32b} generant, respectivament, Cl₂ i O₂. L'estudi de les reaccions estequiomètriques proporciona informació sobre la reactivitat dels compostos, a partir d'analitzar els diferents productes obtinguts, i d'estudiar les constants de velocitat i ordres de reacció. En el cas concret dels complexos *cis*-dioxoruteni, s'intenta també mimetitzar l'activitat d'oxidants com el RuO₄ o el OsO₄, on es produeix la transferència simultània de dos àtoms d'oxigen al substrat. Aquest propòsit s'ha aconseguit, fins ara, amb lligands de tipus fosfina,^{33b,35} que són especialment reactius de cara a l'oxidació.

La incapacitat del complex de Ruteni per tornar al seu estat d'oxidació inicial i tancar, d'aquesta manera, un possible cicle catalític, és deguda sovint a la substitució dels lligands aquo (presents a la forma reduïda dels oxocomplexos) per anions presents a la solució o bé per molècules de dissolvent, impedit així la reoxidació del compost. En complexos *cis*-dioxo, la isomerització *cis-trans* porta també, en alguns casos, a la pèrdua d'efectivitat per la menor reactivitat del complex *trans*.²⁸ Aquest inconvenient s'ha resolt, parcialment, amb la síntesi de compostos a on els lligands polipiridílics proporcionen una restricció estèrica suficient com per evitar la isomerització.^{28a,36} En el cas de complexos

dinuclears, el procés de desactivació més comú és el trencament del complex en les corresponents unitats monomèriques.³⁴

L'oxidació d'espècies orgàniques de manera estequiomètrica pot tenir lloc també en el sí del complex, quan el substrat a oxidar és un dels lligands coordinats al centre de Ruteni.²⁹ Aquest tipus de reaccions intramoleculares són, en general, més selectives, donant lloc generalment al producte deshidrogenat (en el cas de lligands alcohol i amina), que forma un enllaç múltiple amb el metall, estabilitzant el complex final.

IV.2.2.b. Oxidacions catalítiques.

L'oxidació dels substrats en aquest tipus de reaccions es produeix seguint un cicle com el que s'esquematitza a la Figura IV-2 per l'exemple d'un monooxocomplex de Ruteni en estat d'oxidació IV:

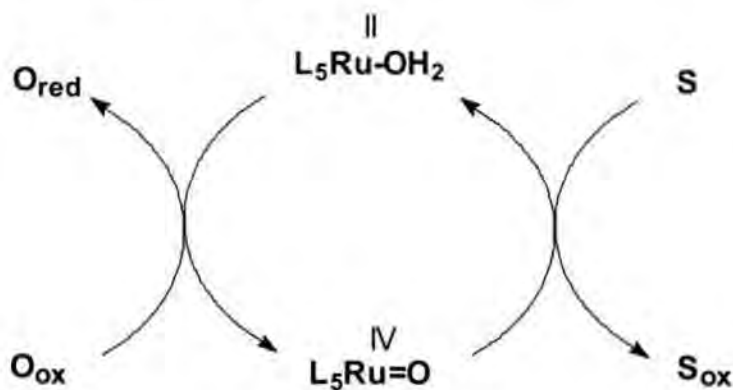


Figura IV-2. Esquema catalític general per un oxocomplex de Ru(IV).

A la Figura, S representa el substrat a oxidar i S_{ox} el mateix substrat en la seva forma oxidada. L'oxidació de S cap a S_{ox} es produeix amb una reducció simultània del complex de Ruteni, des d'un estat d'oxidació +IV fins a +II. La regeneració del catalitzador de Ruteni cap al seu estat d'oxidació +IV es porta a

terme amb un co-oxidant, representat per O_{ox} , que es redueix a O_{red} . El procés global que té lloc és, doncs,



A les reaccions que es mencionen en aquest apartat, l'espècie O_{ox} té el potencial químic suficient per oxidar el substrat S (la reacció és afavorida termodinàmicament), però existeix una barrera d'energia d'activació que fa el procés inviable. El complex de Ruteni és l'encarregat de disminuir aquesta barrera fins fer-la accessible per energia tèrmica en les condicions de la reacció.

Existeix una immensa varietat de reaccions a on els oxocomplexos de Ruteni poden actuar com a catalitzadors. L'interès en la recerca dins d'aquest camp es centra en l'estudi dels catalitzadors i condicions de reacció que permetin obtenir alts rendiments i selectivitat en els productes.

Els oxocomplexos de Ruteni mostren, en general, activitats elevades en processos d'oxidació catalítics.^{1,13,15b} L'estabilitat del seu entorn de coordinació primari és un dels trets essencials per la seva efectivitat, ja que durant el procés d'oxidació es produeixen canvis estructurals crítics únicament en el lligand oxo, mentre que en el cas d'altres oxidants, com per exemple CrO_4^- o MnO_4^- , canvis en la composició i en el número de coordinació fan que sigui molt difícil regenerar l'oxidant en la seva forma inicial.

La catàlisi d'oxidació amb compostos de Ruteni pot involucrar, com en el cas de les oxidacions estequiomètriques, espècies mononuclears, dinuclears i fins i tot de nuclearitat superior. Els substrats estudiats van des d'espècies fàcilment oxidables, com les fosfines, fins la generació catalítica d'oxigen molecular a partir d'aigua (equació (IV-1)), passant per oxidacions de molècules orgàniques com alcans, olefines i alcohols. La recerca de nous procediments catalítics per l'oxidació selectiva d'alcohols i olefines utilitzant reactius econòmics com per

exemple H_2O_2 ^{36b} o t-BuOOH ,^{20c,37} és un àrea de marcat interès actualment. Els complexos de Ruteni d'elevada valència participen en oxidacions de substrats orgànics utilitzant una àmplia varietat de co-oxidants com l'esmentat t-BuOOH , PhIO ,^{11a,37c,38} N-òxid de metilmorfolina (NMO),^{11a,39} BrO_3^- ,⁴⁰ i fins i tot oxigen atmosfèric.^{11a,38b,41}

➤ Oxidació de substrats orgànics.

La generació d'àcids carboxílics, cetones, aldehids o epòxids a partir d'alcohols i olefines són processos molt comuns en oxidacions orgàniques. Tanmateix, existeixen pocs reactius capaços de dur a terme aquest tipus de reaccions de manera *catalítica* i sense atacar altres punts de la molècula orgànica precursora, o sense produir una "sobreoxidació" del producte. En el cas de les olefines, per exemple, una reacció lateral molt habitual és el trencament del doble enllaç, que representa un problema en processos tan importants comercialment com l'epoxidació.^{35c}

S'han descrit diversos complexos de Ruteni capaços de dur a terme epoxidacions d'olefines de manera catalítica i amb una selectivitat relativament alta. La quantitat d'epòxid obtingut depèn de molts factors (oxidant, catalitzador, substrat) però, en general, molècules com l'estirè donen lloc a més productes de trencament del doble enllaç que altres olefines com l'estilbè o d'altres olefines de tipus cíclic.

Com a exemple, W. P. Griffith i col·laboradors han reportat un dioxocomplex mononuclear de Ruteni amb el lligand 2,2'-bipiridina,³⁹ que és capaç d'epoxidar diferents olefines amb un número de cicles catalítics entre 50 i 250, amb NaIO_4 o NMO com a co-oxidant i rendiments de moderats a alts en epòxid, depenent del substrat. Un altre exemple de *cis*-dioxocomplex amb capacitat per dur a terme oxidacions catalítiques d'olefines és el compost presentat per Che i col·laboradors,⁴² amb un lligand tridentat de tipus cíclic, i amb el que obtenen

un número de cicles catalítics relativament baix (fins aproximadament 20) utilitzant PhIO com a oxidant, i rendiments més elevats, de fins a 77 cicles catalítics, quan el co-oxidant és t-BuOOH, i amb l'epòxid com a producte majoritari en pràcticament tots els substrats estudiats. Epoxidacions efectives s'han obtingut també amb altres complexos mononuclears de Ruteni, de tipus monooxo,^{20c} dihidroxo (amb oxigen atmosfèric com a oxidant, i aproximadament 20 cicles catalítics^{41b}), i fins i tot clorocomplexos amb PhIO com a co-oxidant,^{37d,38b,c} i a on es postula un mecanisme amb formació d'un oxocomplex de Ruteni per transferència d'un àtom d'oxigen des de l'oxidant PhIO.^{38c} Tanmateix, els complexos dinuclears han demostrat ésser més efectius, arribant fins a 950 cicles catalítics i amb una selectivitat respecte l'epòxid de 60-100% en una sèrie de complexos descrita per Reedijk i col·laboradors.⁴⁰

Pel que fa a l'oxidació d'alcohols, s'obtenen els corresponents aldehids en el cas dels alcohols primaris i les cetones a partir dels secundaris, arribant en alguns casos a l'oxidació a 4 electrons fins àcid carboxílic. S'ha obtingut un número elevat de cicles catalítics (fins aproximadament 900) en l'oxidació de ciclohexanol a ciclohexanona amb la sèrie de complexos dinuclears presentada per Reedijk,⁴⁰ utilitzant NaBrO₃ com oxidant. Les oxidacions de n-butanol donen lloc a barreja de productes en les mateixes condicions de reacció. Altres complexos dinuclears han demostrat també ésser efectius en oxidacions d'alcohols a aldehids i cetones. Com a exemple, el treball de D. J. Williams i col·laboradors compara l'efectivitat entre un tetraoxocomplex dinuclear de Ruteni amb lligands piridina i el corresponent dioxocompost mononuclear Ru(VI), ambdós testats com a catalitzadors amb NMO i O₂ com a co-oxidants. Els resultats denoten una major capacitat oxidativa de l'espècie dinuclear (amb 70-130 cicles catalítics utilitzant NMO i 8-12 en el cas d'oxidacions aeròbiques) respecte la mononuclear (20-55 cicles amb NMO i de 7 a 10 amb O₂).

C. M. Che^{37a} presenta un compost mononuclear amb lligands carboxilat que ha resultat ser efectiu per l'oxidació d'alcohols al·lílics i secundaris amb t-BuOOH, amb un número de cicles entre 80 i 100, i que passa a ser de 700 pel cas

concret de l'alcohol benzílic. En aquest cas, amb una quantitat d'oxidant suficient, el procés genera àcid benzoic amb bon rendiment. El catalitzador és inactiu per alcohols alifàtics. En canvi, s'ha aconseguit l'oxidació d'alcans a alcohols i cetones en rendiments entre moderats i alts amb un diaquocomplex de Ru(II) mononuclear,^{38e} amb un clorocomplex de Ru(III)^{37d} i amb un oxocomplex de Ru(IV),^{20c} quan el co-oxidant és t-BuOOH o bé PhIO, és a dir, oxidants capaços de cedir un àtom d'oxigen.

Finalment, l'oxidació catalítica de ciclohexà s'ha aconseguit també amb un compost trinuclear de tipus μ_3 -oxo i lligands carboxilat,^{41c} amb un número modest de cicles (14 per l'alcohol i 3 per la cetona), però utilitzant oxigen molecular com a oxidant. En aquest estudi, el número de cicles s'incrementa amb la presència de certs additius de tipus iònic.

➤ Oxidació de l'aigua.

Els requeriments mecanístics en el procés d'oxidació de l'aigua (equació (IV-1)) són considerables, i aquest fet provoca que fins l'actualitat s'hagin descrit pocs complexos amb capacitat suficient com per dur-la a terme, sigui de manera catalítica o estequiomètrica.^{15b} La possibilitat d'acceptar quatre protons i quatre electrons existeix en complexos mononuclears com, per exemple, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, però malgrat que aquest compost és capaç de catalitzar oxidacions de diversos substrats tant orgànics com inorgànics, resulta ser inactiu en l'oxidació de l'aigua.

L'any 1982, Meyer i col·laboradors⁴³ van reportar per primer cop l'oxidació catalítica de l'aigua i de l'ió clorur amb la participació del complex dinuclear $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ ("blue dimer"). L'oxidació a 4 electrons d'aquest compost genera el dioxocomplex V,V, $[(\text{bpy})_2(\text{O})\text{Ru}^{\text{V}}\text{ORu}^{\text{V}}(\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$, que és capaç d'oxidar l'aigua a oxigen de manera catalítica, retornant al seu estat d'oxidació inicial a pH àcids. L'estudi dels valors d' $E_{1/2}$ en funció del pH

per aquest compost mostren l'existència de tres diferents acoblaments que interconverteixen els estats formals d'oxidació III,III, III,IV (que es podria descriure com a III.5,III.5, degut al fort acoblament entre centres de Ruteni que existeix a través del pont oxo⁴⁴), IV,V i V,V. Entre aquests, tant l'espècie V,V com la IV,V són termodinàmicament capaces d'oxidar l'aigua, però únicament l'espècie V,V pot fer-ho amb la utilització d'un sol equivalent de complex:

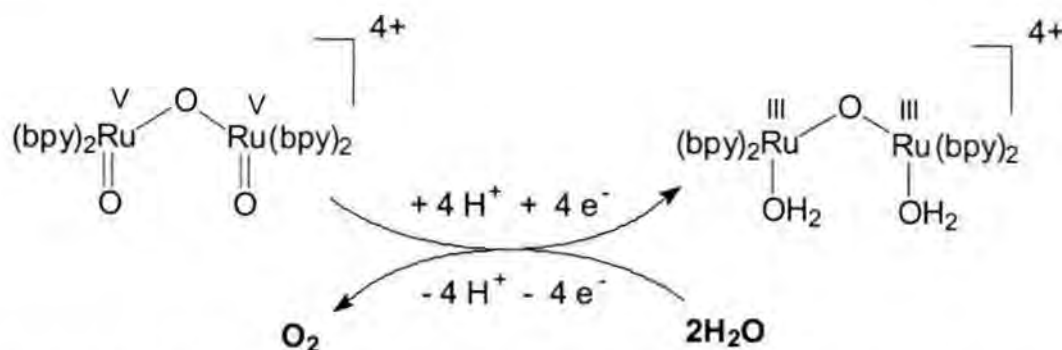


Figura IV-3. Oxidació d'aigua amb l'ió $[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{III}(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$.

L'espècie dioxo combina la possibilitat d'acceptar quatre protons i quatre electrons amb la proximitat de dos àtoms d'oxigen en el dímer i l'avantatge que això implica per a la formació d'oxigen molecular, de manera que hi són presents tots els "ingredients" requerits en l'equació (IV-1).¹³ La regeneració del dímer V,V es porta a terme químicament o electroquímicament, però l'estabilitat del catalitzador està limitada a 10-25 cicles catalítics, a causa de degradació oxidativa i de l'intercanvi de lligands aquo per altres lligands aniònics presents a la solució.⁴⁴

Des d'aquests primers resultats, tant aquest complex com altres espècies relacionades han estat estudiades en detall per tal d'elucidar el mecanisme de l'oxidació de l'aigua i augmentar l'eficiència i l'estabilitat dels catalitzadors. Com a exemple, el complex anàleg al *blue dimer*, però amb la substitució dels lligands bipyridina per l'àcid bpy-5,5'-dicarboxílic, sintetitzat per Gratzel i col·laboradors,⁴⁵ es mostra com un catalitzador més efectiu tant en número de cicles (fins a 75) com en l'elevada velocitat de la reacció, que impedeix la caracterització dels estats d'oxidació elevats per voltametria cíclica en solució

aquosa, a causa d'interferències del procés d'oxidació del solvent. Per aquest compost ha estat trobat que l'estat d'oxidació III,IV és també actiu catalíticament,^{46a} a diferència del *blue dimer*, en que l'estat d'oxidació mínim requerit per a la generació d'oxigen molecular és el IV,V. De manera semblant, el complex amb el lligand àcid bpy-4,4'-dicarboxílic mostra també una efectivitat notable (33 cicles catalítics), però menys estabilitat que el seu anàleg amb el lligand àcid bpy-5,5'-dicarboxílic.^{46b}

S'han descrit així mateix espècies de Ruteni mononuclears i trinuclears amb capacitat per dur a terme aquest procés d'oxidació, però no s'han fet estudis detallats sobre el mecanisme de reacció ni la natura de l'espècie activa. A títol d'exemple, es pot mencionar el complex trinuclear de Ruteni amb lligands NH₃ [(NH₃)₅RuORu(NH₃)₄ORu[(NH₃)₅]^{6+/7+}, que pot arribar fins a 62 cicles catalítics amb Ce(IV) com a co-oxidant en solució aquosa. Entre els compostos mononuclears s'han descrit les espècies [Ru(NH₃)₅(H₂O)]³⁺, amb capacitat de fins a 16 cicles catalítics, o [Ru(NH₃)₆]³⁺, amb 8 cicles, però tots ells són molècules que es troben encara sota estudi.⁴⁷ Un altre exemple de complex mononuclear és l'aquocomplex que presenten Pramanik i Bhattacharya,⁴⁸ amb lligands N-dentats, i que porta a terme l'oxidació de l'aigua amb Ce(IV) com a co-oxidant segons estudis de voltametria cíclica, a on es determina la presència d'O₂ per l'ona de reducció a 1 electró que s'observa a un potencial de -0.3 V respecte SCE (i que correspon al pas d'oxigen molecular a l'espècie superoxo).

IV.2.2.c. Oxidacions electroquímiques en fase homogènia.

La transferència electrònica heterogènia des de la superfície de l'elèctrode fins el substrat de manera *directa* és sovint molt lenta, a causa de la poca interacció existent. En la major part dels casos, són necessaris sobrepotencials molt elevats perquè la reacció pugui arribar a tenir lloc.⁴⁹ En medi orgànic, a més, la dimerització d'espècies radicalàries intermèdies, originades per l'oxidació a un electró, impedeix l'obtenció de rendiments elevats.⁵⁰ Així, en general és

necessària la presència d'una espècie addicional en el paper de catalitzador, que permeti l'oxidació electroquímica a un potencial no massa elevat i a velocitats raonables.

En reaccions electroquímiques *indirectes*, el mediador (electrocatalitzador) és activat a la superfície d'un elèctrode a través d'un pas redox heterogeni, per tal de què pugui reaccionar de manera homogènia amb el substrat en la solució mare, regenerant novament el mediador desactivat:

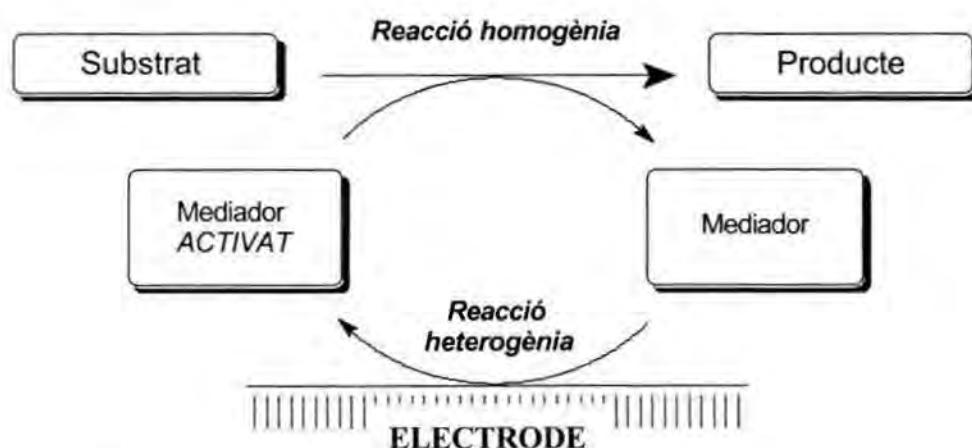


Figura IV-4. Esquema d'una reacció electroquímica indirecta catalitzada per un mediador.

L'electrocàtlisi minimitza l'energia d'activació i per tant permet la reacció en l'elèctrode amb densitats de corrent elevades. El mediador (catalitzador redox) es limita a transportar els equivalents redox entre el substrat i la superfície de l'elèctrode (Figura IV-4).

El disseny d'electrocatalitzadors adequats pot millorar no només la reactivitat, sinó també la selectivitat dels productes de reacció, i evitar així mateix problemes de passivació de l'elèctrode. Un número molt elevat de compostos, tant orgànics com inorgànics, han mostrat activitat com a electrocatalitzadors,⁵¹ malgrat que el número de compostos altament selectius i estables és encara limitat.

Pel que fa als compostos de Ruteni, existeixen oxocomplexos organometàl·lics de Ru(IV) i Ru(V) que han demostrat ésser efectius en la transferència d'àtoms d'oxigen de manera electrocatalítica.^{1,24,25} Recentment s'ha estudiat també l'aplicació en aquest camp de compostos de tipus polioxometalat,^{49a52} com per exemple α -PW₁₁O₃₉Ru^{III}(H₂O)⁴⁻, però sense resultats massa satisfactoris fins el moment malgrat els avantatges d'estabilitat que presenten aquests compostos davant variacions del pH i també davant de la presència en el medi d'espècies radicalàries.⁵³

Els complexos de tipus Ru=O tenen també aplicació en l'àrea de les reaccions electroquímiques. L'oxidació de Ru^{II}-OH₂ a Ru^{IV}=O (o estats d'oxidació majors) té lloc a la superfície de l'electrode, i l'oxocomplex es redueix novament amb oxidació simultània del substrat, de manera anàloga als processos redox descrits en apartats anteriors pels processos químics.

Els estudis electrocatalítics en fase homogènia desenvolupats fins ara amb oxocomplexos de Ruteni inclouen complexos mononuclears i dinuclears. Alguns treballs realitzats amb compostos mononuclears serien, per exemple, la sèrie de mono-, di- i trisaquocomplexos amb lligands polipiridílics estudiada per Navarro i col·laboradors,⁵⁴ amb un número de cicles catalítics de (com a màxim) 55, per l'oxidació electrocatalítica de diferents alcohols en medi neutre o lleugerament àcid. S'obtenen millors resultats amb alcohols de tipus benzílic que amb els alcohols al·lílics o alifàtics, però també una major dispersió de productes en els del primer tipus, arribant a detectar el corresponent àcid o l'aldehid hidroxilat. Altres estudis d'aquest tipus amb complexos mononuclears són l'oxidació de metanol, que porten a terme Wong i col·laboradors^{55a} amb un monooxocomplex de Ruteni en estat d'oxidació V, o la sèrie de complexos amb diferents lligands imina aplicats a la transformació d'alcohol benzílic en benzaldehid, que ha descrit el grup de M. G. Hill.^{55b} Aquests dos treballs es centren bàsicament en la investigació de les constants de velocitat, i també en la influència dels diferents lligands sobre la selectivitat de la reacció, en el cas del segon treball.

Pel que fa als compostos dinuclears en electrocatàlisi, en general es mostren més efectius que els mononuclears,⁴⁴ tal i com passava també en les oxidacions de tipus químic. Reedijk i col·laboradors^{11e} han realitzat un estudi de la capacitat del *blue dimer*, $[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{III}(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$, per dur a terme oxidacions de sucres, d'etanol i de 2-propanol en medi bàsic (i a un potencial suficient com perquè l'espècie es trobi en l'estat d'oxidació IV,V). El número de cicles catalítics és d'únicament 4 en funció de la quantitat de corrent utilitzada, principalment a causa de la desactivació del catalitzador en un medi d'elevat pH, i que s'associa a l'autooxidació dels lligands bipyridina per part del metall en elevat estat d'oxidació.⁵⁶ Les constants de velocitat mesurades eren semblants pels substrats de tipus sucre i pels alcohols alifàtics. Un número de cicles catalítics similar obté el grup de M. Elliott^{57a} per l'oxidació catalítica de l'aigua, amb una sèrie de compostos dinuclears anàlegs al *blue dimer*, però on s'ha incorporat un lligand pont addicional per tal d'evitar el trencament del dímer. Malgrat que el número de cicles sigui limitat, es troba una notable millora de l'eficiència del corrent, arribant fins el 90%, respecte el 19% obtingut amb el *blue dimer* en la catàlisi electroquímica d'oxidació de l'aigua.⁴⁴

Finalment, una família de complexos dinuclears de tipus bis- μ -oxo descrita per J. E. Bercaw i col·laboradors,^{57b} aplicada a l'electrooxidació (sota temperatures de 60-86°C) de diferents alcohols i de formaldehid, mostra una notable eficiència amb un número de cicles catalítics superior a 100 en el cas de l'oxidació del formaldehid, i es demostra també que les espècies en estat d'oxidació IV,IV són també actives.

IV.3. Referències.

- ¹ W. P. Griffith, *Chemical Society Reviews*, **1992**, 21, 179.
- ² (a) T. Marder, H. Fyfe, M. Mlekuz, G. Stringer, N. Taylor, a: R. Laine (ed.), *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*, NATO ASI Series E, Vol. 206, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, **1992**, p. 331; (b) N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 21; (c) I. R. Whithall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics*, **1996**, 15, 1935.
- ³ (a) D. Posselt, W. Badur, M. Steiner, M. Baumgarten, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 3299; (b) M. Hmyene, A. Yassar, M. Escorne, A. Percheron-Gu'egan, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 564.
- ⁴ E. C. Constable, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 407.
- ⁵ (a) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 3; (b) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2087.
- ⁶ (a) A. Juris, V. Balzani, F. Bariegalletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewski, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85; (b) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1193; (c) V. Balzani, F. Scandola, a: *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, M. Gratzel Ed., Academic Press, **1983**, Cap. 1.
- ⁷ (a) M. Kirch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, 72, 1345; (b) M. Z. Hoffmann, L. Moggi, F. Bolletta, G. L. Hugh, *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **1989**, 18, 219; (c) M. Ledney, P. K. Dutta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7687-7695; (d) G. J. Ashwell, *Molecular Electronics*, RSP Ltd. Taunton, **1991**.
- ⁸ (a) B. A. Moyer, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 436; (b) T. R. Cundari, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3904; (c) B. K. Ghosh, A. Chakravorty,

Coord. Chem. Rev., **1989**, 95, 239; (d) A. Llobet, P. Doppelt, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 514.

⁹ (a) N. Grover, H. H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7030; (b) N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, P. Singh, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 310; (c) N. Grover, T. W. Welch, T. A. Fairley, M. Cory, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3544.

¹⁰ P. L. Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, L. Toupet, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1863.

¹¹ (a) A. C. Dengel, A. M. El-Hendawy, W. P. Griffith, C. A. O'Mahoney, D. J. William, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 737; (b) W. P. Griffith, J. M. Jolliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3483; (c) W. C. Cheng, W. Y. Yu, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 57; (d) M. Nararra, S. E. Galembeak, J. R. Romero, W. F. D. Giovani, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1531; (e) A. Gerli, J. Reedijk, *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, 89, 101.

¹² (a) B. A. Moyer, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1326; (b) W. R. Murphy Jr., K. J. Takeuchi, T. J. Meyer, *ibid.*, **1982**, 104, 5817; (c) M. S. Thompson, T. J. Meyer, *ibid.*, **1981**, 103, 5577; (d) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2049; (e) W. R. Murphy Jr., J. A. Gilbert, C. D. Ellis, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4842.

¹³ T. J. Meyer, a: "Metal Oxo Complexes and Oxygen Activation", *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*; A. E. Martell, D. T. Sawyer, Eds.; Plenum Press: New York, **1988**, p. 33.

¹⁴ T. J. Meyer, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 221C.

¹⁵ (a) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, 1102, 269; (b) W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1.

- ¹⁶ C. M. Bolinger, B. P. Sullivan, D. Conrad, J. A. Gilbert, N. Story, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 796.
- ¹⁷ (a) W. R. Murphy Jr., K. Takeuchi, M. H. Barley, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1041; (b) F. R. Keene, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4821; (c) H. D. Abruna, J. L. Walsh, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 3272.
- ¹⁸ O. Ishitani, P. S. White, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2167.
- ¹⁹ (a) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159; (b) N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 2717.
- ²⁰ (a) S. A. Kubow, M. E. Marmion, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2761; (b) C. M. Che, T. F. Lai, K. Y. Wong, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2289; (c) C. M. Che, C. Ho, T. C. Lau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1901.
- ²¹ (a) C. M. Che, K. Y. Wong, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 546; (b) C. M. Che, W. T. Tang, W. O. Lee, W. T. Wong, T. F. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2011; (c) J. T. Groves, K. H. Ahn, *Inorg. Chem.*, **1987**, 25, 754.
- ²² C. M. Che, K. Y. Wong, W. H. Leung, C. K. Poon, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 345.
- ²³ J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3283.
- ²⁴ C. M. Che, V. W. W. Yam, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 233.
- ²⁵ W. P. Griffith, *Transition Met. Chem.*, **1990**, 15, 251.

²⁶ (a) P. A. Adcock, F. R. Keene, R. S. Symthe, M. R. Snow, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2336; (b) C. M. Che, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67, 225; (c) G. M. Coia, P. S. White, T. J. Meyer, D. A. Wink, L. K. Keefer, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3649; (d) W. H. Chiu, S. M. Peng, C. M. Che, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3369.

²⁷ F. A. Cotton, G. Wilkinson, a: *Advanced Inorganic Chemistry, a comprehensive text*, 4th. edition. Wiley-Interscience Publications, New York, **1980**, Cap. 4.

²⁸ (a) W. C. Cheng, W. Y. Yu, C. K. Li, C. M. Che, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6840; (b) T. R. Cundari, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2303.

²⁹ F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 187, 121.

³⁰ (a) R. A. Binstead, B. A. Moyer, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2897; (b) R. A. Binstead, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3287; (c) J. C. Dobson, W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1514; (d) L. Roecker, J. C. Dobson, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 779; (e) L. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 746.

³¹ C. M. Che, V. W. W. Yam, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2284.

³² (a) E. L. Lebeau, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2174; (b) E. L. Lebeau, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6476.

³³ (a) Y. Tokita, K. Yamaguchi, Y. Watanabe, I. Morishima, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 329; (b) S. Perrier, T. C. Lau, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4190.

- ³⁴ G. A. Ayoko, J. F. Iyun, A. T. Ekubo, *Transition Met. Chem.*, **1993**, 18, 6.
- ³⁵ (a) A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 215; (b) R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1401; (c) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 431.
- ³⁶ (a) R. H. Beer, J. Jimenez, R. S. Drago, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1746; (b) A. S. Goldstein, R. H. Beer, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2424; (c) C. M. Che, W. H. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1376; (d) C. K. Li, C. M. Che, W. F. Tong, W. T. Tang, K. Y. Wong, T. F. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2109.
- ³⁷ (a) W. H. Fung, W. Y. Yiu, C. M. Che, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2873; (b) M. Tanaka, T. Kobayashi, T. Sakakura, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 518; (c) S. I. Murahashi, T. Naota, *Synthesis*, **1993**, 433; (d) M. J. Upadhyay, P. K. Bhattacharya, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 80, 1; (e) M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 77, 283.
- ³⁸ (a) P. Müller, J. Godoy, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22(25), 2361; (b) K. Mizushima, M. Nakaura, S. B. Park, H. Nishiyama, H. Monjushiro, K. Harada, M. Haga, *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, 261, 175; (c) F. Maran, A. Morvillo, N. d'Alessandro, M. Bressan, *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 288, 122.
- ³⁹ A. J. Bailey, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1833.
- ⁴⁰ A. E. M. Boelrijk, T. X. Neenan, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4561.
- ⁴¹ (a) I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chellé-Regnaut, C. J. Urch, S. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12661; (b) W. H. Leung, C. M. Che, C. H.

- Yeung, C. K. Poon, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2331; (c) S. Davis, R. S. Drago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 250.
- ⁴² W. C. Cheng, W. Y. Yu, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1063.
- ⁴³ S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4029.
- ⁴⁴ J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3855.
- ⁴⁵ F. P. Rotzinger, S. Munavalli, P. Comte, J. K. Hurst, M. Gratzel, F. J. Pern, A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6619.
- ⁴⁶ (a) M. K. Nazeeruddin, F. P. Rotzinger, P. Comte, M. Gratzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 872; (b) P. Comte, M. K. Nazeeruddin, F. P. Rotzinger, A. J. Frank, M. Gratzel, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 52, 63.
- ⁴⁷ (a) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 824; (b) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1707; (c) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 227; (d) R. Ramaraj, M. Kaneko, A. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 1028.
- ⁴⁸ N. C. Pramanik, S. Bhattacharya, *Transition Met. Chem.*, **1997**, 22, 524.
- ⁴⁹ (a) M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 219; (b) N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **1968**, 68, 449.
- ⁵⁰ E. A. Mayeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4012.

⁵¹ (a) E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.*, **1988**, 142, 1; (b) E. Steckhan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 693; (c) P. T. Kissinger, W. R. Heineman, a: *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry*, 2a. Ed., Marcel Dekker Inc.; New York, **1996**; (d) J. Simonet a: *Organic Electrochemistry*, 3a. Ed., H. Lund, M. M. Baizer Eds.; Marcel Dekker Inc.; New York, **1991**, cap. 29; (e) K. Gorgy, J. C. Lepretre, E. Saint-Aman, C. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal, J. L. Pierre, *Electrochimica Acta*, **1998**, 44, 385.

⁵² J. C. Bart, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 390, 11.

⁵³ (a) J. E. Toth, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 256, 361; (b) J. E. Toth, J. D. Melton, D. Cabelli, B. H. J. Bielski, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1952.

⁵⁴ M. Navarro, W. F. de Giovanni, J. R. Romero, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, 135, 249.

⁵⁵ (a) Y. K. Lai, K. Y. Wong, *Electrochimica Acta*, **1993**, 38, 1015; (b) V. J. Catalano, R. A. Heck, C. E. Immoos, A. Öhman, M. G. Hill, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2150.

⁵⁶ W. Kutner, J. A. Gilbert, A. Tomaszewsky, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 205, 185.

⁵⁷ (a) H. H. Petach, C. M. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2217; (b) E. P. Kelson, L. M. Henling, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2863.

OBJECTIUS.

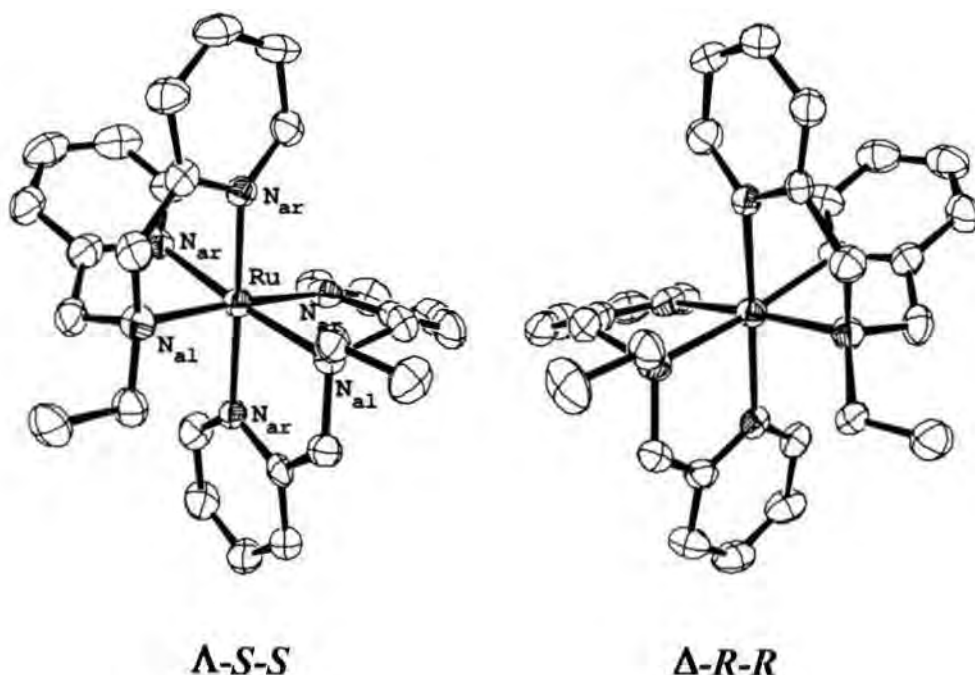
- Síntesi de complexos mononuclears de Ruteni amb el lligand tri-N-dentat N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina i el seu lligand anàleg N,N-bis(2-piridilmetil)pirrolilpropilamina.
- Caracterització espectroscòpica, estructural i electroquímica dels complexos obtinguts.
- Estudi de l'efectivitat dels complexos potencialment catalítics en reaccions d'oxidació de substrats orgànics, de manera química i electroquímica, en fase homogènia.
- Heterogeneïtzació electroquímica dels complexos amb lligands que continguin el grup pirrol, i estudi de l'estabilitat dels polímers obtinguts.
- Aplicació dels electrodes modificats per polimerització a l'oxidació catalítica de substrats orgànics.

Síntesi, estructura i propietats redox d'un nou complex de Ru(II) amb el lligand tridentat *bpea*, *cis-fac*- $\text{Ru}(\text{bpea})_2^{2+}$, i del seu compost homòleg enllaçat covalentment a un film de polipirrol.

V. Síntesi, estructura i propietats redox d'un nou complex de Ru(II) amb el lligand tridentat *bpea*, *cis-fac-Ru(bpea)₂²⁺*, i del seu compost homòleg enllaçat covalentment a un film de polipirrol.

V.1. Introducció gràfica de continguts.

S'han sintetitzat nous complexos de Ruteni contenint diferents lligands tridentats de fórmula general *cis-fac-[Ru^{II}L₂](PF₆)₂* (L = *bpea*, **1**; L = *bpea-pyr*, **2**), seguint dues diferents rutes sintètiques. Aquests complexos han estat caracteritzats estructuralment i electroquímicament, tant en solució com en films polimèrics. El complex **2** polimeritza anòdicament a través del grup pirrol donant lloc a electrodes modificats de **Pt/poly-2**, estables químicament i electroquímicament, a la superfície d'electrodes de plati.



V.2. Sumari.

S'han preparat nous complexos amb lligands tridentats, de fórmula general *cis-fac*-[Ru^{II}L₂](PF₆)₂ (L = bpea, **1**; L = bpea-pyr, **2**), a partir de dues rutes sintètiques diferents. Aquests complexos han estat caracteritzats per anàlisis elementals, espectroscopia ¹H RMN i UV-vis. S'ha resolt així mateix l'estructura cristal·lina del complex **1**. El compost pertany al grup espacial 2/n amb z = 8, a = 15.4749(13) Å, b = 11.6232(6) Å, c = 41.920(4) Å, i β = 97.861(10)°. El centre metàl·lic de Ru es coordina, amb una geometria octaèdrica distorsionada, a sis àtoms de N de dos lligands bpea, que ocupen cares oposades de l'octàedre. Els àtoms de N alifàtics dels lligands bpea es coordinen en posició *cis*. Espectres RMN 1D i 2D mostren que, en solució, el complex **1** presenta la mateixa estructura que en estat sòlid i que el complex **2** té el mateix tipus de disposició estructural. S'han estudiat les propietats redox del complex **1** i **2** per voltametria cíclica i coulombimetria. A la regió anòdica, el grup pirrol del complex **2** polimeritza formant un electrode modificat que conté (**Pt/poly-2**). Aquest nou material ha estat caracteritzat a partir de tècniques electroquímiques, mostrant una estabilitat química i electroquímica remarcables.

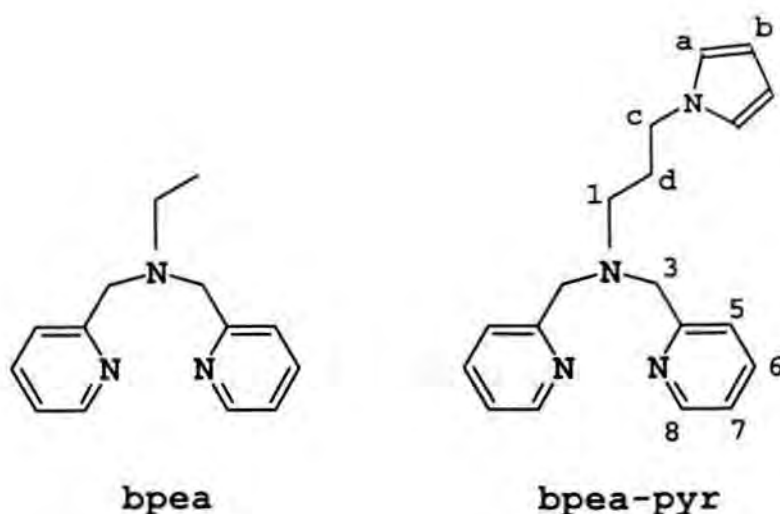
V.3. Introducció.

En l'actualitat existeixen diversos grups de recerca que desenvolupen la química sintètica relacionada amb complexos de ruteni degut a les seves múltiples aplicacions en diversos camps científics. Els complexos de Ru amb lligands polipiridílics s'estan usant extensivament en estudis fotofísics a causa de la formació d'estats excitats de vida mitjana relativament llarga.¹ També són

utilitzats com a catalitzadors per diferents reaccions, incloent hidrogenacions, oxidacions, isomeritzacions, addició nucleofílica a enllaços múltiples, formació d'enllaços C-C, etc.² Per altra banda, els complexos de Ruteni estan essent cada cop més estudiats des d'una perspectiva bioinorgànica,³ per exemple en interaccions amb seqüències d'ADN.

L'heterogeneïtzació de complexos és interessant perquè pot millorar la seva funció de manera important respecte el cas homogeni, i també perquè permet la construcció d'elements sòlids modificats amb noves aplicacions; per exemple, la creació de fotoelectrodes moleculars.⁴ S'han desenvolupat, per tant, una varietat de diferents estratègies per heterogeneïtzar complexos de Ru sense modificar les propietats intrínseques del complex original. Els mètodes que involucren la polimerització d'un grup "espectador" (per exemple el pirrol) enllaçat de manera covalent a un o més lligands, han donat resultats amb una alta estabilitat química i electroquímica.⁵

En aquest treball es presenta la síntesi i caracterització espectroscòpica i electroquímica de nous complexos de Ruteni, $[\text{Ru}(\text{bpea})_2](\text{PF}_6)_2$ (**1**) (on *bpea* és el lligand facial tridentat N,N-bis (2-piridilmetil) etilamina) i $[\text{Ru}(\text{bpea-pyr})_2](\text{PF}_6)_2$ (**2**) (on *bpea-pyr* és el lligand N-propilpirrolbis (2-piridilmetil) amina. El *bpea-pyr* és un nou lligand similar al *bpea* però amb el grup etil substituït per un grup N-propilpirrol (veure Gràfic V-1).



Gràfic V-1. Lligands utilitzats.

L'exposició de **2** a un potencial suficientment positiu produeix la polimerització electroquímica del grup pirrol, generant nous electrodes modificats que han estat també caracteritzats electroquímicament.

V.4. Secció experimental.

Materials i reactius. La preparació de la N,N'-bis (2-piridilmetil) etilamina (bpea),⁶ el N- (3-aminopropil) pirrol⁷ i dels complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$,^{8a,b} $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ i $[\text{RuCl}_3(\text{bpea-pyr})]$ ^{8f} han estat descrites a la bibliografia.

Els espectres infrarojos s'han enregistrat en un espectrofotòmetre Mattson Satellite FT-IR com a pastilles de KBr. Els espectres d'absorció electrònica s'han obtingut en un espectrofotòmetre Hewlett-Packard 8452A de tipus diode array equipat amb un ordinador Compaq 286 i una impressora Citizen 120 D. Les mesures dels temps de vida mitja es van dur a terme en un instrument QUANTA-Master (PTI) a 293 K utilitzant longituds d'ona d'excitació de 410 i 608 nm. Els espectres ^1H i ^{13}C s'han enregistrat en un espectròmetre Bruker

200 o bé Bruker 400 MHz utilitzant TMS com a patró intern. Els desplaçaments químics es donen en ppm. Els cromatogrames de masses FAB es van obtenir en un instrument Fisons V6-Quattro. Els anàlisis elementals de C, H i N es van dur a terme utilitzant un Analitzador Elemental CHNS-O de Fisons.

La totalitat dels experiments electroquímics i la preparació dels electrodes modificats es van fer sota atmosfera d'argó en una caixa de guants utilitzant una cel·la electroquímica estàndard de tres electrodes. Els valors dels potencials venen referits a un electrode de referència Ag/10mM Ag(I) en acetonitril + electrolit TBAP (perclorat de tetrabutilamoni). L'electrode de treball ha estat de disc de platí (diàmetre 5 mm.), que ha estat polit sistemàticament amb pasta de diamant de 1 μ m. La purificació del TBAP ha estat descrita prèviament.⁹ Les mesures electroquímiques s'han executat amb un potenciostat EG&G PAR MODEL 173 equipat amb un coulombímetre digital model 179 i un programador model 175 amb sortida enregistrada en un registrador Sefram TGM 164 X-Y.

Preparació de lligands i complexos. Bpea-pyr. A una solució aquosa (40 mL) de 2-picolilclorur hidrocloreur (8.20 g, 0.05 mols) es va addicionar N-(3-aminopropil) pirrol (3.10 g, 0.025 mols). La mescla es va agitar i es va escalfar fins a 60°. A aquesta solució es va afegir, durant 1 h, 10 mL d'una solució aquosa de NaOH (4.00 g, 0.010 mols). La barreja, de color marró, es va agitar durant 30 minuts més i es va refredar fins a temperatura ambient. Es va fer llavors una extracció del cru de reacció amb cloroform i l'extracte, de color marró fosc, es va concentrar per rotaevaporació fins a obtenir un oli. Posteriorment es va dissoldre aquest oli en 8 mL de cloroform i es va adsorbir en alúmina bàsica (80-200 mesh). L'elució amb cloroform, seguida de l'evaporació del dissolvent a baixa pressió, va general un oli de color groc. Rendiment: 5.3 g (69.3%). Anàl. Calc. per $C_{19}H_{22}N_4 \cdot 0.4H_2O$: C, 72.8; H, 7.3; N, 17.9. Exper.: C, 72.9; H, 7.3; N, 17.6. 1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 8.55(d, 2, $J_{8-7} = 4.8$ Hz, H8), 7.55(td, 2, $J_{6-7} = 7.6$ Hz, $J_{6-5} = 1.5$ Hz, H6), 7.40(d, 2, $J_{5-6} = 7.8$ Hz, H5), 7.15(ddd, 2, $J_{7-5} = 1.2$ Hz, H7) 6.54(t, 2, $J_{a-b} = 2.2$ Hz, Ha), 6.10(t, 2, Hb), 3.87(t, 2, $J_{c-d} = 7.0$ Hz, Hc), 3.84(s, 4, H3), 2.61(t, 2, $J_{1-d} = 7.0$ Hz, H1),

1.99(qui, 2, Hd). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 158.89(C4), 148.42(C8), 135.67(C7), 122.38(C5), 121.34(C6), 119.70(Ca), 107.28(Cb), 59.88(C3), 50.76(C1), 46.66(Cc), 28.59 (Cd). Les assignacions RMN per aquest lligand i pels complexos següents s'especifica a l'Gràfic I i a l'estructura cristal·lina descrita a la Figura V-1. MS (FAB positiu): m/z 307 (M+1).

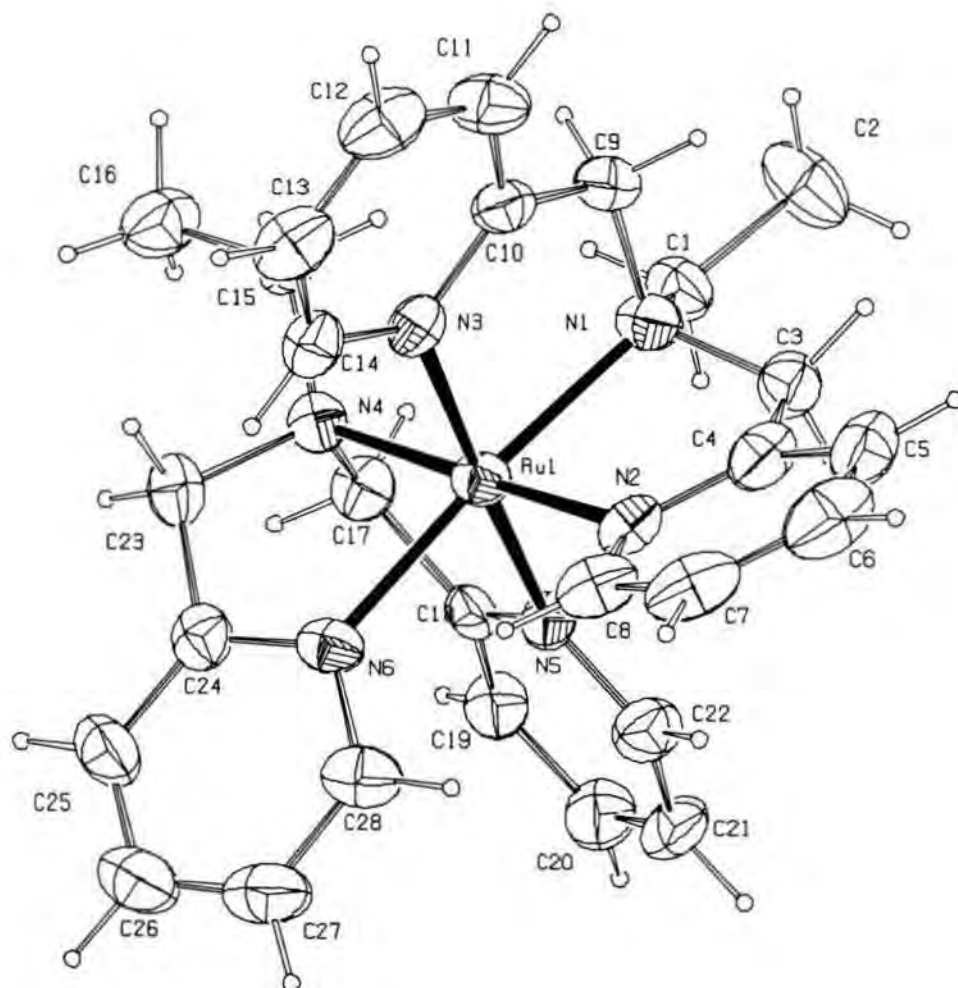


Figura V-1. Diagrama ORTEP (el·lipses 50% probabilitat) de l'estructura molecular del catió pel complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2](\text{PF}_6)_2$ (1).

Cis-fac-[Ru(*bpea*)₂](PF₆)₂·1.5H₂O (1·1.5H₂O). Aquest complex es va preparar seguint dues diferents rutes.

Mètode A. Es va addicionar una mostra de 0.050 g (0.105 mmols) de [Ru₂Cl(MeCOO)₄]_n sobre 0.071 g (0.315 mmols) de lligand *bpea* dissolt en 5 mL de MeOH a 25°C. Es va mantenir la solució sota agitació durant tres dies, al llarg dels quals el color de la solució va canviar cap a vermell-violeta intens. L'addició d'una solució aquosa de NH₄PF₆ va fer precipitar un sòlid groc que es va filtrar, rentar amb CH₂Cl₂ i assecat al buit. Rendiment: 57.6 mg, 32%. Anàl. Calc. per C₂₈H₃₇N₆RuO_{1.5}P₂F₁₂: C, 38.5; H, 4.2; N, 9.6. Exper.: C, 38.6; H, 4.2; N, 9.4. ¹H-NMR (acetonitril- d₃, 400 MHz): δ 8.60(d, 2, J₈₋₇ = 5.80 Hz, H8), 8.29(d, 2, J₁₄₋₁₃ = 5.04 Hz, H14), 7.76(t, 2, J₇₋₆ = 7.40 Hz, H6), 7.64(t, 2, J₁₃₋₁₂ = 7.40 Hz, H12), 7.54(d, 2, J₆₋₅ = 7.56 Hz, H5), 7.20(t, 2, H7), 7.16(d, 2, J₁₂₋₁₁ = 7.88 Hz, H11), 7.11(t, 2, H13), 4.58(d, 2, J_{9B-9A} = 18.00 Hz, H9B), 4.53(d, 2, J_{3A-3B} = 15.64 Hz, H3B), 4.28(d, 2, H9A), 4.22(d, 2, H3A), 3.59(dq, 2, J_{1A-1B} = 13.92 Hz, J_{1B-Me} = 6.96 Hz, H1B), 2.90(dq, 2, J_{1A-Me} = 6.96 Hz, H1A), 1.28(t, 3, Me). E_{1/2}(CH₃CN) = 0.79 V.

Mètode B. Es va addicionar una mostra de 0.375 g (0.880 mmol) de [RuCl₃(*bpea*)] a 100 mL d'una solució EtOH:H₂O (3:1), seguit de l'addició de 0.18 mL (1.32 mmol) de NEt₃ sota atmosfera d'argó. La barreja resultant, de color verd fosc, es va deixar sota agitació durant vint minuts a temperatura ambient. Seguidament es van afegir 0.200 g (0.880 mmol) de *bpea* dissolt en 2 mL d'EtOH i es va escalfar la barreja a reflux durant 3 hores. Posteriorment es va refredar la mescla fins a temperatura ambient i se'n va reduir el volum al rotavapor fins aproximadament 25 mL. Es va filtrar i s'hi van afegir 2 mL d'una solució saturada de NH₄PF₆. Immediatament va precipitar un sòlid marronós, que es va recristal·litzar en MeCN/èter obtenint-se un sòlid groc. Rendiment: 0.474 g, 61.8%. Les dades analítiques i espectroscòpiques trobades pel complex **1** seguint aquesta ruta coincideixen amb les obtingudes pel compost aïllat a partir de la ruta A.

Cis-fac-[Ru(*bpea-pyr*)₂](PF₆)₂·3H₂O (2·3H₂O). Aquest complex s'ha preparat també seguint dues rutes sintètiques diferents.

Mètode A. Es van addicionar 0.100 g (0.210 mmol) de [Ru₂Cl(MeCOO)₄]_n a 0.128 g (0.420 mmol) de lligand *bpea-pyr* dissolt en 10 mL de MeOH a 25°C. Es va agitar la solució a temperatura ambient durant tres dies, i aquesta es va tornar d'un color marró-violeta intens. L'addició d'una solució aquosa de NH₄PF₆ va produir la precipitació d'un sòlid marró que es va filtrar, rentar amb MeOH i èter i assecar al buit. Rendiment: 107.2 mg, 25%. Anàl. Calc. per C₃₈H₅₀N₈RuO₃P₂F₁₂: C, 43.2; H, 4.8; N, 10.6. Exper.: C, 43.3; H, 4.9; N, 10.4. ¹H-NMR (acetone-*d*₃): δ 8.54(d, 2, *J*_{B-7} = 5.76 Hz, H8), 8.20(d, 2, *J*₁₄₋₁₃ = 5.36 Hz, H14), 7.73(t, 2, *J*₇₋₆ = 7.26 Hz, H6), 7.65(t, 2, *J*₁₃₋₁₂ = 7.78 Hz, H12), 7.48(d, 2, *J*₆₋₅ = 7.72 Hz, H5), 7.17(t, 2, H7), 7.15(d, 2, *J*₁₂₋₁₁ = 7.84 Hz, H11), 7.07(t, 2, H13), 6.57(t, 2, *J*_{a-b} = 2.08 Hz, Ha), 5.99(t, 2, Hb), 4.45(d, 2, *J*_{3A-3B} = 15.80 Hz, H3B), 4.24(s, 4, H9A-H9B), 4.04(d, 2, H3A), 3.91(t, 4, *J*_{c-d} = 6.44 Hz, Hc), 2.85(dt, 2, *J*_{1A-1B} = 11.56 Hz, *J*_{1B-d} = 5.32 Hz, H1B), 2.42(dt, 2, *J*_{1A-d} = 5.32 Hz, H1A), 2.20(m, 4, Hd).

Mètode B. Es va addicionar una mostra de 0.185 g (0.360 mmol) de [RuCl₃(*bpea-pyr*)] a una solució de 100 mL d'EtOH:H₂O (3:1), seguit de l'addició de 0.075 mL (0.540 mmol) de NEt₃ sota atmosfera d'argó. La barreja resultant, de color verd fosc, es va deixar sota agitació durant 20 minuts a temperatura ambient. Seguidament es van afegir 0.110 g (0.360 mmol) de *bpea-pyr* dissolts en 3 mL d'EtOH, i es va escalfar la mescla durant 3.5 h. Es va refredar a temperatura ambient i se'n va reduir el volum al buit fins aproximadament 20 mL. Es va filtrar i s'hi van afegir 2 mL d'una solució aquosa saturada de NH₄PF₆. Va precipitar un sòlid marró que es va recristal·litzar en MeCN/èter. Rendiment: 0.235 g, 61.7%. Les dades analítiques i espectroscòpiques del complex **2** obtingut per aquesta segona ruta coincideixen perfectament amb les del mateix complex sintetitzat a partir de la ruta A.

Cristal·lografia. Es van aconseguir cristalls de **1·1.5MeCN** per difusió d'èter dietílic a través d'una solució del complex en acetonitril. Les dades d'intensitat

es van recollir a 223 K en un sistema Stoe Image Plate Diffraction utilitzant radiació monocromada de grafit MoK α . Distància Image Plate 70 mm, escombrats ϕ 0 – 196°, increment $\Delta\phi = 1^\circ$, rang 2θ 3.27 – 52.1°, $d_{\max} - d_{\min} = 12.45 - 0.81$ Å. L'estructura es va resoldre per mètodes directes utilitzant el programa SHELXS-97.^{10a} El refinament i tots els càlculs posteriors es van dur a terme utilitzant SHELXL-97.^{10b} Els àtoms d'H es van incloure en posicions calculades i van ser tractats com àtoms **riding** utilitzant els paràmetres per defecte del programa SHELXL-97. La resta d'àtoms no-H es van refinar anisotròpicament, utilitzant mínims quadrats per matriu complerta en F^2 . A la Taula V-1 es mostra un sumari de l'acumulació de dades i de la resolució de l'estructura.

Taula V-1. Dades cristal·logràfiques pel complex $[Ru^{II}(bpea)_2] \cdot 1.5MeCN$ ($1 \cdot 1.5MeCN$).

fórmula empírica	$C_{31} H_{38.5} F_{12} N_{7.5} P_2 Ru$
massa molecular	907.20
a, Å	15.4749(13)
b, Å	11.6232(6)
c, Å	41.920(4)
β , °	97.861(10)
V, Å ³	7469.3(10)
Unitats/Cel·la	8
Temperatura, K	223(2)
λ Mo-K α , Å	0.71073
ρ_{calc} , g/cm ³	1.613
μ mm ⁻¹	0.600
R^a	0.0426
R_w^b	0.0753

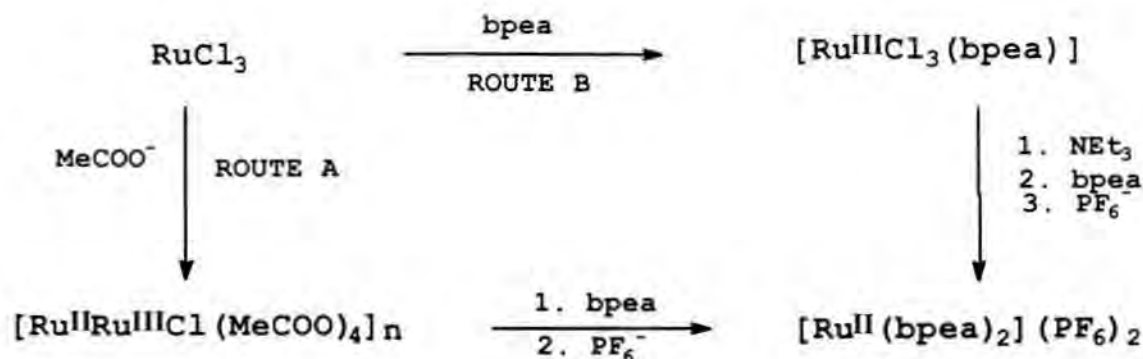
$$^a R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|.$$

$$^b R_w = \{[\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2))] / [\Sigma(wF_o^2)]\}^{1/2}$$

V.5. Resultats i discussió.

Síntesi, estructura i anàlisi estereoisomèric. El lligand *bpea-pyr*, que es presenta per primer cop en aquest treball, es prepara de manera anàloga al lligand *bpea*. Es fa reaccionar 2-picolilclorur amb N-(3-aminopropilpirrol) o etilamina respectivament, seguit d'una neutralització amb hidròxid sòdic i extracció amb triclorometà.

Els complexos **1-2** s'han preparat utilitzant RuCl_3 com a material de partida, i seguint dues rutes sintètiques diferents, tal i com es detalla a l'Esquema sintètic.



Esquema sintètic. Rutes utilitzades per a la síntesi dels complexos **1** i **2**.

A la ruta A, el complex polimèric $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{MeCOO})_4]_n$, que té una estructura **paddle-wheel**, s'utilitza com a compost intermediari. Aquest complex s'obté tractant RuCl_3 amb una mescla d'àcid acètic i acetat sòdic en metanol. La reacció d'aquest compost polimèric amb el lligand *bpea* o *bpea-pyr* en MeOH a temperatura ambient produeix els complexos **1** i **2** respectivament.

Aquesta reacció involucra una reducció a un electró del precursor $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$, el trencament d'un enllaç Ru-Ru d'ordre 2.5 i la substitució de tots els carboxilats pont per *bpea*.^{8a-e}

A la ruta B, s'utilitza com intermediari el complex $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$,^{8f} que s'obté a partir de la reacció de RuCl_3 i el lligand *bpea* en solució metanòlica. El complex $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ es tracta posteriorment amb NEt_3 , que actua com a agent reductor, i finalment l'addició de *bpea* genera el complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2]^{2+}$.

El complex **1** ha estat caracteritzat per anàlisi de difracció de raigs X de monocristall. A la Taula V-1 es presenten les dades cristal·logràfiques pel complex **1**, mentre que la Taula V-2 conté alguns angles i distàncies d'enllaç.

Taula V-2. Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç pel complex $[Ru(bpea)_2](PF_6)_2$ (**1**).

Ru(1)-N(3)	2.053(3)
Ru(1)-N(5)	2.068(3)
Ru(1)-N(6)	2.082(4)
Ru(1)-N(2)	2.094(3)
Ru(1)-N(4)	2.139(3)
Ru(1)-N(1)	2.148(4)
N(2)-Ru(1)-N(1)	79.38(14)
N(6)-Ru(1)-N(4)	80.22(14)
N(3)-Ru(1)-N(2)	80.26(12)
N(5)-Ru(1)-N(6)	81.04(13)
N(5)-Ru(1)-N(4)	82.35(13)
N(3)-Ru(1)-N(1)	82.82(14)
N(5)-Ru(1)-N(1)	93.93(13)
N(3)-Ru(1)-N(4)	95.36(12)
N(6)-Ru(1)-N(2)	99.42(15)
N(4)-Ru(1)-N(1)	101.41(13)
N(5)-Ru(1)-N(2)	102.11(13)
N(3)-Ru(1)-N(6)	102.31(14)
N(6)-Ru(1)-N(1)	174.50(13)
N(2)-Ru(1)-N(4)	175.44(13)
N(3)-Ru(1)-N(5)	175.61(13)

La Figura V-1 mostra el diagrama ORTEP i l'esquema de numeració cristal·logràfic pel catió del complex **1**, que cristal·litza en el grup espacial monoclínic $A 2/n$ amb vuit molècules per cel·la unitat. L'àtom metàl·lic de Ru està coordinat a sis àtoms de nitrogen de dos lligands *bpea*, coordinats de manera facial, i donant lloc a una conformació octaèdrica distorsionada. La diferent natura electrònica dels àtoms de N alifàtics i aromàtics del lligand *bpea* produeix distorsions geomètriques respecte la disposició octaèdrica ideal que es manifesten per la presència de distàncies d'enllaç Ru-N significativament diferents. De fet les sis distàncies d'enllaç Ru-N són diferents, tot i que són similars a les descrites prèviament per complexos de Ru relacionats.^{8g,11} Les dues distàncies Ru-N més llargues corresponen als enllaços Ru-N alifàtics (Ru-N1 = 2.148(4) Å; Ru-N4 = 2.139(3) Å),^{11a-c} mentre que les dues més curtes es

troben als enllaços Ru-N aromàtic que es troben *trans* respecte l'altre enllaç Ru-N aromàtic (Ru-N3 = 2.053(3) Å; Ru-N5 = 2.068(3) Å),^{8g,11d} fet que és consistent amb l'existència de cert enllaç de tipus π . Les altres dues distàncies Ru-N, corresponents a enllaços Ru-N aromàtics *trans* respecte enllaços Ru-N alifàtics, es troben entre aquests valors (Ru-N6 = 2.082(3) Å; Ru-N2 = 2.094(3) Å). La restricció espacial del lligand tridentat facial *bpea* també produeix distorsions geomètriques respecte l'octàedre ideal, distorsions que es manifesten principalment en els angles NRuN. Així, els angles NRuN amb àtoms N pertanyent a la mateixa molècula de *bpea* es troben aproximadament deu graus per sota de 90° (entre 79.8° i 82.8°), mentre que els angles *cis*-NRuN amb àtoms N de diferents *bpea* oscil·len en un marge deu graus superior a 90° (de 99.4° fins 102.3°). D'entre els 12 possibles angles *cis*-NRuN existeixen dues excepcions que no segueixen aquesta tendència: els angles N3RuN4 i N1RuN5, que prenen valors de 95.36(12) i 93.93(13)° respectivament. Finalment, els tres angles NRuN diagonals de l'hipotètic octàedre es desvien de la linealitat en aproximadament 5 graus. És interessant remarcar que els angles de torsió dels anells piridílics que pertanyen al mateix lligand *bpea* són propers als 60° esperats (56.78° pels anells que contenen N2 i N3 i 60.27° per N5 i N6). Pels anells piridil que es troben en posició *trans* entre sí i que contenen N3 i N5, l'angle de torsió és 87.49° mentre que pels anells en disposició relativa *cis*, que contenen N2 i N6, i que es troben *trans* respecte els àtoms de nitrogen alifàtics, pren un valor de 46.30°.

La flexibilitat dels braços coordinants dels lligands *bpea* o *bpea-pyr* els permet actuar sigui com a lligands meridionals¹² o com a lligands facials en la coordinació amb metalls de transició. En el cas que es descriu en aquest treball els dos lligands coordinen de manera facial tal i com es mostra a la difracció de R-X resolta per **1** (Figura V-1) i per anàlisi ¹H-RMN de **1** i **2** (*vide infra*).

La coordinació facial de dos lligands *bpea* a un centre metàl·lic de Ru amb un tipus de simetria octaèdrica pot tenir lloc de manera que els nitrògens amínics es situïn *cis* o *trans* l'un respecte l'altre. Si els dos nitrògens amínics coordinessin de manera *trans*, la molècula tindria un pla de simetria que

contindria l'àtom metàl·lic de ruteni i els dos àtoms N amínics, de manera que transformaria un dels anells aromàtics piridil en l'altre anell del mateix lligand. Com a resultat d'aquest fet, tots els anells aromàtics serien equivalents i s'observaria, per tant, un sol bloc de senyals aromàtics en l'espectre RMN. El fet que tant **1** com **2** mostren dos blocs de senyals aromàtics (veure Figura S1 del material suplementari o bé Figura V-2) indica clarament que, per **1**, l'estructura en estat sòlid es manté en solució i que **2** té essencialment la mateixa disposició estructural que **1**.

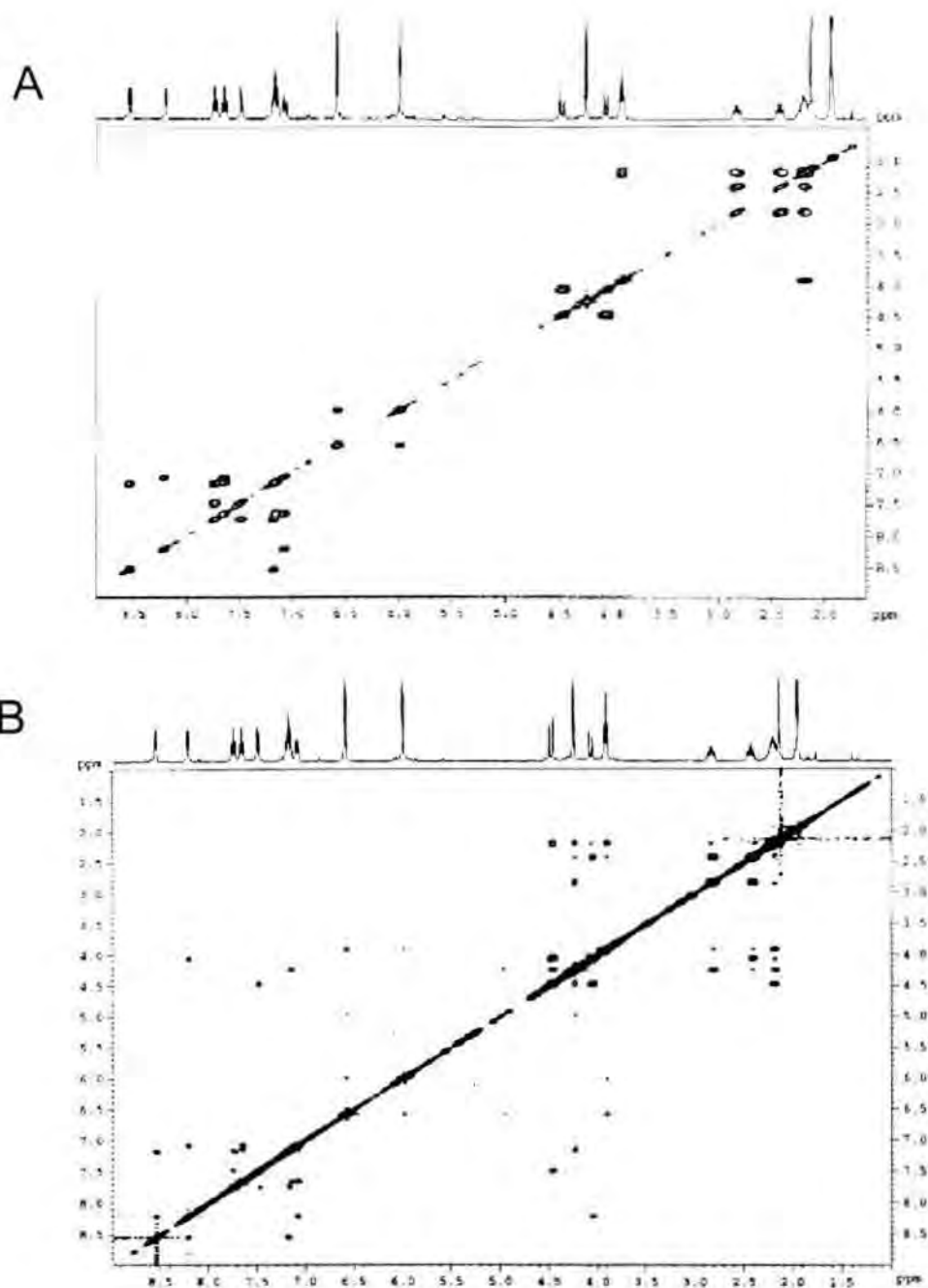


Figura V-2. Espectres ¹H-RMN de 2 en solució d'acetonitril-d₃ enregistrats en un instrument Bruker 400 MHz a 298 K. (a) COSY. (B) NOESY.

La coordinació *cis* de 1 (angle d'enllaç N1RuN4 de 101.41(13)°) transforma els àtoms de N alifàtics (N1 i N4) en dos estereocentres. A l'estructura de raigs X que es mostra a la Figura 1 adopten una configuració *S*. A més, com que la molècula no posseeix cap eix de rotació impropri, el metall Ru esdevé també un estereocentre amb configuració *A* (estructura de raigs X, Fig. 1). En el lligand

bpea lliure, els dos braços piridilmetil són idèntics, de manera que la quiralitat de N1 i N4 s'origina en la localització relativa de les tres posicions de coordinació en el lligand *bpea* coordinat a la banda oposada de l'octàedre. Com a conseqüència d'aquestes restriccions, la disposició *cis-fac* del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2]^{2+}$ dona lloc únicament a dos possibles estereoisòmers: el $\Delta S-S$ (que es mostra a la Figura 1) i el $\Delta R-R$, que són enantiòmers. Dins la cel·la unitat, els dos isòmers es troben en igual proporció i, per tant, el que s'obté és una mescla racèmica del compost **1**.

Propietats espectroscòpiques. La Figura 2 mostra els espectres ^1H -RMN 1D i 2D enregistrats en acetonitril- d_3 pel complex **2**, que permeten assignar sense ambigüitats la seva estructura en solució. L'espectre 2D COSY es presenta a la Figura 2A mentre que la 2B mostra el 2D NOESY, ambdós amb l'espectre ^1H -RMN a la part superior. Els espectres RMN del complex **1** es troben recollits a la secció de material suplementari. Les consideracions de simetria, juntament amb la similitud dels espectres RMN obtinguts, demostren que els dos complexos presenten fonamentalment la mateixa disposició estructural.

L'espectre ^1H -RMN de **2** a la zona entre 7.0-8.7 ppm mostra clarament vuit ressonàncies diferenciades, revelant la presència d'únicament dos anells piridílics diferents. Aquest fet implica que els dos lligands *bpea(-pyr)* són magnèticament equivalents a través d'un eix C_2 (contingut al pla equatorial on es localitzen els àtoms N1, N2, N4 i N6), que transformaria N1 en N4, N2 en N6, N3 en N5 i així successivament. L'eix C_2 no existeix rigorosament en estat sòlid i aquesta és la raó de la diferent nomenclatura utilitzada pels dos lligands *bpea* a la Figura 1. L'espectre COSY 2D, Figura 2A, permet l'assignació de les ressonàncies de cada grup piridil així com els àtoms d'hidrogen pertanyent als dos grups metilènics diastereotòpicament diferents. També permet identificar completament la cadena alifàtica que enllaça el grup pirrol amb l'amina.

Existeix un fet interessant a destacar de l'espectre 2D NOESY, Figura 2B, i que és el fet que, de les dues ressonàncies localitzades a 8.56 i a 8.20 (i que són degudes als àtoms d'hidrogen enllaçats als carbonis en alfa respecte el

nitrogen coordinant) únicament una d'elles presenta efecte NOE amb protons de la regió alifàtica. Un examen detallat de l'estructura cristal·lina permet concloure que aquests dos protons poden ser únicament H14 i H23A ($d = 2.822 \text{ \AA}$) generant, per tant, un efecte NOE inter-ligand. Com que existeix un eix magnètic C_2 , els àtoms equivalents involucrats serien H22-H3A ($d = 2.838 \text{ \AA}$). La informació obtinguda a partir de l'espectre 2Dd COSY, juntament amb l'efecte NOE descrit, permet assignar inequívocament la totalitat de les ressonàncies observades a l'espectre. H14 també presenta un efecte NOE amb H8 ($d = 2.989 \text{ \AA}$). Altres protons involucrats en efectes NOE intra-ligand són H3A-H1A, H3B-H5, H3B-H9A(H9B), H11-H9A(H9B) i H1B-H9A(H9B); tots ells s'expliquen coherentment a partir de l'estructura cristal·lina.

La distribució NOE observada pels complexos **1** i **2** és incompatible amb una suposada estructura on els lligands *bpea* coordinessin de manera meridional, ja que en aquesta geometria l'efecte NOE inter-ligand alifàtic-aromàtic no seria possible. Es confirma novament, doncs, que l'estructura en estat sòlid es manté també en solució.

Les ressonàncies de H9A i H9B en el complex **2** apareixen com a singlets a 4.3 ppm malgrat que són H diastereotòpics i existeixen com a sistemes AB separats en el complex **1**. No es pot explicar l'origen d'aquest efecte, malgrat que pot provenir d'algun tipus de degeneració accidental.

Les característiques espectrals UV-vis pels lligands *bpea* i *bpea-pyr* i pels complexos **1** i **2** es troben recollides a la Taula V-3.

Taula V-3. Dades espectrals UV-Vis pels lligands bpea i bpea-pyr i pels complexos **1** i **2**.

Compost	Dissolvent	λ (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	assignació
bpea	0.1 M HCl (H_2O)	258	10274	$\pi-\pi^*$
bpea-pyr	0.1 M HCl (H_2O)	260	7406	$\pi-\pi^*$
[Ru(bpea) ₂](PF ₆) ₂	CH ₃ CN	250	18057	$\pi-\pi^*$
		380	14472	$d\pi-\pi^*$
		566	167	d-d
[Ru(bpea-pyr) ₂](PF ₆) ₂	CH ₃ CN	250	18107	$\pi-\pi^*$
		380	12640	$d\pi-\pi^*$
		566	975	d-d

Pels lligands, a longituds d'ona per sobre de 250 nm, únicament s'observen bandes $\pi-\pi^*$. Pel que fa als complexos, ambdós presenten aquestes mateixes bandes a energies relativament similars i també una banda $d\pi-\pi^*$ ampla i intensa a 380 nm deguda a una sèrie de transicions MLCT i als seus components vibrònics. Finalment, tots dos complexos presenten una banda de baixa intensitat a 566 nm deguda a una transició d-d prohibida.¹³ Les mesures dels temps de vida mitja mostren que la corresponent a l'estat excitat basat en la transició MLCT del complex **1** ($t_{1/2} = 17.0$ ns a 293 K, amb una longitud d'ona d'excitació de 410 nm) és comparable a la d'altres complexos polipiridílics de Ru com per exemple el [Ru(trpy)₂]²⁺ ($t_{1/2} = 4.6$ ns a 293 K utilitzant una longitud d'ona d'excitació de 608 nm). Aquests resultats indiquen que la deslocalització π entre les unitats piridíliques dels lligands polipiridílics no és indispensable per aconseguir estats excitats de vida mitja relativament llarga.¹³

Química redox i electrodes modificats. Es va estudiar el comportament electroquímic dels complexos **1** i **2** (1mM) per mitjà de voltametria cíclica en electrodes de grafit utilitzant TBAP 0.1M com a electrolit suport en acetonitril. A la Figura V-3 s'esquematitzen les característiques principals de les propietats electroquímiques del complex **2** i dels seus derivats polimèrics.

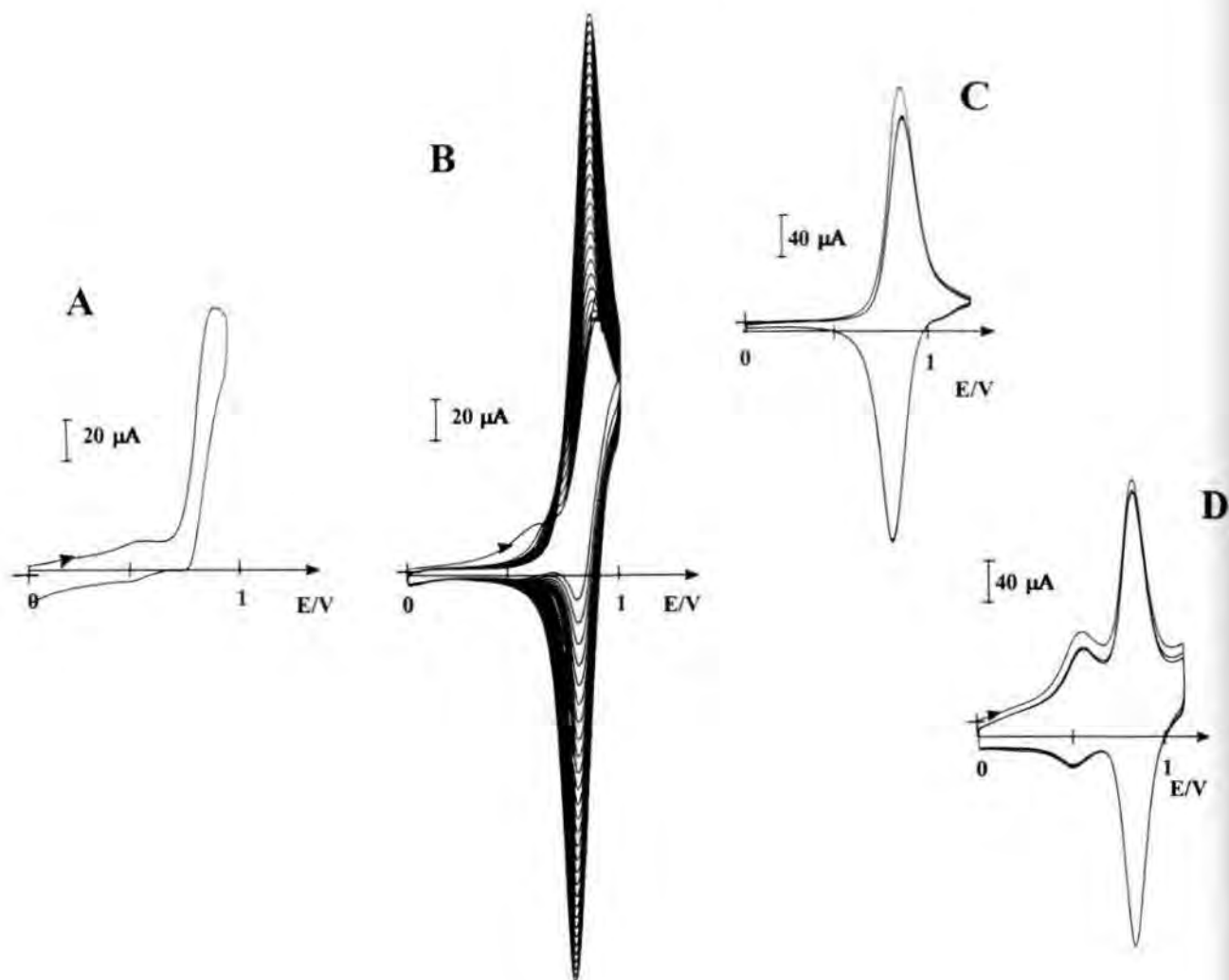


Figura V-3. Voltametries cícliques en electrode de grafit (diàmetre 5 mm) del complex **2** (1mM) i de **Pt/poly-2** en $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M TEAP}$ a $\nu = 0.1 \text{ V/s}$. (a) Voltametria cíclica de **2**, mostrant el primer cicle. (b) creixement d'un film de **Pt/poly-2** per electropolimerització oxidativa de **2**, mostrant els 29 escombrats successius entre 0 i 1.0 V. (C) Electrode modificat **Pt/poly-2** ($\Gamma = 9.78 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) un cop transferit a una solució neta d'electrolit. (a) primer escombrat; (b) alguns escombrats consecutius. (D) Voltametria cíclica d'un film de **Pt/poly-2** en solució neta d'electrolit, fet créixer a partir d'aplicar un potencial constant de 0.8 V i deixant passar una càrrega total de 3mC. (a) primer escombrat; (b) alguns escombrats consecutius.

El complex **1** mostra un únic procés redox, químicament i electroquímicament reversible, a $E_{1/2} = 0.79$ V ($E_{p/a} = 0.82$ V, $E_{p/c} = 0.76$ V, $\Delta E = 60$ mV), i que s'assigna al parell redox Ru^{III}/Ru^{II}. Per complexos relacionats^{8g,14} com, per exemple, [Ru(trpy)₂](PF₆)₂, aquesta ona apareix desplaçada aproximadament 300 mV cap a potencials majors. Aquest fenomen es deu a la disminució de la capacitat π -retroenllaçant i a l'augment de la capacitat σ -enllaçant del lligand bpea respecte el lligand trpy. La natura monoelectrònica de l'ona a 0.76 V es va corroborar a partir d'experiments de coulombimetria ($E_{ap} = 1.0$ V; 1.04 mols d'electrons per mol de complex), que van formar quantitativament les corresponents espècies químicament estables de Ru(III).

Per contra, el complex **2** presenta un procés químicament irreversible a $E_{p,a} = 0.92$ V (veure Figura 3A) que és degut tant a l'oxidació reversible del parell Ru(III)/Ru(II) com a l'oxidació químicament irreversible del monòmer de pirrol amb polimerització concomitant per formar l'elèctrode modificat **Pt/poly[Ru(bpea)₂]²⁺ (Pt/poly-2)**. La Figura 3B mostra el creixement d'un d'aquests films de complex **2**, escombrant repetidament entre uns valors de potencial de 0.0 a 1.0 V. Tal i com s'esperava, l'elèctrode modificat obtingut mostra l'electroactivitat regular del sistema redox immobilitzat, però sense cap resposta de polipirrol excepte un pre-senyal a la base de l'ona Ru(III)/Ru(II). Aquest pre-senyal s'observa durant els primers 9 ó 10 escombrats però s'atenua progressivament a mesura que el número d'escombrats augmenta i finalment desapareix. Aquest fenomen és conseqüència de la feble conductivitat de l'esquelet del polímer quan el polipirrol s'obté en la seva forma sobreoxidada.¹⁵ La Figura 3C mostra la resposta de l'elèctrode modificat **Pt/poly[Ru(bpea)₂]²⁺** un cop transferit a una solució neta d'electrolit. Novament, no s'obté resposta electroquímica per l'esquelet de polipirrol i únicament s'observa una banda ampla deguda al procés redox Ru(III)/Ru(II) a $E_{1/2} = 0.83$ V ($E_{p,a} = 0.86$ V, $E_{p,c} = 0.80$ V, $\Delta E = 60$ mV). El film obtingut manté l'estabilitat després de diversos escombrats de potencial dintre del rang 0 – 1.2 V. La intensitat del pic anòdic disminueix lleugerament en el segon escombrat, però durant els escombrats posteriors les intensitats tant del pic catòdic com del pic anòdic es mantenen pràcticament constants almenys durant 15 cicles.

La generació de l'electrode modificat **Pt/poly[Ru(bpea)₂]²⁺** es pot dur a terme també a partir de l'oxidació a potencial controlat, tal i com es mostra a la Figura 3D. Els millors resultats es van obtenir aplicant un potencial constant de 0.8 V i permetent la circulació d'un valor de càrrega total de 3×10^{-3} Coulombs, amb una eficiència de polimerització del 18% i amb un recobriment superficial aparent de $\Gamma = 2.01 \times 10^{-9}$ mol·cm⁻². És interessant remarcar que, sota aquestes condicions de polimerització, l'electroactivitat del polímer de polipirrol es manifesta clarament amb un sistema quasi-reversible a $E_{1/2} = 0.53$ V ($E_{p,a} = 0.56$ V, $E_{p,c} = 0.50$ V, $\Delta E = 60$ mV), que es troba entre els valors esperats per electrodes modificats de polipirrol similars.^{5a, 16} L'altra ona electroactiva s'associa a la parella Ru(III)/Ru(II), que s'ha observat també en els films obtinguts a partir d'escombrats successius (*vide supra*). Aquest nou electrode modificat és també estable davant de diversos escombrats de potencial en el rang 0.0 – 1.1 V en una solució neta d'electrolit tal i com es mostra a la Figura 3D.

En resum, s'han preparat dos nous complexos de ruteni (**1**, **2**) amb lligands tridentats flexibles, seguint dues diferents rutes. Els anàlisis RMN 1D i 2D permeten determinar inequívocament la seva estructura en solució, que coincideix amb l'estructura trobada per **1** en estat sòlid a partir d'anàlisi per difracció de R-X. A l'estructura, l'àtom metàl·lic de Ru presenta una geometria octaèdrica distorsionada amb els dos lligands *bpea* coordinats de manera facial i amb els corresponents àtoms de N alifàtics situats *cis* l'un respecte l'altre. El grup pirrol del complex **2** experimenta polimerització anòdica en electrodes de platí generant **Pt/poly-2**, que és un nou electrode modificat químicament i electroquímicament estable.

Agraïments. Aquest treball ha estat finançat per la DGICYT espanyola a través del projecte PB96-0467 i amb l'ajuda SGR-3102-UG-01 de la CIRIT de la Generalitat de Catalunya (Espanya), ambdues concedides a AL. AL agraeix també Johnson and Matthey per la donació de RuCl₃·xH₂O. I. Romero i M. Rodríguez agraeixen la concessió d'una beca post-doctoral i doctoral

respectivament de la CIRIT. Estem en deute amb els professors G. Muller i M. Gómez de la Universitat de Barcelona per permetre'ns l'accés a la seva infraestructura instrumental. Es donen també les gràcies a H. Laguitton-Pasquier per la mesura dels temps de vida mitjana d'estats excitats.

V.6. Referències.

- ¹ (a) D.A. Friesen, T. Kajita, E. Danielson, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 2756.
(b) M. Adelt, M. Devenney, T.J. Meyer, D. W. Thompson, J.A. Treadway, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 2616.
(c) G. Albano, V. Balzani, E.C. Constable, M. Maestri, D.R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **277**, 225.
(d) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola and V. Balzani, *Chem. Eur. J.* 1997, **3**, 706.
(e) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85.
- ² (a) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.* 1998, **98**, 2599 and references therein.
(b) C.W. Chronister R.A. Binstead, J. Ni, and T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 3814.
- ³ (a) R.B. Nair, C.J. Murphy. *J. Inorg. Biochem.*, 1998, **69**, 129-133.
(b) P.J. Dandliker, M.E. Nunez, J.K. Barton. *Biochem.*, 1998, **37**, 6491-6502.
(c) R.E. Holmlin, D.D.A. Stemp, J.K. Barton. *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 29-34.
(d) R.B. Nair, E.S. Teng, S.L. Kirkland, C.J. Murphy. *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 139-141.
- ⁴ (a) A. Deronzier, P. Jardon, A. Martre, J.C. Moutet, C. Santato, V. Balzani, A. Credi, F. Paolucci and S. Roffia, *New J. Chem.*, 1998, 33-37.
(b) A. Deronzier, D. Eloy, P. Jardon, A. Martre J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **453**, 179.
(c) S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4895.
- ⁵ (a) Deronzier, A.; Moutet J.-C. *Acc. Chem. Res.* 1989, **22**, 249
(b) Deronzier, A.; Moutet J.-C. *Coord. Chem. Rev.* 1996, **147**, 339.

⁶ Pal, S.; Chan, M.K.; Armstrong, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 6398.

⁷ Foulds, N.C.; Lowe, C.R. *Anal. Chem.* 1988, **60**, 2473.

⁸ (a) Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966.

(b) Chakravarty, A.R. *Polyhedron* 1988.

(c) B.K. Das, A.R. Chakravarty. *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 2078

(d) B.K. Das, A.R. Chakravarty. *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 4978

(e) C. Sudha, S.K. Mandal, A.R. Chakravarty. *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 270.

(f) Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Parella, T.; Biner, M.; Sotekli-Evans, H. Manuscript in preparation.

⁹ Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet J.-C. *J. Electroanal. Chem.* 1985, **193**, 193.

¹⁰ (a) G.M. Sheldrick, "SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination", *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 467.

(b) G.M. Sheldrick, (1993) "SHELXL-97", Universität Göttingen, Göttingen, Germany.

¹¹(a) W.-C. Cheng, W.-Y. Yu, K.-K. Cheung, C.-M. Che. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 57.

b) S.-M. Yang, W.-C. Cheng, K.-K. Cheung, C.-M. Che, S.-M. Peng. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 227.

c) W.-C. Cheng, W.-Y. Yu, K.-K. Cheung, C.-M. Che. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1994, 1063.

(d) K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, *Acta Crystallogr.* 1999, **C55**, 64.

¹² S. Pal, M.M. Olmstead, W.H. Armstrong, *Inorg. Chem.* 1995, **34**, 4708.

¹³ (a) R.S. Drago, In "Physical Methods in Chemistry". W.B Saunders Company Eds., 1977 Philadelphia, London, Toronto.

(b) T.J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* 1986, **58**, 1193.

(c) K. Barqawi, A. Llobet, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 7751.

¹⁴ P. Bernhard, H. Lehmann, A. Ludi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1216.

¹⁵ (a) S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem.* 1990, **285**, 133.

(b) S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein, S.W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.* 1989, **265**, 15.

¹⁶ S. Cosnier, A. Deronzier, A. Llobet. *J. Electroanal. Chem.* 1990, **280**, 213.

V.7. Material suplementari.

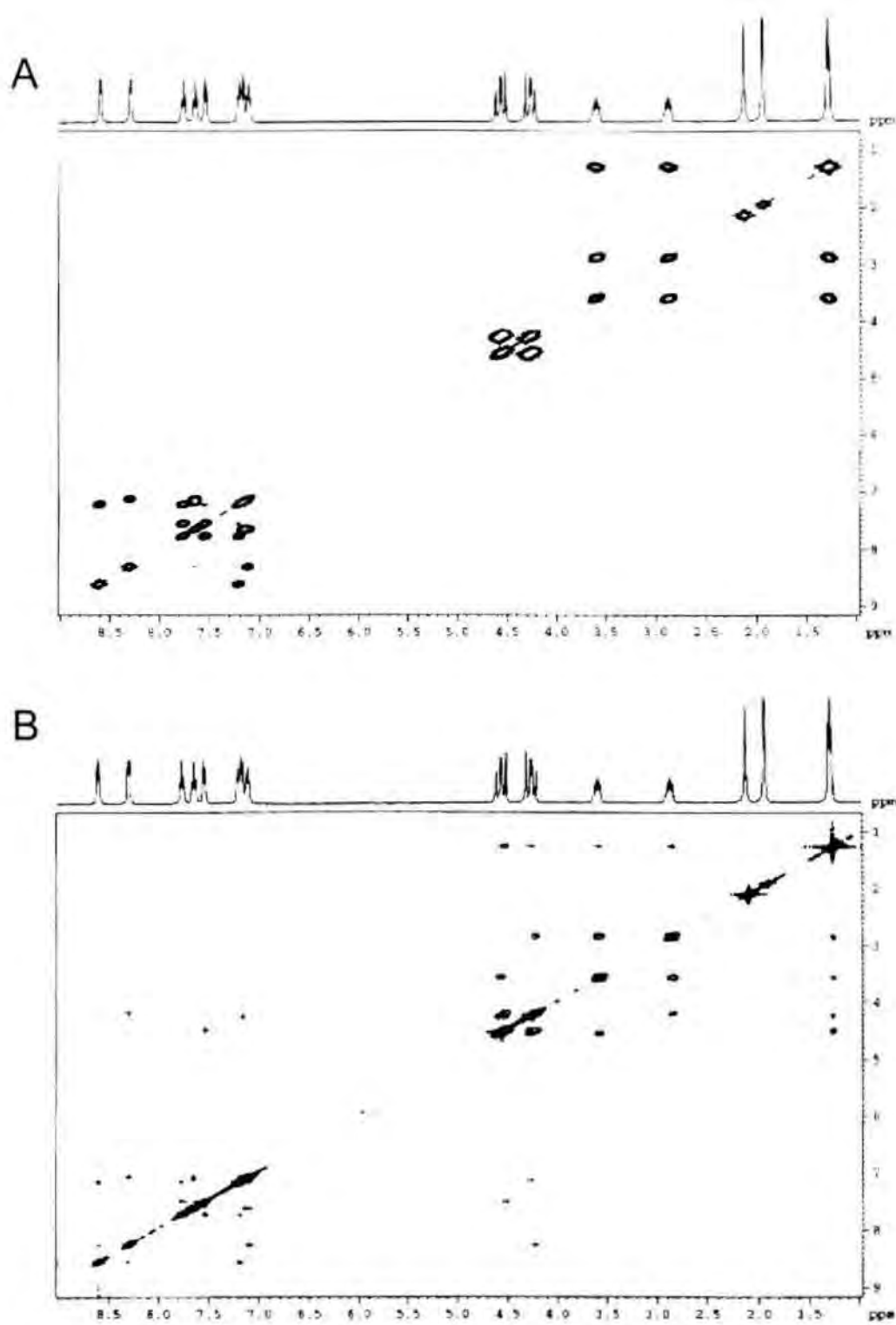


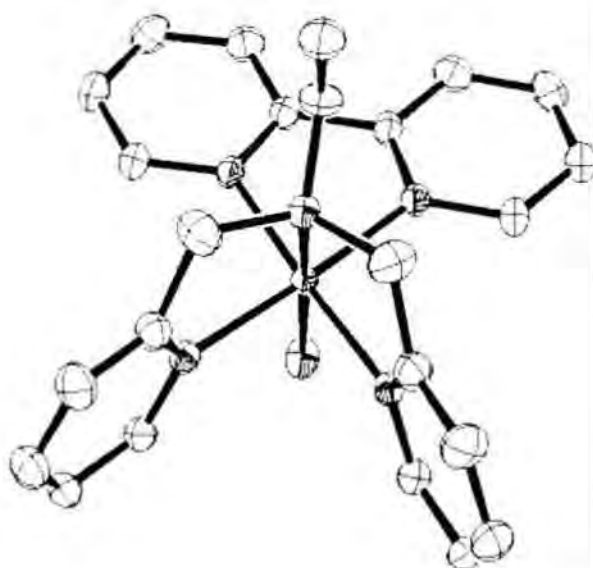
Figura SV-1. ^1H -RMN de **1** en CD_3CN a temperatura ambient (A) COSY i (B) NOESY.

Síntesi, estructura, comportament redox i propietats catalítiques d'una família de complexos de Ruteni contenint el lligand tridentat *bpea*.

VI. Síntesi, estructura, comportament redox i propietats catalítiques d'una família de complexos de Ruteni contenint el lligand tridentat *bpea*.

VI.1. Introducció gràfica de continguts.

S'ha preparat i caracteritzat una sèrie de complexos de tipus cloro, hidroxò, monoaquo i trisaquo contenint el lligand tri-N-dentat *bpea*. S'ha estudiat també la capacitat catalítica del monoaquo complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ en l'oxidació de l'alcohol benzilic a benzaldehid, tant de manera química com electroquímica, en fase homogènia, observant-se certa capacitat catalítica.

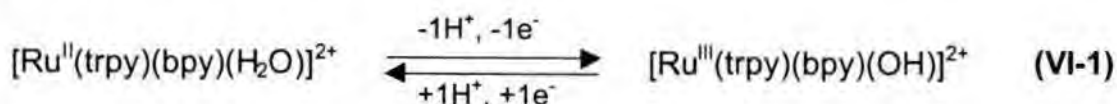


VI.2. Sumari.

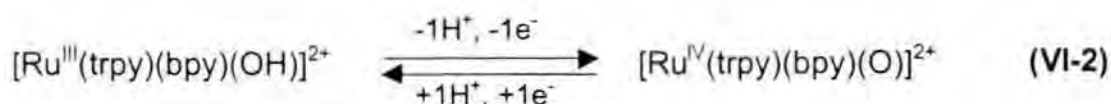
S'han preparat diferents complexos de Ruteni amb el lligand *bpea* (N,N-bis(2-piridil)etilamina), de fórmula general $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{X})]^{n+}$, amb $\text{X} = \text{Cl}^-$, OH^- , O^{2-} , H_2O , i el trisaqua complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Els complexos amb composició $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{X})]^{n+}$ han estat caracteritzats per anàlisis elementals, espectroscòpia UV-vis i ^1H -RMN, i per estudis electroquímics. En el cas del monoaquo complex s'ha resolt també l'estructura per difracció de Raigs X. El compost pertany al grup espacial monoclinic, $P 2_1/m$, amb $Z = 2$, $a = 7.9298(6)$ Å, $b = 18.0226(19)$ Å, $c = 10.6911(8)$ Å, i $\beta = 107.549(8)^\circ$. L'entorn del centre metàl·lic de Ruteni és de tipus octaèdric, amb l'àtom d'Oxigen del lligand aquo disposat de manera *trans* respecte l'àtom de Nitrogen alifàtic del lligand *bpea*, de manera que la molècula presenta un pla de simetria que bisecta els dos lligands polipiridílics i conté l'àtom d'Oxigen del lligand aquo. Els espectres RMN mostren que el complex manté l'estructura en solució aquosa, i que el corresponent cloro complex té una disposició similar. Es reporta la dependència del potencial redox del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ respecte el pH, així com la seva capacitat per catalitzar l'oxidació d'alcohol benzílic a benzaldehid de manera química (per oxidació amb $\text{Ce}(\text{IV})$) i electroquímica.

VI.3. Introducció.

A la literatura han estat descrits una gran varietat de complexos de tipus Ru-OH_2 , contenint diferents lligands, que són capaços d'assolir estats d'oxidació elevats en un estret marge de potencial¹ a través de pèrdues seqüencials de protons i electrons, tal i com es mostra a les equacions següents pel complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, ^{1a}:



$$E_{1/2} (\text{Ru}^{\text{III/II}} \text{ a pH} = 7) = 0.49 \text{ V respecte SSCE}$$

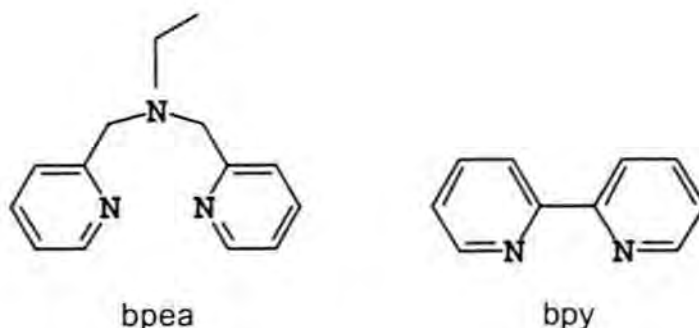


$$E_{1/2} (\text{Ru}^{\text{IV/III}} \text{ a pH} = 7) = 0.62 \text{ V respecte SSCE}$$

Aquests complexos són interessants perquè els seus estats d'oxidació més elevats són capaços de dur a terme diverses reaccions d'oxidació tant de manera estequiomètrica com catalítica. Utilitzant aquest tipus de compostos s'han oxidat catalíticament substrats com alcans,² alquens,³ alcohols,⁴ fosfines⁵ i sulfurs.⁶

Les propietats redox dels complexos Ru-OH₂ i dels seus corresponents estats d'oxidació elevats es pot controlar a través de l'elecció dels lligands addicionals apropiats. Per exemple, el valor de E_{1/2} per la parella Ru(III)/Ru(II) en el complex [Ru(NH₃)₅(H₂O)]²⁺ i en [Ru(trpy)(dppene)(H₂O)]²⁺ (a on *dppene* és el lligand *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etilè) difereixen en 1.50 V a pH = 7 sota condicions similars.⁷ Aquesta important variació en els potencials redox es deu a les diferents propietats estèriques⁸ i electròniques que els lligands són capaços de transmetre al centre metàl·lic a través d'interaccions de tipus σ i π. Un altre factor interessant és el número de lligands aquo enllaçats al centre metàl·lic, ja que com major és el número de lligands aquo, més alts estats d'oxidació pot assolir el complex a potencials relativament baixos. S'han descrit les propietats electroquímiques de complexos mono i dinuclears amb dos o tres lligands H₂O per cada centre de Ruteni, però l'elevada reactivitat d'aquest tipus de compostos fa que sigui difícil aïllar-los en els seus estats d'oxidació elevats.

Amb la intenció d'elucidar amb més profunditat els diferents paràmetres que governen les propietats redox i el funcionament d'aquests catalitzadors Ru=O, s'han preparat i caracteritzat nous complexos Ru-OH₂ que contenen el lligand tridentat polipiridílic N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina (*bpea*) i/o el lligand bidentat 2,2'-bipiridina (*bpy*).



En aquest capítol es presenta la síntesi i caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'una família de complexos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$ (amb $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}, \text{py}$) i del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, juntament amb l'estudi de la capacitat del monooxo complex per dur a terme l'oxidació de l'alcohol benzílic a benzaldehid, tant de manera catalítica com electrocatalítica.

VI.4. Secció experimental.

Materials. Tots els reactius que han estat necessaris pel present 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 passar a través d'un sistema de purificació nano-pure. 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.

Síntesis. El lligand *bpea* i el complex $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](p\text{-Tos})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (a on *p-Tos* és l'anió *para*-toluensulfonat) es van preparar segons es descriu a la bibliografia.^{9,10c} Totes les manipulacions sintètiques s'ha dut a terme de manera sistemàtica sota atmosfera de Nitrogen utilitzant tècniques Schlenck i de línia de buit. Els experiments electroquímics s'han dut a terme sota atmosfera de N_2 o bé d'Argó amb dissolvents degassats.

[Ru^{III}(Cl)₃(bpea)], 1. Es dissolen 0.200 g (0.82 mmols) de RuCl₃·2H₂O en 10 ml de MeOH i 0.186 g (0.82 mmols) del lligand N,N-bis(2-piridil)etilamina, *bpea*, en 10 ml de MeOH. Les dues solucions es mesclen sota agitació i precipita immediatament el complex **1** (sòlid marró) que es filtra, es renta amb MeOH i Et₂O i s'asseca al buit. Rendiment: 206 mg, 58%.

***trans-fac*-[Ru^{II}(Cl)(bpea)(bpy)](BF₄), 2.** 0.200 g (0.46 mmols) de [Ru(bpea)Cl₃] i 0.059 g (1.38 mmols) de LiCl es posen en agitació en 80 ml d'una mescla EtOH:H₂O 3:1 sota atmosfera d'Ar. S'addicionen 0.096 ml (0.69 mmols) de NEt₃ i es manté l'agitació a temperatura ambient durant 20' obtenint-se una dissolució de color verd fosc. Seguidament s'addicionen 0.072 g (0.46 mmols) de bipyridina dissolta en 2 ml d'EtOH i es porta la mescla a reflux durant 3.5 h. Un cop finalitzat el reflux es deixa refredar la barreja, es redueix el volum al buit fins aprox. 20 ml., es filtra i s'addicionen 2 ml. de solució saturada de NaBF₄. La mescla s'extreu amb CH₂Cl₂, s'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ anhidre i es porta a sequedat. El sòlid vermell fosc es renta amb aigua i èter i s'asseca al buit. Rendiment de complex [Ru(Cl)(bpea)(bpy)](BF₄):112 mg, 40%.

***trans-fac*-[Ru(bpea)(bpy)(H₂O)](PF₆)₂, 3.** Es posen a reflux durant ½ h 0.025 g (0.041 mmols) de *trans-fac*-[Ru(Cl)(bpea)(bpy)](BF₄) en 10 ml. d'aigua. Es deixa refredar la mescla taronja, es filtra i s'afegeix 1 ml. de solució saturada de NH₄PF₆. Precipita un sòlid taronja que es renta amb una mica d'aigua freda i èter i s'asseca al buit. Rendiment de complex [Ru(bpea)(bpy)(H₂O)](PF₆)₂: 29 mg, 90%.

***fac*-[Ru(bpea)(H₂O)₃]²⁺, 5.** Es dissolen 50 mg (8.64·10⁻² mmol) del complex [Ru(H₂O)₆](p-Tos)₂·1.5H₂O en 5 mL d'una solució 0.1 M de CF₃COOD en D₂O prèviament desgasada amb Ar. Es porta la mescla (de color rosa) a reflux i s'afegeixen 20 mg (8.64·10⁻² mmol) de lligand *bpea* dissolts en 1 mL de CF₃COOD 0.1 M lliure d'oxigen, en addicions de 100 µL, durant 20 minuts. La barreja es va tornant groga i en el moment d'aturar el reflux és de color taronja. Es segueix la reacció per CV i s'observa, inicialment, l'aparició de dues ones reversibles a potencials mitjos de 0.27 i 0.44 V vs. SSCE, i finalment l'aparició

d'una tercera ona a potencial 0.93. Es deixa refredar la barreja i s'afegeix amalgama Zn(Hg) rentada amb D₂O. El color no varia notablement. S'afegeix KPF₆ (sòlid) i apareix un precipitat groc-taronja, que correspon al compost [Ru(*bpea*)₂](PF₆)₂. Un cop filtrat desapareix, a la voltametria cíclica, l'ona a 0.93 V associada a aquest compost.

Instrumentació i mesures. Els espectres IR s'han enregistrat en un aparell Mattson Satellite FT-IR amb pastilles de KBr. L'espectroscòpia UV-vis s'ha dut a terme en un espectrofotòmetre *diode-array* HP-89532A-UV-Vis amb cel·les de quars d'un cm. Les mesures de pH es fan efectuar amb un pHmetre Micro-pH-2000 de Crison. Els experiments de voltametria cíclica (VC) es van executar en un potenciostat PAR 263A EG&G utilitzant una cel·la de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball es van utilitzar electrodes de disc de grafit de BAS, amb un diàmetre de 3 mm, fil de platí com a elèctrode auxiliar i SSCE com a referència. Totes les voltametries cícliques presentades en aquest capítol s'han enregistrat a 100 mV/s sota atmosfera d'Argó. Els complexos es van dissoldre en dissolvents prèviament degassats, contenint la quantitat suficient d'electrolit suport com per aconseguir una força iònica de 0.1 M. En acetonitril, l'electrolit suport utilitzat ha estat (*n*-Bu₄N)(PF₆). En solució aquosa àcida, el pH es va ajustar de 0.2 amb HCl. Es va addicionar NaCl per tal d'aconseguir una força iònica mínima de 0.1 M. En el rang de pH 2-10, es van utilitzar tampons fosfat amb concentració 0.1 M, i de pH 10 a 12 solucions diluïdes de NaOH. Tots els valors de E_{1/2} reportats en aquest treball són estimats a partir de voltametria cíclica com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, (E_{p,a}+E_{p,c})/2. La concentració dels complexos és aproximadament 1 mM excepte quan s'indica un valor diferent. Els experiments de coulombimetria es van dur a terme en una cel·la de tres compartiments utilitzant feltre de grafit de SOFACEL com a elèctrode de treball. L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker DPX 200 MHz o Bruker 400 MHz, en acetona-d₆, D₂O o MeOD-d₄, amb referències internes (protons residuals i/o tetrametilsilà). Els anàlisis elementals es van resoldre utilitzant un analitzador elemental CHNS-O EA-1108 de Fisons.

Determinació de l'estructura de Raigs X. S'han obtingut cristalls vàlids per a difracció del complex **trans-fac-[Ru(bpea)(bpy)(H₂O)](PF₆)₂, 3**, de solució aquosa del complex, en forma d'agulles taronges. Les dades d'intensitat van ser col·lectades a 223 K en un sistema de difracció Stoe Image Plate, utilitzant radiació MoK α amb monocromador de grafit, i amb una distància de 70 mm, escombrats ϕ 0-192°, increment $\Delta\phi = 1^\circ$, rang 2θ 3.27-52.1°, d_{\max} - $d_{\min} = 12.45$ -0.81 Å. L'estructura es va resoldre per mètodes directes utilitzant el programa SIR-97.^{11a} El refinament i tots els càlculs posteriors es van dur a terme utilitzant el pack SHELXL-97.^{11b} Els àtoms H es van situar per mapes de diferència de Fourier i es van refinar isotròpicament. Els àtoms no-H es van refinar anisotròpicament, utilitzant el mètode de matriu completa i mínims quadrats per F². El catió posseeix simetria C_s amb el pla de simetria bisectant els dos lligands. Els àtoms Ru, O1, N2, C12 i C13 es troben situats tots sobre el mateix pla. Els angles i distàncies d'enllaç són normals tenint en compte els errors experimentals.

VI.5. Resultats i discussió.

Síntesi, estructura i anàlisi estereoisomèric. L'estratègia sintètica seguida per la preparació dels complexos es descriu a l' Esquema VI-1. Es poden utilitzar dues diferents rutes per obtenir el Ru-aquo complex **3**:

Taula VI-1. Dades cristal·logràfiques pel complex $[Ru(bpea)(bpy)(H_2O)](PF_6)_2$ (**3**).

fórmula empírica	$C_{24} H_{26} N_5 O Ru P_2 F_{12}$
pes molecular	791.51
grup espacial	monoclinic, $P 2_1/m$
a, Å	7.9298(6)
b, Å	18.0226(19)
c, Å	10.6911(8)
β , °	107.549(8)
V, Å ³	1456.8(2)
Unitats/cel·la	2
Temperatura, K	223(2)
λ Mo-K α , Å	0.71073
$\rho_{calc.}$, g/cm ³	1.804
μ mm ⁻¹	0.755
R^a	0.0261
R_w^a	0.0611

$$^a R = \left[\frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \right]; R_w = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (wF_o^4)} \right]^{1/2}$$

Taula VI-2. Selecció d'angles ($^{\circ}$) i distàncies (\AA) d'enllaç per $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (**3**).

Ru(1)-N(1)#1	2.0578(19)
Ru(1)-N(1)	2.0578(19)
Ru(1)-N(3)	2.0680(19)
Ru(1)-N(3)#1	2.0680(19)
Ru(1)-N(2)	2.110(2)
Ru(1)-O(1)	2.178(2)
N(1)#1-Ru(1)-N(1)	78.83(10)
N(3)-Ru(1)-N(2)	82.26(7)
N(3)#1-Ru(1)-N(2)	82.26(7)
N(3)-Ru(1)-N(3)#1	84.05(10)
N(1)#1-Ru(1)-O(1)	87.88(8)
N(1)-Ru(1)-O(1)	87.88(8)
N(3)-Ru(1)-O(1)	93.71(7)
N(3)#1-Ru(1)-O(1)	93.71(7)
N(1)-Ru(1)-N(2)	96.33(8)
N(1)#1-Ru(1)-N(2)	96.33(8)
N(1)-Ru(1)-N(3)	98.53(7)
N(1)#1-Ru(1)-N(3)#1	98.53(7)
N(2)-Ru(1)-O(1)	174.55(11)
N(1)#1-Ru(1)-N(3)	176.89(7)
N(1)-Ru(1)-N(3)#1	176.89(7)

Transformacions de simetria utilitzades per generar àtoms equivalents:
#1 $x, -y+1/2, z$

A la Figura VI-1A es pot observar el diagrama ORTEP corresponent a la part catiònica del complex **3**, mentre que a la Figura VI-1B es mostra una vista de l'empaquetament cristal·lí al llarg de l'eix X (cel·la amb $X = 5, Y = 1, Z = 1$).

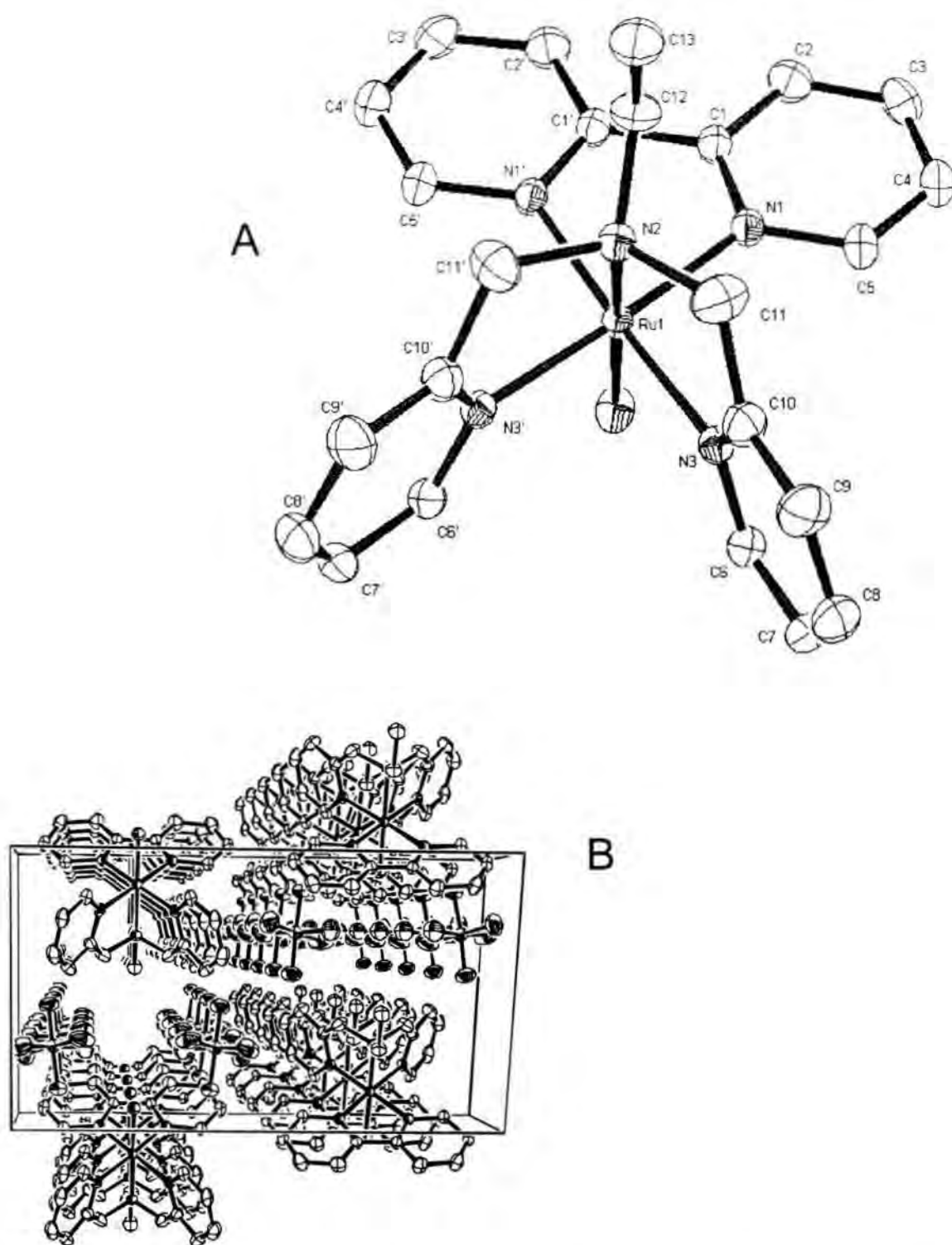


Figura VI-1. (A) Diagrama ORTEP (elipses a 50% probabilitat) de l'estructura molecular del catió $[Ru(bpea)(bpy)(H_2O)]^{2+}$ incloent l'esquema de numeració dels àtoms. (B) Vista de l'empaquetament cristal·lí, amb cinc cel·les unitat al llarg de l'eix X, del complex $[Ru(bpea)(bpy)(H_2O)](PF_6)_2$.

En el complex **3** el lligand tridentat *bpea* es coordina de manera facial, i el lligand *bpy* es troba enllaçat de manera que els seus àtoms N es troben en posició *trans* respecte els àtoms N piridílics del lligand *bpea*. La coordinació octaèdrica del centre metàl·lic es completa amb la molècula d'aigua, que es situa *trans* respecte l'àtom N alifàtic del lligand *bpea*.

Existeix un pla de simetria que bisecta la molècula i que conté els àtoms Ru, O1, N2 (N alifàtic del *bpea*), C12 i C13 (grup etil enllaçat al nitrogen alifàtic del *bpea*).

Totes les distàncies d'enllaç són comparables als complexos d'estructura similar descrits a la literatura.^{12,14d} Els angles d'enllaç es desvien respecte els corresponents a un octaedre ideal a causa de les restriccions estèriques imposades pels lligands tridentat i bidentat. Així, s'obtenen angles per sota de 90° per enllaços *cis*-NRuN amb àtoms N pertanyent al mateix lligand (sigui *bpea* o *bpy*) i angles per sobre de 90° per *cis*-NRuN amb àtoms de nitrogen de lligands diferents. L'enllaç Ru-O es troba lleugerament inclinat cap al lligand *bpy* i, com a conseqüència, els angles *cis*-NRuO amb el lligand *bpy* es troben 2.12° per sota de 90 mentre que els angles *cis*-NRuO amb el lligand *bpea* són 3.71° majors de 90.

La Figura VI-1B mostra una vista de l'empaquetament cristal·lí al llarg de cinc cel·les unitat en la direcció X per $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. Els sis àtoms de Fluor dels anions PF_6^- interaccionen amb el catió $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ a través d'enllaç per pont d'Hidrogen, formant una xarxa tridimensional arreu del cristall. Els cations es troben disposats de manera que formen quatre cadenes dintre de la cel·la unitat, en la direcció X. Aquestes cadenes Tenen la mateixa direcció en l'eix Z, però presenten direccions oposades al llarg de l'eix Y (veure Figura VI-1B).

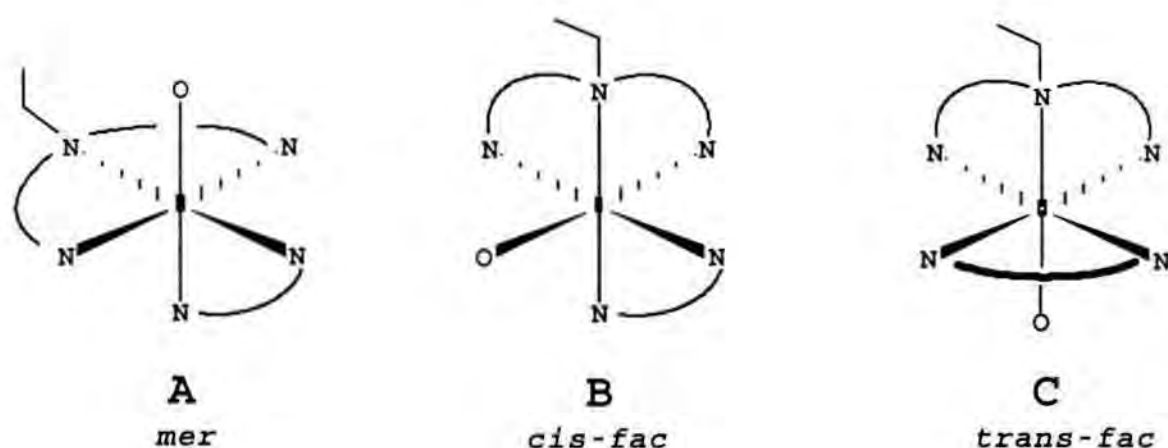
La Taula VI-3 presenta una llista de les distàncies i angles d'enllaç més significatius pels enllaços per pont d'Hidrogen.

Taula VI-3. Enllaços d'Hidrogen per $[Ru(bpea)(bpy)(H_2O)](PF_6)_2$ (3) (Å i °).

enllaç (D-H...A)	distància (D-H)	distància (H...A)	distància (D...A)	angle (DHA)
O(1)-H(1O1)..F(1)	0.78(3)	2.31(3)	2.9591(17)	141(3)
O(1)-H(1O1)..F(6)	0.78(3)	2.36(3)	3.106(3)	161(3)
C(2)-H(2)..F(2)	0.965	2.519	3.255	133.01
C(3)-H(3)..F(3)	0.930	2.566	3.464	162.25
C(3)-H(3)..F(1)	0.930	2.894	3.4101	116.36
C(3)-H(3)..F(2)	0.930	2.930	3.4407	116.02
C(4)-H(4)..F(1)	0.963	2.421	3.255	144.63
C(4)-H(4)..F(1)	0.963	2.421	3.255	144.63
C(5)-H(5)..F(5)	0.945	2.509	3.350	148.27
C(6)-H(6)..F(1)	0.940	2.733	3.3265	121.88
C(7)-H(7)..F(3)	0.905	2.651	3.3478	133.44
C(8)-H(8)..F(3)	0.997	2.993	3.5592	117.05
C(8)-H(8)..F(4)	0.997	2.634	3.4116	134.87
C(11)-H(11B)..F(2)	0.954	2.400	3.271	151.69
C(11)-H(11A)..F(4)	1.029	2.745	3.315	115.08
C(11)-H(11B)..F(4)	0.954	2.9143	3.315	106.54
C(13)-H(13B)..F(4)	0.960	2.7007	3.6423	167.09
C(13)-H(13B)..F(6)	0.960	2.811	3.6326	144.14

Com es pot observar, els àtoms d'Hidrogen dels lligands aquo presenten un enllaç relativament fort amb els àtoms F1 i F6. A més, tots els àtoms F dels contraions PF_6^- mostren una certa interacció, de feble a moderada, amb els àtoms d'Hidrogen dels lligands *bpea* i *bpy*. Un anàlisi detallat de l'enllaç per pont d'Hidrogen indica que cada anió PF_6^- interacciona principalment amb tres entitats catióniques situades a un nivell YZ similar al de l'anió i, en menor magnitud, amb tres cations més de la capa YZ immediatament inferior.

El lligand *bpea* és una molècula flexible que pot actuar tant de manera meridional¹³ com facial¹⁴ en la coordinació a un metall de transició. L' Esquema VI-2 mostra els tres diastereoisòmers que es podrien potencialment obtenir amb els lligands *bpea*, *bpy* i *aquo* coordinant en un entorn octaèdric a un centre metàl·lic.



Esquema VI-2. Possibles diastereoisòmers.

L'anàlisi per difracció de Raigs X pel complex **3** mostra que en estat sòlid el lligand *bpea* es troba coordinat de manera facial (veure Figura VI-1), amb el lligand *aquo* en posició *trans* respecte l'àtom de Nitrogen alifàtic del *bpea*. (isòmer C, *trans-fac*, a l'Esquema VI-2). Tal i com es detalla més endavant, l'espectre RMN del complex **3** confirma que la coordinació de tipus facial es manté en solució, ja que una disposició meridional del lligand *bpea*, com en el cas A (*mer*), provocaria que els dos anells piridílics del lligand *bpy* deixessin de ser magnèticament equivalents. Per altra banda, a partir de l'espectre RMN es pot concloure també que no té lloc la formació de l'isòmer B (*cis-fac*) ja que, en aquest cas, tots els anells piridílics (tant del lligand *bpea* com del *bpy*) serien no equivalents.

Així, l'anàlisi per difracció de Raigs X i els experiment de RMN en solució són consistents amb la presència d'únicament l'isòmer *trans-fac*, tant en estat sòlid com en solució.

Propietats espectroscòpiques (RMN i UV-vis). Els espectres ¹H-RMN dels complexos descrits en aquest capítol es van enregistrar en acetona-d₆, D₂O i/o

MeOD-d₄, i els corresponents senyals han estat assignats a la secció experimental. La Figura VI-2 mostra l'espectre ¹H-RMN del complex **3**. Les ressonàncies es poden assignar tenint en compte el valor de les integrals i la simetria de la molècula. S'observa un desdoblament dels senyals corresponents als protons enllaçats als àtoms C11 i C11' (benzíllics respecte els anells piridílics del lligand *bpea*) si es comparen amb el singlet que presenten a l'espectre RMN del lligand sense coordinar. Aquest comportament es deu al fet que, un cop enllaçat el lligand al centre metàl·lic, els dos protons que es troben en una mateixa posició benzíllica passen a ser magnèticament diferents per les restriccions que imposa la coordinació, impedit la lliure rotació al voltant dels enllaços C11-N i fixant els dos protons de cada grup metilè en posicions en les que no es poden intercanviar entre sí per cap operació de simetria. D'aquesta manera, s'observa un acoblament geminal entre H11A i H11B, en forma de doble doblet.

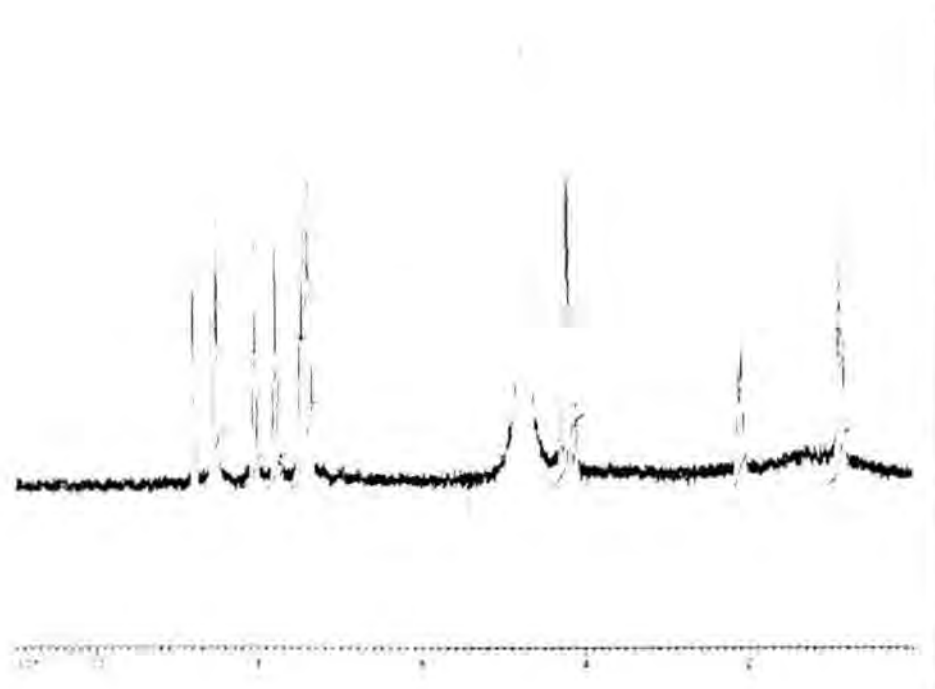


Figura VI-2. Espectre ¹H-RMN 1D pel complex **3**.

Les característiques espectrals UV-vis tant pels lligands *bpea* i *bpy* com pels complexos **2**, **3**, **5** i **6** descrits en aquest capítol es sumarien a la Taula VI-4.

Taula VI-4. Dades espectrals UV-vis pels lligands bpea i bpy, i pels complexos 2, 3, 5 i 6.

Compost	Dissolvent	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	assignació
bpea	0.1 M HCl (H ₂ O)	207	7452	$\pi-\pi^*$
		258	10274	$\pi-\pi^*$
bpy	0.1 M HCl (H ₂ O)	204		$\pi-\pi^*$
		242		$\pi-\pi^*$
		301		$\pi-\pi^*$
[Ru(bpea)(H ₂ O) ₃] ²⁺	0.1 M CF ₃ CO ₂ D (H ₂ O)	227		$\pi-\pi^*$
		246		$\pi-\pi^*$
		374		d $\pi-\pi^*$
[Ru(bpea) ₂](PF ₆) ₂	CH ₃ CN	214	15641	$\pi-\pi^*$
		250	18057	$\pi-\pi^*$
		380	14472	d $\pi-\pi^*$
		566	167	d-d
[Ru(bpea)(bpy)(H ₂ O)] (PF ₆) ₂	pH=5.82 (H ₂ O)	195		$\pi-\pi^*$
		(213 sh)		
		246		$\pi-\pi^*$
		292		$\pi-\pi^*$
		360	12257	d $\pi-\pi^*$ (bpea)
468	96048	d $\pi-\pi^*$ (bpy)		
[Ru(bpea)(bpy)(OH)] (PF ₆)	pH=12.94 (H ₂ O)	213		$\pi-\pi^*$
		(195 sh)		
		246		$\pi-\pi^*$
		297		$\pi-\pi^*$
		384	12786	d $\pi-\pi^*$ (bpea)
514	5428	d $\pi-\pi^*$ (bpy)		
[Ru(Cl)(bpea)(bpy)] (BF ₄)	CH ₃ CN	204	31301	$\pi-\pi^*$
		248	17219	$\pi-\pi^*$
		296	29617	$\pi-\pi^*$
		380	13108	d $\pi-\pi^*$ (bpea)
		504	5915	d $\pi-\pi^*$ (bpy)

Pels lligands, únicament s'observen bandes de tipus $\pi-\pi^*$ entre 207 i 301 nm.

Els complexos també presenten aquestes bandes $\pi-\pi^*$ associades als lligands

a energies relativament similars, i una banda intensa i ampla associada a una transició $d\pi-\pi^*$ a 374 i 380 nm respectivament, deguda a una sèrie de transicions TCML i els seus components vibrònics. Els aquo, hidroxó i cloro complexos $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{X})]^{n+}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 2$; $\text{X} = \text{OH}$ o Cl , $n = 1$) mostren tres bandes de tipus $\pi-\pi^*$, associades als lligands, per sota de 300 nm. Per sobre de 300 nm., l'aquocomplex **3** presenta dues bandes a 360 i 469 nm, que es s'assignen molt probablement a transicions $d\pi-\pi^*$ cap als lligands *bpea* i *bpy* respectivament, per comparació amb les dades enregistrades i les reportades a la literatura.^{14d,15} Per l'hidroxocomplex **6**, les dues bandes TCML es desplacen cap a longituds d'ona majors, a causa de la desestabilització relativa dels nivells $d\pi(\text{Ru})$, provocada pel lligand hidroxó respecte el lligand aqua.¹⁶ Un desplaçament de les bandes similar s'observa també pel clorocomplex **2**.

La Figura VI-3A presenta els espectres UV-vis del complex **3** a $\text{pH} = 5.82$ i del complex **6** a $\text{pH} = 12.94$.

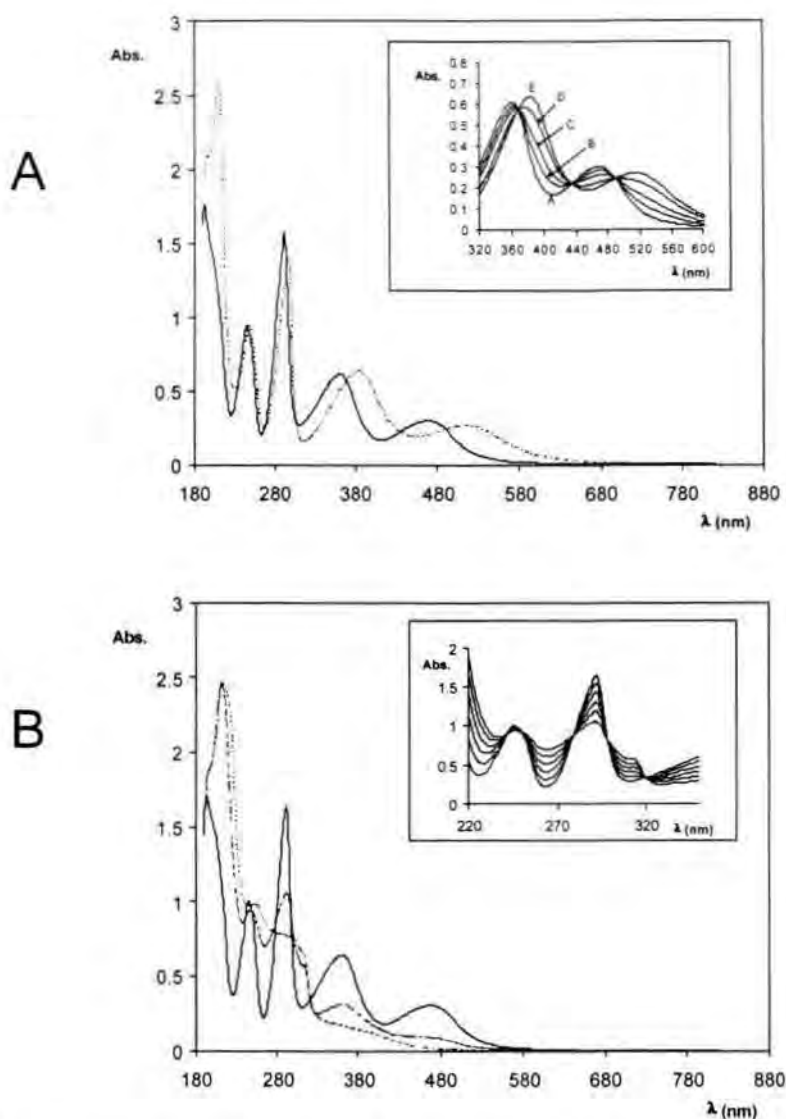
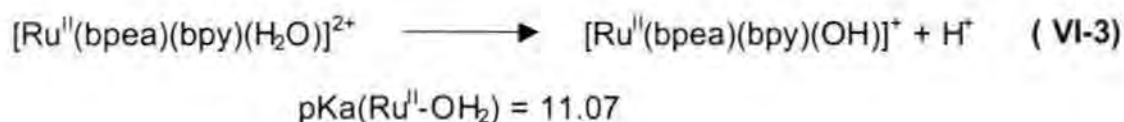


Figura VI-3. (A) Espectre d'absorció UV-vis a pH = 5.82 de **3** (—) i del compost $[Ru(bpea)(bpy)(OH)]^+$ (·····), generat químicament, a pH = 12.94. El requadre interior mostra la valoració àcid-base duta a terme per addició seqüencial de 50 μL de NaOH 0.1 M a la solució original ($[3] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$). **A**, pH = 5.82; **B**, pH = 10.66; **C**, pH = 11.10; **D**, pH = 11.71; **E**, pH = 12.94. (B) Espectre d'absorció UV-vis de **3** (—), de $[Ru^{III}(bpea)(bpy)(H_2O)]^{3+}$ (·····) i de $[Ru^{IV}(bpea)(bpy)(O)]^{2+}$ (---) generats químicament a partir de l'addició de quantitats estequiomètriques de Ce(IV). La figura interior detalla la valoració redox espectrofotomètrica realitzada a partir de l'addició seqüencial de 100 μL de Ce(IV) 50 mM a la solució original ($[3] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$) fins la formació de l'espècie $[Ru^{III}(bpea)(bpy)(H_2O)]^{3+}$.

La valoració àcid-base espectrofotomètrica del compost **3** genera vuit punts isosbèstics (492, 434, 368, 304, 294, 268, 248 i 236 nm), i un valor calculat del pK_a de 11.07. La gràfica interior mostra la valoració espectrofotomètrica en la regió 320-600 nm.



La Figura VI-3B presenta l'espectre UV-vis del complex **3** a $\text{pH} = 1$, i de les espècies $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ i $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$ generades *in situ* utilitzant Ce(IV) com a oxidant. Sota aquestes condicions, L'oxidació de Ru(II) a Ru(III) exhibeix cinc punts isosbèstics (320, 298, 278, 252 i 242 nm), que es detallen al requadre interior de la figura. L'oxocomplex $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$ no mostra absorció en el rang 300-800 nm, tal com s'ha descrit també per altres complexos $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ d'estructura similar.^{16,17}

La Figura VI-4 mostra els espectres UV-vis pel complex $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{p-Tos})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ abans de l'inici de la reacció, i del trisaquo complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, generat en solució de CF_3COOD 0.1 M.

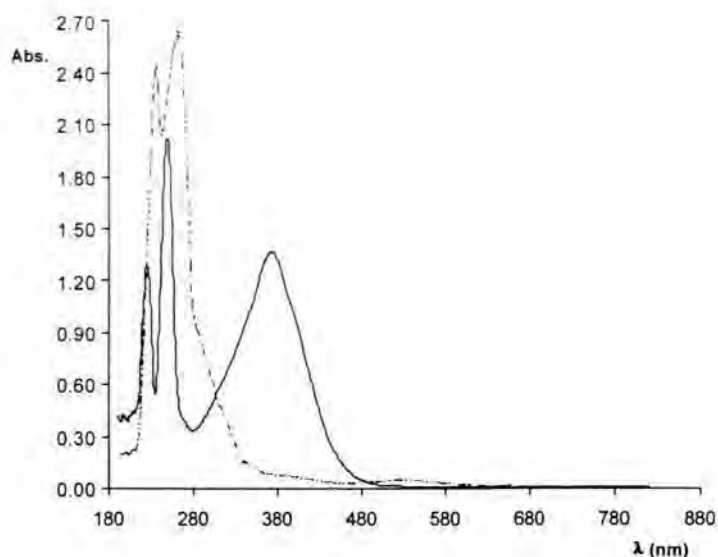


Figura VI-4. Espectres UV-vis de $[Ru(H_2O)_6](p\text{-Tos})_2 \cdot 1.5H_2O$, **6**, (—) i de la mescla de reacció corresponent a la síntesi de $[Ru(bpea)(H_2O)_3]^{2+}$, **5**, en medi CF_3COOD 0.1 M.

La síntesi del complex **5** té lloc partir de l'addició seqüencial de petites quantitats de lligand *bpea* fins assolir la proporció estequiomètrica 1:1. L'espectre que es mostra a la Figura VI-4 amb línia contínua correspon a la mescla de reacció final, de color groc, i s'observa una banda addicional a 374 nm. corresponent a una transició de tipus $d\pi-\pi^*$.

Química redox i propietats catalítiques. La Figura VI-5 presenta les propietats redox del complex **3**, estudiades a partir d'experiments de voltametria cíclica en funció del pH.

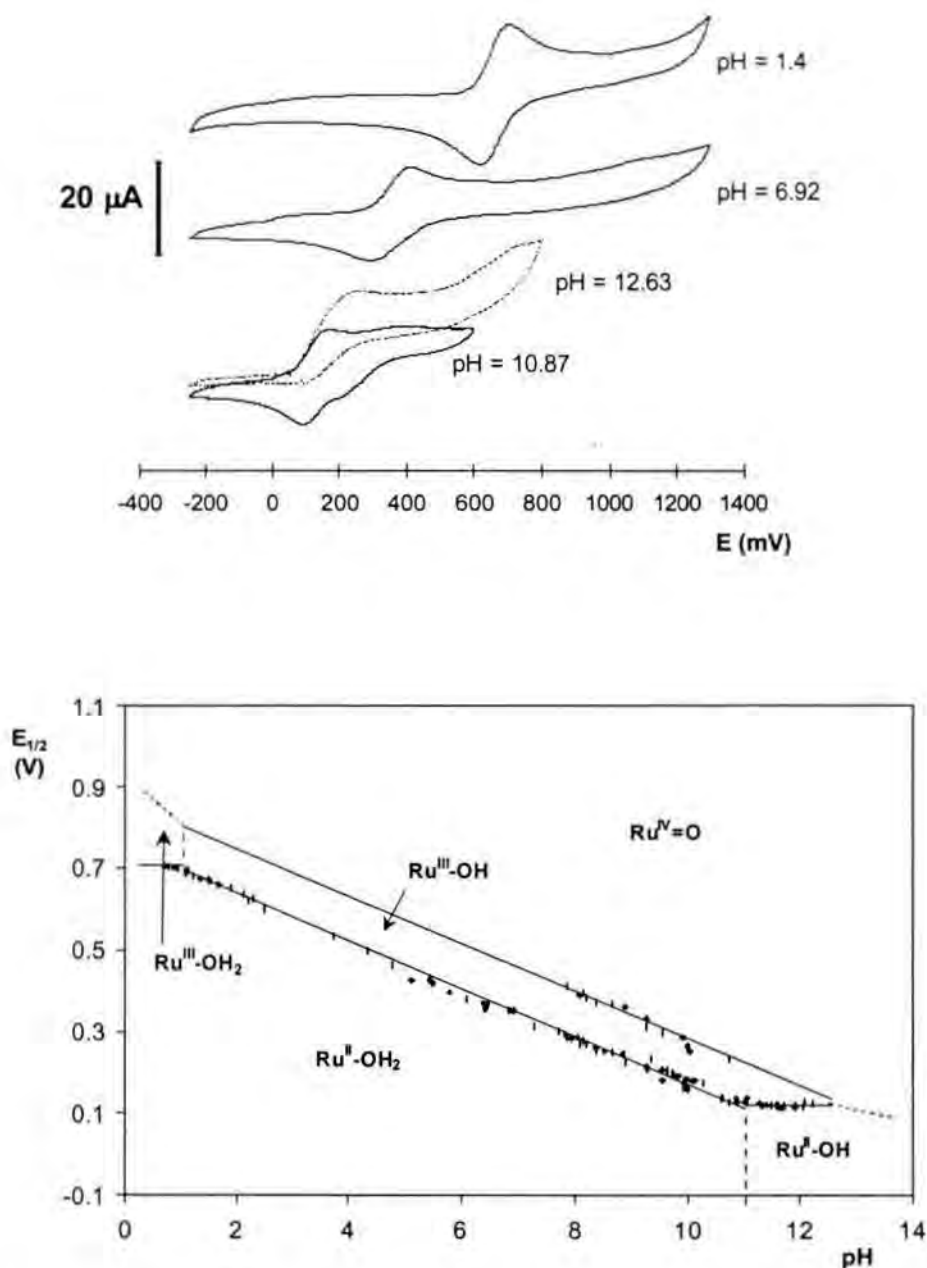


Figura VI-5. (A) Voltametries cícliques del complex **3** en aigua a pH = 1.4 , 6.92, 10.87 i 12.59, en un medi de força iònica 0.1 M, mesurades respecte SSCE a 100 mV/s. (B) $E_{1/2}$ respecte el pH, o diagrama de Pourbaix, per **3**. Les regions E-pH d'estabilitat pels diferents estats d'oxidació i les corresponents espècies protonades dominants s'indiquen utilitzant abreujaments com, per exemple, $Ru^{II}OH^2$ per $[Ru(bpea)(bpy)(H_2O)]^{2+}$. Els valors de pK_a es marquen amb les línies verticals entre les diferents regions E-pH.

A la Figura VI-5A es mostren les voltametries cícliques del complex **3** a pH = 1.4, 6.92, 10.87 i 12.59, realitzades a 100 mV/s en un medi $\mu = 0.1$ M. La dependència dels potencials redox respecte el pH pel complex **3** es deu a la presència del lligand *aquo*, que es desprotona en medi bàsic (pK_a ($Ru^{II}-OH_2$) = 11.07) per donar lloc a la corresponent espècie hidroxò, $Ru^{II}-OH$. A pH = 1.4, en solució diluïda d'àcid clorhídric, únicament s'observa una ona, químicament i electroquímicament reversible, a $E_{1/2} = 0.655$, i que s'associa a la parella $Ru(III)/Ru(II)$ ($E_{p,a} = 0.694$ V, $E_{p,c} = 0.616$ V, $dE = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.078$ V).



A pH bàsic, concretament de 10.87, s'arriben a observar dues ones redox químicament reversibles, a potencials $E_{1/2} = 0.13$ V i $E_{1/2} = 0.297$ V. La primera ona és també electroquímicament reversible i s'assigna a la parella $Ru(III)/Ru(II)$ ($E_{p,a} = 0.166$ V, $E_{p,c} = 0.094$ V, $dE = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.072$ V. La segona ona, d'intensitat menor, s'associa a la parella $Ru(IV)/Ru(III)$ ($E_{p,a} = 0.382$ V, $E_{p,c} = 0.212$ V, $dE = 0.17$ V).



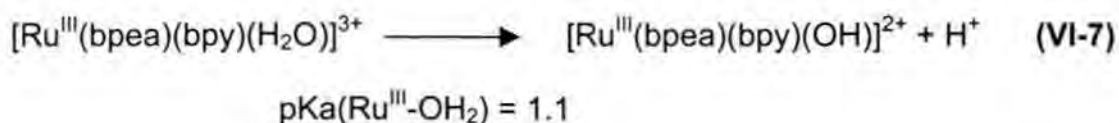
La baixa intensitat d'aquesta ona respecte la corresponent $Ru(III)/Ru(II)$ és un fet observat habitualment, i es deu possiblement a problemes cinètics en la reacció de transferència electrònica heterogènia des de la solució a la superfície de l'elèctrode que, en el cas de la parella (IV)/(III), implica, a més de la pèrdua d'un protó, la formació del doble enllaç $Ru=O$. A pH més baixos, aquesta segona oxidació de $Ru(III)$ a $Ru(IV)$ no s'observa, probablement per la mateixa raó.

Finalment, a pH = 12.63 s'observa una única ona d'anada aproximadament a $E_{p,a} = 0.242$ V, amb intensitat doble respecte les ones descrites prèviament. Si la velocitat d'escombrat s'augmenta fins 0.3 V/s l'ona passa a ser quasi-reversible, observant-se una ona catòdica de menor intensitat a la corresponent

anòdica. Aquesta ona es pot associar a una transició a dos electrons, corresponent a la parella Ru(IV)/Ru(II).



S'ha elaborat un diagrama de dependència del potencial d'ona mig, $E_{1/2}$, respecte el pH (diagrama de Pourbaix), que es presenta a la Figura VI-5B. Els potencials redox per les dues parelles es van calcular a partir d'experiments de voltametria cíclica de manera similar a les descrites prèviament, i que es mostren a la Figura VI-5A. El diagrama de Pourbaix ofereix una completa visió termodinàmica de les diferents espècies derivades del complex Ru-OH₂ **3**, com a funció de la pèrdua o guany de protons i/o electrons. En el diagrama es marquen les zones d'estabilitat $E_{1/2}/\text{pH}$ per les diferents espècies relacionades. El pK_a per les espècies Ru^{III}-OH₂ i Ru^{II}-OH₂ es poden calcular a partir dels canvis de pendent en la línia corresponent a la parella Ru(III)/Ru(II):



Per l'espècie Ru^{II}-OH₂, el pK_a obtingut electroquímicament (Figura VI-5B) coincideix amb el calculat a partir de la valoració àcid-base espectrofotomètrica, que és de 11.07. És interessant remarcar que per sobre de pH = 12.5 existeix un únic procés electroquímic, que involucra la transferència simultània de 2 e⁻ (equació (VI-6)). Aquesta transferència a 2 electrons es deu al comportament Nernstià de les dues parelles redox, combinat amb els valors relatius del pK_a de l'espècie Ru^{II}-OH₂ i de la diferència entre els valors $E_{1/2}$ de les parelles IV/III i III/II. A la zona entre pH = 7 i pH = 11.07, i com que les dues transicions involucren la pèrdua d'un protó i un electró, els dos valors d' $E_{1/2}$ decreixen en 0.059 V per unitat de pH a mesura que el pH augmenta. Per sobre de pH = 11.07, el potencial de la parella Ru(IV)/Ru(III) continua disminuint al mateix ritme, mentre que $E_{1/2}$ per la transició Ru(III/II) manté un valor constant, ja que no hi ha protons involucrats en el procés. Com a conseqüència, per sobre de pH = 12.5 el potencial redox IV/III esdevé menor que el III/II, l'espècie Ru^{III}-OH

no hi ha protons involucrats en el procés. Com a conseqüència, per sobre de $\text{pH} = 12.5$ el potencial redox IV/III esdevé menor que el III/II, l'espècie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ passa a ser inestable respecte la desproporció en Ru(II) i Ru(IV), i s'observa la mencionada ona a dos electrons.

A la Taula VI-5 es recopilen dades de pK_a i $E_{1/2}$ per complexos Ru-aquo polipiridílics similars al complex **3**.

Taula VI-5. Dades de pK_a i potencials electroquímics a $\text{pH} = 7$ per complexos Ru-aquo relacionats, en solucions fosfat amb $\mu = 0.1 \text{ M}$.

Complex ^a	$E_{1/2}$ (V)			$\Delta E_{1/2}$ ^b	$\text{pK}_{a,\text{II}}$ ^c	$\text{pK}_{a,\text{III}}$ ^c	Ref.
	IV/III	III/II	IV/II				
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{acac})(\text{OH}_2)]^{2+}$	0.56	0.19	0.38	370	11.2	5.2	25
$[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+,\text{d}}$	0.46	0.34	0.40	120	11.1	1.2	d
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{tmen})(\text{OH}_2)]^{2+}$	0.59	0.36	0.48	230	10.8	0.9	25
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$	0.53	0.42	0.48	110	10.8	0.9	25
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$	0.62	0.49	0.56	130	9.7	1.7	25
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)]^{2+}$	0.76	0.50	0.63	260			
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{dppene})(\text{OH}_2)]^{2+}$	1.53	1.17	1.35	360			

^a Abreujaments dels lligands: *acac* = acetilacetona; *tmen* = N,N,N,N-tetrametiletildiamina; *dppene* = *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etilè.

^b $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{IV/III}) - E_{1/2}(\text{III/II})$, en mV.

^c $\text{pK}_{a,\text{II}}$ i $\text{pK}_{a,\text{III}}$ representen els pK_a de les espècies $\text{Ru}^{\text{II}}\text{OH}_2$ i $\text{Ru}^{\text{III}}\text{OH}_2$ respectivament.

^d present treball.

Com es mostra a la Taula VI-5, el potencial redox per les parelles Ru(IV)/Ru(III) i Ru(III)/Ru(II) pot variar en gairebé fins 1 V, depenent de la resta de lligands enllaçats a l'àtom metàl·lic. Si es pren el complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ com a referència, es pot veure que la substitució del lligand *bpy* per un altre lligand amb més capacitat σ -donadora, com és el *acac*⁻ (ligand aniónic acetilacetona), el valor del potencial redox III/II es veu fortament influït, disminuint fins a 300 mV, mentre que el potencial IV/III es veu afectat en menor mesura (disminueix

únicament en 60 mV). Aquest fenomen s'atribueix al fet que els lligands σ -donadors produeixen una estabilització de l'estat d'oxidació Ru(III)⁷ i també de Ru(IV), perquè d'altra forma el potencial redox IV/III seria molt major. Per altra banda, l'efecte oposat té lloc si els lligands són bons π -acceptors: el lligand *dppene* augmenta el potencial IV/III en 910 mV i el III/II en 680 mV. Aquest darrer fenomen s'atribueix a l'estabilització de l'estat d'oxidació Ru(II) (i una desestabilització de Ru(IV)) per enllaç $d\pi-\pi^*$ de retrodonació amb lligands que posseeixen nivells acceptors de baixa energia.⁷ La substitució del lligand *trpy* per *bpea* implica aquests dos fenòmens, i l'efecte global observat és un balanç dels efectes que produeixen. El lligand *bpea* és millor σ -donador que el lligand *trpy* i, per tant, estabilitzaria les espècies Ru(III) i Ru(IV). El fet que $E_{1/2}(\text{IV/III})-E_{1/2}(\text{III/II})$ decreixi en lloc d'augmentar, tal i com passava en el cas del lligand *acac*⁻, posa de manifest que en aquest cas existeix també un efecte π significatiu. Així, el canvi de *trpy* per *bpea* produeix una disminució notable de la retrodonació π , que es manifesta en la desestabilització de Ru(II) i l'estabilització de Ru(IV). El balanç final dels efectes σ i π dóna lloc a un valor de ΔE de 120 mV, 10 mV menor que el corresponent a $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$.

Pel que fa a la síntesi del trisaqua complex **5**, $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, la reacció ha estat seguida per experiments de voltametria cíclica. Al final de la reacció s'observen tres ones. Una d'elles, a $E_{1/2} = 0.93$ V respecte SSCE, correspon a la parella Ru(III)/Ru(II) del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2]^{2+}$, format com a subproducte de la reacció. L'ona a $E_{1/2} = 0.44$ V s'associa a la transició (III)/(II) de l'espècie **5**, mentre que una altra ona reversible, de menor intensitat, localitzada a $E_{1/2} = 0.27$ correspon probablement a algun tipus de complex intermedi, amb únicament dos dels tres àtoms de Nitrogen del lligand coordinats al centre de Ruteni, i que s'arriba a detectar en solució a causa de l'elevada acidesa del medi, que provoca que el lligand es trobi protonat. Aquest fet es confirma per addició d'un excés de lligand *bpea* al medi de reacció, que porta cap a la desaparició de les ones a 0.44 i 0.27 V i dóna lloc exclusivament al producte $[\text{Ru}(\text{bpea})_2]^{2+}$. El seguiment d'aquest procés es mostra a la Figura VI-6.

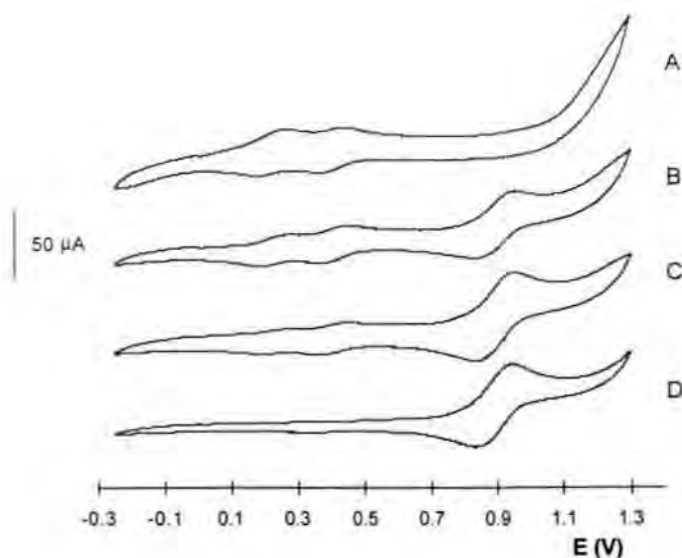


Figura VI-6. Seguiment de la síntesi del complex **5** per voltametria cíclica amb excés de lligand bpea. (A) 10'; (B) 45'; (C) 75'; (D) 110'.

L'addició d'un equivalent de lligand *bpy* a la mescla de reacció en la síntesi del complex **5** porta cap a la formació, en bon rendiment, del monoaquocomplex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, tal i com s'ha determinat per experiments de voltametria cíclica i RMN.

Estudi de propietats catalítiques. S'han examinat les propietats oxidatives de $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$ utilitzant alcohol benzílic com a substrat. S'ha trobat que el sistema 1.0 mM catalitzador/100 mM substrat/200 mM Ce(IV)/ H_2O :acetona (1:1) va produir 35 mM de benzaldehid, com a únic producte detectat, en dues hores de temps de reacció. Un experiment realitzat sense catalitzador sota condicions experimentals similars va generar 5 mM de benzaldehid. Aquest fet implica que el sistema produeix com a mínim 30 cicles catalítics. L'oxidació del substrat es va dur a terme també de manera electroquímica, i els resultats obtinguts es descriuen a la secció de material suplementari (Figura SVI-3). En aquest cas, sota un potencial aplicat de 0.9 V i en solució tampó de fosfats, el sistema produeix novament benzaldehid de manera selectiva, arribant a 36 cicles catalítics després de 10 hores de reacció (un cop la intensitat de corrent va arribar a valors residuals). Un experiment patró realitzat sense el complex de Ruteni va generar només traces de benzaldehid.

VI.6. Referències.

¹ (a) R. A. Binstead, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3287; (b) B. A. Moyer, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 436; (c) C. Ho, C. M. Che, T. C. Lau, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1901.

² (2) (a) T. C. Lau, C. M. Che, W. O. Lee, C. K. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1406; (b) C. M. Che, V. W. W. Yam, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2284.

³ (a) J. C. Dobson, W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1513; (b) A. S. Goldstein, R. H. Beer, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2424; (c) L. K. Stultz, R. A. Binstead, M. S. Reynolds, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2520; (d) W. C. Cheng, W. Y. Yu, K. K. Cheung, S. M. Peng, C. K. Poon, C. M. Che, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *242*, 105; (e) C. Ho, C. M. Che, T. C. Lau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 967.

⁴ (a) M. S. Thompson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4106; (b) L. E. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 746; (c) M. E. Marmion, K. J. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1742; (d) R. A. Binstead, M. E. MacGuire, A. Dovletoglou, W. K. Seok, L. E. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 173; (e) C. M. Che, C. Ho, T. C. Lau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1259.

⁵ B. A. Moyer, B. K. Sipe, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1475.

⁶ (a) L. Roecker, J. C. Dobson, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 779; (b) J. H. Acquaye, J. G. Muller, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 160; (c) X. Hua, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 992; (d) L. F. Szczepura, S. M. Maricich, R. F. See, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4198; (e) X. Hua, M. Shang, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3735.

- ⁷ A. Dovletoglou, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4120.
- ⁸ C. A. Bessel, J. A. Margarucci, J. H. Acquaye, R. S. Rubino, J. Crandall, A. J. Jircitano, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5779.
- ⁹ S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6398.
- ¹⁰ (a) P. Bernhard, H. Lehmann, A. Ludi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1216; (b) P. Bernhard, H. B. Burgi, J. Hauser, H. Lehmann, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3936; (c) P. Bernhard, M. Biner, A. Ludi, *Polyhedron*, **1989**, 8, 1095.
- ¹¹ (a) Cascarano et al., "SIR-97", *Acta Crystallogr.*, **1996**, A52, C79; (b) G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1999**.
- ¹² (a) A. Llobet, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3760; (b) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gerstern, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3785.
- ¹³ S. Pal, M. M. Olmstead, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4708.
- ¹⁴ (a) B. K. Das, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2078; (b) B. K. Das, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4978; (c) C. Sudha, S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 270; (d) I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, M. N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, en premsa.
- ¹⁵ (a) R. S. Drago, a: "*Physical Methods in Chemistry*". W. B. Saunders Company Eds., **1977**, Philadelphia, London, Toronto; (b) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1193; (c) K. Barqawi, A. Llobet, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7751.

¹⁶ K. J. Takeuchi, M. S. Thompson, D. W. Pipes, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1845.

¹⁷ (a) J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3283; (b) A. Llobet, P. Doppelt, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 514 (c) W. C. Cheng, W. Y. Yu, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1994**, 57.

VI.7. Material suplementari.

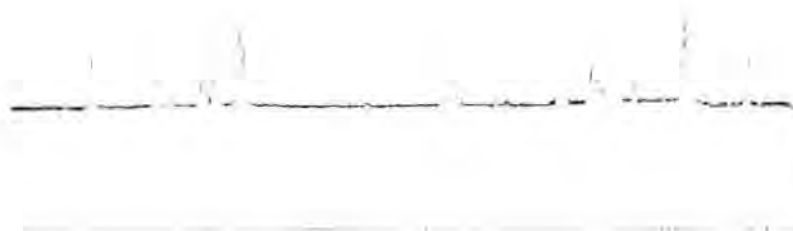


Figura SVI-1. Espectre ^1H -RMN del complex **2**, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{bpea})(\text{bpy})]\text{BF}_4$, en acetona- d_6 a temperatura ambient.

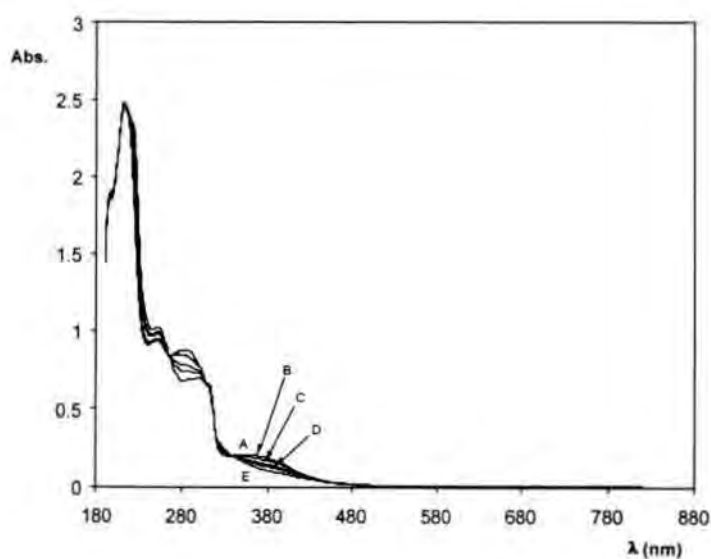


Figura SVI-2. Valoració redox espectrofotomètrica realitzada per addició seqüencial de $160\ \mu\text{L}$ de $\text{Ce}(\text{IV})\ 50\ \text{mM}$ a una solució de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ per formar $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$. A, $40\ \mu\text{L}$; B, $60\ \mu\text{L}$; C, $100\ \mu\text{L}$; D, $120\ \mu\text{L}$; E, $160\ \mu\text{L}$.

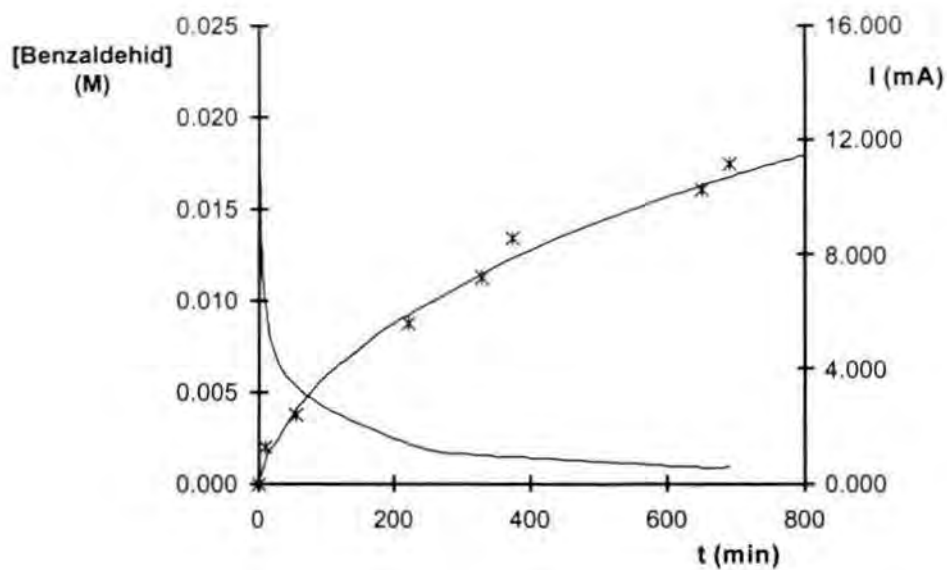


Figura SVI-3. Formació de benzaldehid i flux de corrent anòdic en funció del temps pel sistema: catalitzador 0.5 mM/substrat 50 mM/ tampó fosfat pH 6.8, a temperatura ambient i sota un potencial aplicat de $E_{app} = 0.9$ V.

Conclusions.

1. S'ha aconseguit sintetitzar el complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, per reacció directa del lligand *dpt* i CuCl_2 . S'ha confirmat que el compost té la mateixa estructura dinuclear que el producte obtingut a partir de la hidròlisi del complex macrocíclic $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2((\text{H}_2)_4\text{Mc})]\text{Cl}_2$ mitjançant un espectre de Raigs X en pols microcristal·lina. El tipus d'estructura d'aquest compost dinuclear és diferent a la resta dels compostos dinuclears tipus bis- $\mu\text{-Cl}$ existents.
2. La reacció de canvi de contraió porta cap a la formació d'un nou complex dinuclear en el cas de l'ió BPh_4^- (complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2](\text{Cl})(\text{BPh}_4)$), conservant-se un dels contraions Cl^- del complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$.
3. Les mesures de χ_{MT} en funció de la temperatura pels compostos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2](\text{Cl})(\text{BPh}_4)$ corresponen a un acoblament de tipus ferromagnètic, i s'ajusten correctament a l'equació de Bleaney-Bowers per un compost dinuclear de Cu(II) , considerant interaccions antiferromagnètiques febles a baixa temperatura. En el cas del compost $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, aquestes interaccions antiferromagnètiques es justifiquen, en part, per la proximitat de les entitats dimèriques a la xarxa cristal·lina, que permet interaccions per pont d'hidrogen a través dels clorurs iònics.
4. Els espectres RSE confirmen l'acoblament de tipus ferromagnètic en el cas dels compostos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2](\text{Cl})(\text{BPh}_4)$, per augment de la intensitat del senyal a mesura que es baixa la temperatura. En el cas del compost $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$, existeix algun tipus de canvi estructural en solució, que produeix una inversió dels senyals respecte a l'espectre en sòlid.

5. A partir dels càlculs d'orbitals moleculars es pot concloure que, en un entorn de coordinació tipus piràmide de base quadrada al voltant de cada coure, el lligand en posició apical no té contribució a l'orbital magnètic centrat sobre aquest coure. Aquest fet determina el solapament que es dona a la zona dels lligands pont en un compost dinuclear, en funció de l'orientació relativa de la primera esfera de coordinació de cada metall.
6. Un examen acurat de la geometria dels complexos tipus $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ descrits fins el moment invalida la correlació magnetoestructural descrita per Hatfield i col·laboradors, ja que alguns dels compostos bàsics per la classificació es descriuen d'una manera millor segons un altre tipus de geometria.
7. El comportament del complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpt})_2]\text{Cl}_2$ és diferent al que presenten la resta d'espècies dinuclears bis- $\mu\text{-Cl}$ existents (on els dos lligands pont participen en igual grau a l'intercanvi entre els dos metalls), fet que fa que aquest compost no segueixi cap de les correlacions magnetoestructurals establertes fins ara.
8. S'han descrit dues diferents rutes per a la síntesi del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2](\text{PF}_6)_2$ i el seu anàleg $[\text{Ru}(\text{bpea-pyr})_2](\text{PF}_6)_2$. Ambdós complexos es presenten únicament en la seva forma *cis-fac*- $[\text{Ru}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$, tal i com es dedueix a partir d'experiments RMN 1D i 2D, i es confirma per estructura de Raigs X en el cas del complex $[\text{Ru}(\text{bpea})_2](\text{PF}_6)_2$.
9. El complex $[\text{Ru}(\text{bpea-pyr})_2](\text{PF}_6)_2$ polimeritza anòdicament tant a potencial fixe com per voltametria cíclica, donant lloc a un polímer estable químicament i electroquímicament després de diversos cicles realitzats en solució neta d'electrolit, malgrat contenir únicament dos grups pirrol.

10. S'ha aconseguit la síntesi del trisaquocomplex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ en solució, a partir de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{p-Tos})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, i s'ha caracteritzat per voltametria cíclica, espectroscòpia UV-vis i RMN. El compost és inestable respecte l'oxidació, amb la possible formació de compostos dimèrics.
11. S'ha sintetitzat una família de complexos contenint el lligand *bpea* i *bpy*, de fórmula general $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{X})]^{n+}$ i s'ha estudiat el seu comportament electroquímic. En el cas de l'aquocomplex, $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, existeix una dependència del potencial d'ona mig, $E_{1/2}$, respecte el pH, per les parelles IV/III i III/II, arribant a una transició IV/II a dos electrons a pH molt bàsics.
12. El complex $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, un cop oxidat al corresponent oxocomplex, és capaç de catalitzar l'oxidació d'alcohol benzílic a benzaldehid tant de manera química com electroquímica, de manera selectiva i amb un número moderat de cicles catalítics.

Taula de Continguts

ABREVIATURES.....	3
I. INTRODUCCIÓ AL COMPORTAMENT MAGNÈTIC DELS COMPLEXOS POLINUCLEARS DE COURE (II).....	5
I.1. EL FENOMEN D'INTERACCIÓ MAGNÈTICA. COMPOSTOS DINUCLEARS DE CU(II).	5
I.2. PROPIETATS MAGNÈTIQUES EN COMPOSTOS DINUCLEARS DE COURE (II). DETERMINACIÓ DE LA CONSTANT D'ACOBLEMENT.	7
I.2.1. <i>Superintercanvi entre centres paramagnètics.</i>	7
I.2.2. <i>Mesures de susceptibilitat magnètica. Càlcul de la constant d'acoblement magnètic, J.</i>	9
I.2.3. <i>Mesures de magnetització.</i>	16
I.2.4. <i>Espectroscopia de Ressonància de Spin Electrònic (RSE).</i>	17
I.3. ESTUDI D'ORBITALS MOLECULARS. CORRELACIONS MAGNETOESTRUCTURALS EN COMPOSTOS DINUCLEARS DE CU(II).....	22
I.3.1. <i>Models orbitalaris. Contribucions a la constant d'acoblement magnètic, J.</i>	22
I.3.2. <i>Model de Hoffmann</i>	24
I.3.3. <i>Model de Kahn</i>	28
I.3.4. <i>Correlacions empíriques per compostos dinuclears amb ponts monoatòmics.</i>	29
I.4. REFERÈNCIES,	41
OBJECTIUS.....	49
II. SÍNTESI, ESTRUCTURA I PROPIETATS MAGNÈTIQUES D'UN NOU COMPOST DINUCLEAR BIS-μ-CL, [CU₂(μ-CL)₂(DPT)₂]CL₂, AMB ESTRUCTURA INUSUAL I ACOBLEMENT FERROMAGNÈTIC.....	55
II.1. INTRODUCCIÓ GRÀFICA DE CONTINGUTS.....	55
II.2. SUMARI	56
II.3. INTRODUCCIÓ.....	56
II.4. SECCIÓ EXPERIMENTAL.	57
II.5. RESULTATS I DISCUSSIÓ,	60
II.6. REFERÈNCIES,	81
II.7. MATERIAL SUPLEMENTARI.....	85

III. ANÀLISI TEÒRICA DE LA INFLUÈNCIA DE DISTORSIONS GEOMÈTRIQUES SOBRE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I ELECTRÒNIQUES DE DÍMERS TIPUS $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ 91

III.1.	SUMARI	91
III.2.	INTRODUCCIÓ.....	91
III.3.	SECCIÓ EXPERIMENTAL.....	92
III.4.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	94
III.4.1.	<i>Models ideals</i>	95
III.4.2.	<i>Distorsions respecte els models ideals</i>	97
III.4.3.	<i>Correlacions magneto-estructurals</i>	104
III.5.	REFERÈNCIES.....	111

IV. INTRODUCCIÓ A L'ELECTROQUÍMICA I REACTIVITAT DELS COMPLEXOS DE RUTENI. 119

IV.1.	ACTIVACIÓ DE DIOXIGEN EN PROCESSOS REDOX.....	120
IV.2.	OXO COMPLEXOS DE RUTENI.....	122
IV.2.1.	<i>Característiques generals dels oxocomplexos</i>	123
IV.2.2.	<i>Complexos $\text{Ru}=\text{O}$ com a oxidants</i>	125
IV.3.	REFERÈNCIES.....	139
OBJECTIUS.....	147

V. SÍNTESI, ESTRUCTURA I PROPIETATS REDOX D'UN NOU COMPLEX DE Ru(II) AMB EL LLIGAND TRIDENTAT *BPEA*, *CIS-FAC*- Ru(BPEA)_2^{2+} , I DEL SEU COMPOST HOMÒLEG ENLLAÇAT COVALENTMENT A UN FILM DE POLIPIRROL..... 153

V.1.	INTRODUCCIÓ GRÀFICA DE CONTINGUTS.....	153
V.2.	SUMARI.....	154
V.3.	INTRODUCCIÓ.....	154
V.4.	SECCIÓ EXPERIMENTAL.....	156
V.5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	162
V.6.	REFERÈNCIES.....	177
V.7.	MATERIAL SUPLEMENTARI.....	181

VI. SÍNTESI, ESTRUCTURA, COMPORTAMENT REDOX I PROPIETATS CATALÍTIQUES D'UNA FAMÍLIA DE COMPLEXOS DE RUTENI CONTENINT EL LLIGAND TRIDENTAT *BPEA*. 187

VI.1.	INTRODUCCIÓ GRÀFICA DE CONTINGUTS	187
VI.2.	SUMARI	187
VI.3.	INTRODUCCIÓ.....	188
VI.4.	SECCIÓ EXPERIMENTAL.....	190
VI.5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	193
VI.6.	REFERÈNCIES.....	213
VI.7.	MATERIAL SUPLEMENTARI.....	217
CONCLUSIONS.....		221