



Universitat de Girona

**PREPARACIÓ DE NOUS CATALITZADORS
BASATS EN COMPLEXOS DE Ru I Pd, I EL SEU
ANCORAMENT A POLÍMERS CONDUCTORS
PER A LA FABRICACIÓ DE MATERIALS
MULTIFUNCIONALS**

Ester MASLLORENS i LLINÀS

**ISBN: 84-689-8423-X
Dipòsit legal: GI-496-2006**



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

Tesi Doctoral

PREPARACIÓ DE NOUS CATALITZADORS BASATS EN
COMPLEXOS DE Ru I Pd, I EL SEU ANCORAMENT A
POLÍMERS CONDUCTORS PER A LA FABRICACIÓ DE
MATERIALS MULTIFUNCIONALS

Memòria presentada per

Ester Masllorens i Llinàs

Per optar al grau de

Doctora en Ciències Químiques

Girona, 2005



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

Els sotasignants **Antoni Llobet Dalmases**, **Anna Roglans Ribas** i **Montserrat Rodríguez Pizarro**, Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, Professora Titular del Departament de Química de la Universitat de Girona i Professora Agregada del Departament de Química de la Universitat de Girona, respectivament.

CERTIFIQUEN, que la memòria que porta per títol "*Preparació de Nous Catalitzadors Basats en Complexos de Ru i Pd, i el seu Ancorament a Polímers Conductors per a la Fabricació de Materials Multifuncionals*" recull el treball realitzat, sota la seva direcció, per l'**Ester Masllorens i Llinàs**, Llicenciada en Química, i que constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral per aspirar al grau de Doctor en Ciències, especialitat Química.

I perquè així consti, signen el present certificat el dia 1 de desembre de 2005.

Prof. Antoni Llobet Dalmases

Dra. Anna Roglans Ribas

Dra. Montserrat Rodríguez Pizarro

Darrera aquesta tesi doctoral hi ha molta gent que, directa o indirectament, han fet possible la seva realització. Des d'aquestes pàgines m'agradaria expressar-los el meu més sincer agraïment, tot i ser conscient de la limitació expressiva de les paraules escrites en un full.

Començaré per donar les gràcies als meus directors de tesi. A en Toni i a l'Anna els vull agrair sincerament que em donessin l'oportunitat de realitzar una tesi doctoral sota la seva direcció, i el seu esforç i dedicació constants. També el seu suport, els savis consells i sobretot la confiança que han dipositat en mi en tot moment. Vull dedicar unes línies especials a la Montse, la persona que m'ha seguit més en el dia a dia durant aquests quatre anys. Mil gràcies Montse pels ànims en moments de crisi, per la inacabable paciència, per les infinites idees i consells, i per la implicació en la meva recerca. No oblidó tampoc les vegades que m'has salvat, o més ben dit has salvat l'ordinador de morir a les meves mans.....!. Però més important que tot això són les bones estones que hem passat fora de les parets de la UdG, que espero continuïn.

Vull fer extensiu el meu agraïment al Dr. Marcial Moreno-Mañas i a la Dra. Roser Pleixats, de la Universitat Autònoma de Barcelona, per les moltes idees aportades durant la realització d'aquest treball.

La determinació dels productes obtinguts ha estat possible gràcies a diferents serveis d'anàlisi. No vull oblidar-me d'agrair la seva ajuda i eficiència als responsables dels mateixos: a la Dra. Lluïsa Matas, al Dr. Teodor Parella i a en Xevi Fontrodona pels espectres de RMN; a en Jordi Benet-Buchholz per la resolució de les estructures de raigs X i a l'Anna Costa pels AE i pels espectres d'ESI-MS, a més de per la seva ajuda sempre que l'he necessitada.

Sempre guardaré un bon record de la meva estada pre-doctoral a Grenoble. El meu limitat francès no va ser un inconvenient gràcies a l'ajuda i a la dedicació de la Dra. Marie-Nöelle Coulomb i del Dr. Alain Deronzier. Gràcies Marie per acceptar-me a casa teva al principi i per trobar-me un lloc on viure. També vull recordar-me dels companys i companyes de laboratori, ja que van fer més suportables, sobretot al principi, els tres mesos d'estada lluny dels meus.

Aquests anys al segon pis han estat uns dels millors de la meua vida i els responsables directes, les persones a qui segurament he d'agrair més, són els meus companys i ex-companys del grup d'inorgànica (en Raül, la Cristina, en Xavi S., l'Isabel, en Quim, l'Arnau, l'Anna C., en Xavi R., la Vero, en Jordi i la Laura) i d'orgànica (l'Anna P., la Judit, l'Anna T. i l'Ivan), amb qui he compartit el dia a dia al laboratori, llargues i molt enriquidores xerrades al despatx sobre qualsevol tema, i, perquè no dir-ho, moltes farres. Només dir-vos que ha estat un veritable plaer tenir-vos al costat i que us trobaré molt a faltar. Us desitjo el millor dels futurs i, feu-me un favor....., no us oblideu de mi!. Faig extensiu també el meu agraïment als altres professors del grup: a la Marisa, por tu gran humanidad, sinceridad y buen hacer; a la M^a Ángeles, por tu optimismo y alegría; i a en Miquel, per ser un pou de ciència i tenir sempre una resposta a qualsevol pregunta.

A la resta de companys del departament, amb qui he compartit cafès i sopars, gràcies per fer-me la feina més amena i per la vostra ajuda desinteressada sempre que m'ha fet falta. En especial, als companys de l'IQC, amb qui m'uneix una bona amistat, vull dir-los que espero que contribueixin a continuar amb la tònica de sopars, karaoke, partidets de voley..... que s'ha establert en els últims temps i que ajuda a suportar millor les "desgràcies" químiques. Seguireu comptant amb mi no??. Gràcies també a la resta de personal de la Universitat de Girona: laborants, conserges, informàtics,..... i als companys del grup de la UAB, en especial a en Roger i a la Mar, a qui vull agrair els favors i la paciència quan els he molestat.

Als amics de sempre i als que he conegut darrerament, gràcies per les bones estones que hem passat junts i per les que vindran.....espero. Sempre va bé desconnectar de la química i, en això, sou els millors.

Em resta agrair a les persones més importants de la meua vida, aquelles que han estat, estan i estaran sempre al meu costat, i sense les quals res no tindria sentit. El meu agraïment més sincer per la meua família. Als meus pares, que han estat al meu costat en els bons i els mals moments, i han procurat sempre el millor per mi, a les meves germanes, la Mònica, la Judit i l'Anna, i als meus avis. No vull oblidar-me dels meus cunyats, l'ànima de totes les festes, que ja són part de la família, ni tampoc d'en Dog i en Black que, amb la il·lusió que mostren al veure'm arribar a casa, fan petit qualsevol problema.

I per a tu Fel, que saps més bé que ningú el que m'ha costat arribar fins aquí, no sóc capaç de trobar paraules per agrair-te tot el que has fet per mi, en tots els aspectes, i sé que no les trobaré. El mal és que per omplir aquest full només dispenso de paraules, així que ho intentaré: vull dir-te simplement gràcies per haver estat i estar al meu costat sempre que et necessito. Et dec molt i tu ho saps.

De cor, gràcies a tots.

*El secret de la felicitat no és fer sempre el que es vol,
sinó voler sempre el que es fa*

Tolstoi

*Val més actuar exposant-se a arrepentir-se'n,
que arrepentir-se de no haver fet res*

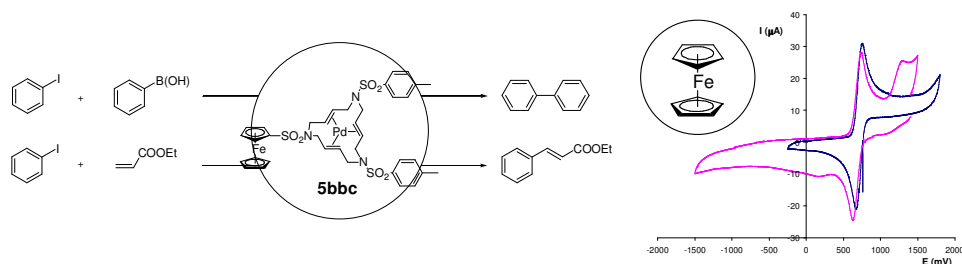
Bocaccio

**Als de Casa
i a en Rafael**

RESUMS GRÀFICS

CAPÍTOL I. Introducció i Objectius Generals (pàg. 1 - 48)

CAPÍTOL II. Síntesi, Activitat Catalítica i Propietats Redox de Nous Complexos de Pal·ladi(0) amb Lligands Macrocíclics Triolefínics de 15 Membres Contenint Unitats de Ferrocè (pàg. 49 - 78)



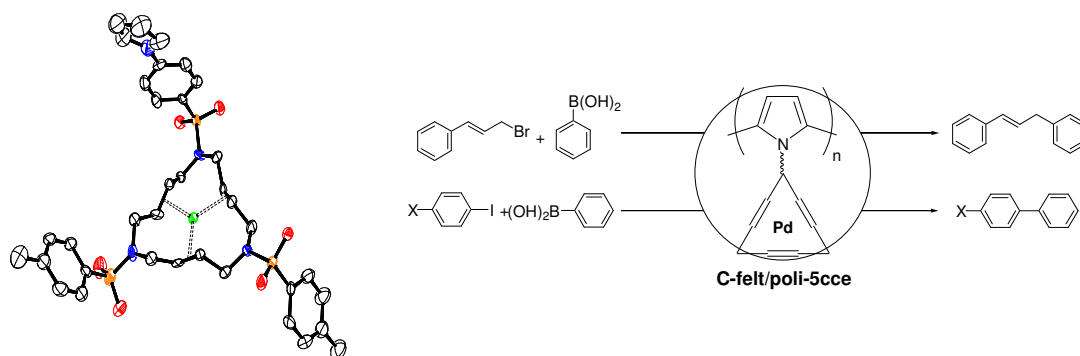
S'ha preparat i caracteritzat una sèrie de lligands macrocíclics triolefínics de 15 membres contenint grups ferrocenil, així com els corresponents complexos de pal·ladi(0). S'ha demostrat la seva activitat catalítica en la reacció d'acoblament creuat de Suzuki i en la reacció de Heck. Les seves propietats redox han estat investigades per voltamperometria cíclica.

CAPÍTOL III. Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Cl i Ru-OH₂ Contenint Lligands Carbènics i Polipiridílics (pàg. 79 - 134)



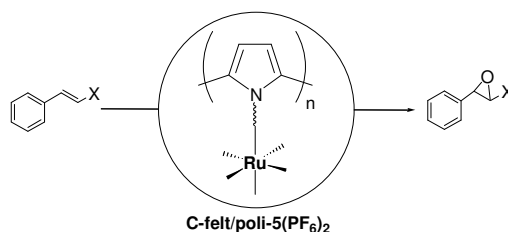
S'ha preparat i caracteritzat espectroscòpicament i electroquímicament una nova família de complexos de Ru contenint el nou lligand biscarbènic CNC (2,6-bis(butylimidazol-2-ilidè)piridina). Les propietats electròniques dels carbens han resultat ser les idònies per reduir la zona d'estabilitat de l'espècie de Ru(III) en l'aquocomplex. En concret, produeixen una estabilització molt marcada de la parella redox Ru(IV/III), tenint un efecte molt menor en la parella Ru(III/II), donant lloc al menor valor de $\Delta E_{1/2} = 50$ mV mai descrit per aquocomplexos de ruteni. L'aquocomplex s'ha mostrat actiu en la reacció d'epoxidació d'olefines mostrant una bona selectivitat cap a l'epòxid.

CAPÍTOL IV. Síntesi, Estructura i Propietats Redox de Nous Complexos Macroscíclics Triazatriolefínics de Pal·ladi(0) i els seus Elèctrodes Modificats de Polipirrol. Aplicació com a Catalitzadors Heterogenis en Reaccions d'Acoblament Creuat de Suzuki (pàg. 135 – 214)



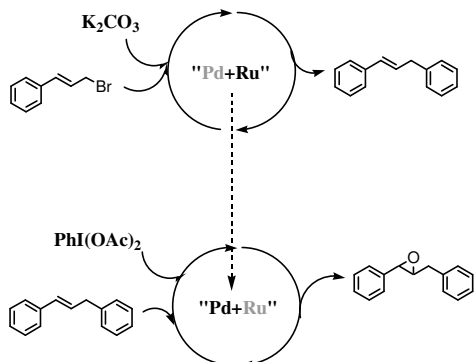
S'ha preparat i caracteritzat una sèrie de lligands macroscíclics triolefínics de 15 membres contenint grups 4-pirrol-1-ilfenil, així com els corresponents complexos de pal·ladi(0). Els grups pirrol han permès la immobilització dels complexos en la superfície d'elèctrodes mitjançant la tècnica d'electropolimerització anòdica. S'ha demostrat l'activitat catalítica heterogènia dels nous elèctrodes modificats en la reacció d'acoblament creuat de Suzuki, essent possible la recuperació i reutilització del catalitzador.

CAPÍTOL V. Preparació i Propietats Catalítiques de Nous Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb el Complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$; CNC = 2,6-bis(butilimidazol-2-ilidè)piridina, bpy = 2,2'-bipiridina (pàg. 215 – 248)



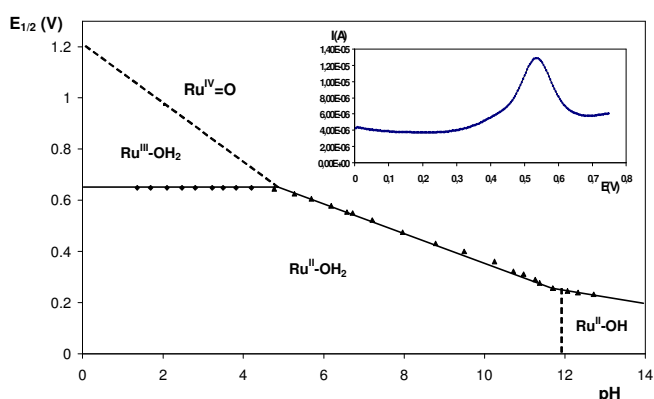
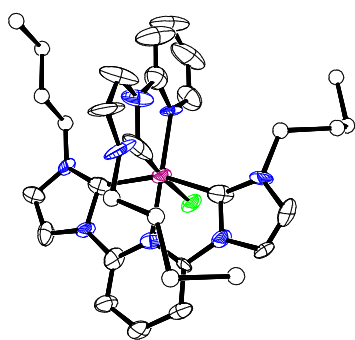
S'ha preparat i s'han estudiat les propietats espectroscòpiques i redox d'un nou aquocomplex biscarbènic de ruteni(II), anàleg al que s'ha sintetitzat en el Capítol III però contenint un grup pirrol en l'estructura. La unitat pirròlica ha permès la seva immobilització en la superfície d'un elèctrode mitjançant la tècnica d'electropolimerització anòdica. S'ha demostrat l'activitat catalítica heterogènia dels elèctrodes modificats obtinguts en la reacció d'epoxidació d'olefines, emprant les mateixes condicions que pel sistema homogeni. L'heterogeneïtzació del catalitzador, tot i no haver estat possible la seva recuperació i reutilització, ha permès incrementar l'estabilitat del catalitzador en medis oxidatius. Malhauradament, però, s'ha perdut selectivitat envers l'epòxid.

CAPÍTOL VI. Catàlisi Heterogènia Seqüencial Emprant Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb Complexos de Pd(0) i de Ru(II) (pàg. 249 – 280)



En els Capítols IV i V s'ha demostrat l'activitat catalítica heterogènia dels complexos de Pd(0) i Ru(II)-OH₂, immobilitzats en elèctrodes, en les reaccions d'acoblament creuat de Suzuki i d'epoxidació d'olefines, respectivament. En concret s'ha vist que el complex de Ru és capaç d'epoxidar el producte olefínic resultant de la catàlisi per pal·ladi. En aquest capítol s'ha avaluat la possibilitat de preparar un material bifuncional contenint els dos catalitzadors alhora per electropolimerització, i la viabilitat d'aplicar-lo com a catalitzadors en un sistema de catàlisi tàndem.

CAPÍTOL VII. Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Br i Ru-OH₂ Triscarbènics. Isomerització Fotoquímica (pàg. 281 – 356)



En aquest capítol s'ha preparat i caracteritzat completament dos nous aquocomplexos isomèrics de Ru(II) contenint tres carbens N-heterocíclics en l'esfera de coordinació del metall, i s'ha estudiat el procés de fotoisomerització que condueix d'un isòmer a l'altre. La introducció d'un carbè més respecte a l'aquocomplex preparat en el capítol III ha produït l'efecte esperat, reduint fins a zero el valor de $\Delta E_{1/2}$ en un ampli rang de pH. S'ha pogut establir una correlació directa entre el valor de $\Delta E_{1/2}$ i l'activitat i selectivitat dels catalitzadors en la reacció d'epoxidació d'olefines. Utilitzant una cis-olefina com a substrat, s'ha pogut establir també una relació clara entre el valor de $\Delta E_{1/2}$ i el caràcter concertat o radicalari del mecanisme d'epoxidació d'olefines emprant aquocomplexos.

CAPÍTOL VIII. Conclusions Generals (pàg. 357 - 361)

ÍNDEX GENERAL

CAPÍTOL I. Introducció i Objectius Generals

I.1. Tendències actuals en catàlisi	5
I.2. Catàlisi per pal·ladi(0)	9
I.2.1. Complexos de pal·ladi lliures de fosfines com a catalitzadors	9
I.2.2. Macrocicles nitrogenats triolefínics de quinze membres i la seva coordinació amb metalls de transició	10
I.2.3. Reaccions catalitzades per pal·ladi: l'acoblament creuat de Suzuki i la reacció de Heck .	18
I.2.4. Aplicació dels complexos Pd-olefina de tipus 5 com a catalitzadors en reaccions catalitzades per pal·ladi(0)	21
I.3. Catàlisi per ruteni	26
I.3.1. Introducció a l'electroquímica i reactivitat dels complexos de ruteni.....	26
I.3.2. Oxocomplexos polipiridílics de ruteni	28
I.3.3. Modulació de la capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni.....	30
I.3.4. Precedents d'ones bielectròniques en la literatura.....	36
I.3.5. Catàlisi d'oxidació amb oxocomplexos de ruteni.....	36
I.3.6. Aplicació dels complexos de Ru en la preparació de cèl·lules solars	43
I.4. Objectius generals	45
I.4.1. Sistema catalític basat en pal·ladi(0)	45
I.4.2. Sistema catalític basat en ruteni.....	46
I.4.3. Estudi de la possibilitat de posar a punt una sistema de catàlisi tàndem amb els dos centres actius actuant en cooperació	46
I.5. Organització de la memòria	47

CAPÍTOL II. Síntesi, Activitat Catalítica i Propietats Redox de Nous Complexos de Pal·ladi(0) amb Lligands Macrocíclics Triolefínics de 15 Membres Contenint Unitats de Ferrocè

II.1. Introducció	53
II.2. Objectius	55
II.3. Resultats i discussió	56
II.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics, 4 , i dels seus complexos de Pd(0), 5	56
II.3.2. Activitat catalítica dels complexos de Pd(0), 5	62
II.3.3. Propietats redox.....	64
II.4. Conclusions	67
II.5. Secció experimental	67
II.5.1. Instrumentació i mesures.....	67
II.5.2. Materials	68
II.5.3. Preparació de lligands i complexos	68

II.5.4. Activitat catalítica de 5bbc	76
---	----

CAPÍTOL III. Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-CI i Ru-OH₂ Contenint Lligands Carbènics i Polipiridílics

III.1. Introducció	83
III.1.1. Carbens metàl·lics	83
III.1.2. Carbens <i>N</i> -heterocíclics (NHC)	85
III.1.3. Lligands fosfina vs carbens <i>N</i> -heterocíclics	87
III.1.4. Carbens <i>N</i> -heterocíclics en catàlisi	88
III.2. Objectius	94
III.3. Resultats i discussió	95
III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	95
III.3.2. Propietats espectroscòpiques	103
III.3.3. Química redox	110
III.3.4. Comparació amb altres aquocomplexos relacionats.....	114
III.3.5. Activitat catalítica	119
III.4. Conclusions	126
III.5. Secció experimental	127
III.5.1. Instrumentació i mesures.....	127
III.5.2. Materials	128
III.5.3. Preparacions.....	128
III.5.4. Cristal·lització dels complexos.....	132

CAPÍTOL IV. Síntesi, Estructura i Propietats Redox de Nous Complexos Macro-cíclics Triazatriolefínics de Pal·ladi(0) i els seus Elèctrodes Modificats de Polipirrol. Aplicació com a Catalitzadors Heterogenis en Reaccions d'Acoblament Creuat de Suzuki

IV.1. Introducció	139
IV.1.1. Modificació d'elèctrodes per tècniques no electroquímiques.....	140
IV.1.2. Modificació d'elèctrodes per tècniques electroquímiques.....	140
IV.1.3. Electropolimerització d'espècies contenint com a grup "polimeritzable" el pirrol.....	141
IV.1.4. Polímers polipirròlics aplicats a reaccions catalitzades per pal·ladi.....	148
IV.2. Objectius	149
IV.3. Resultats i discussió	150
IV.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics contenint unitats de pirrol, 4 , i dels seus complexos de Pd(0), 5	150
IV.3.2. Elucidació estructural del complex de Pd(0), 5bbe	163
IV.3.3. Propietats redox i heterogeneïtzació.....	172
IV.3.4. Activitat catalítica heterogènia	177

IV.3.5. Millora del procés d'electropolimerització dels complexos 5	184
IV.3.6. Elèctrodes modificats de tipus copolimèric en catàlisi	193
IV.4. Conclusions	195
IV.5. Secció experimental	196
IV.5.1. Instrumentació i mesures	196
IV.5.2. Materials	197
IV.5.3. Preparació de lligands i complexos.....	197
IV.5.4. Preparació dels elèctrodes modificats emprats en catàlisi	212
IV.5.5. Activitat catalítica heterogènia de 5cce en reaccions de Suzuki	212

CAPÍTOL V. Preparació i Propietats Catalítiques de Nous Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb el Complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$; CNC = 2,6-bis(3-metilimidazolin-2-ilideno-1-il)piridina, bpy = 2,2'-bipiridina

V.1. Introducció	219
V.1.1. Tendències actuals en catàlisi d'epoxidació d'olefines.....	219
V.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni	221
V.1.3. Catalitzadors electropolimeritzats aplicats a la reacció d'epoxidació d'olefines	223
V.2. Objectiu	224
V.3. Resultats i discussió	225
V.3.1. Síntesi.....	225
V.3.2. Propietats espectroscòpiques	229
V.3.3. Propietats redox	236
V.3.4. Heterogeneïtzació del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$, 5 (PF_6) ₂	237
V.3.5. Activitat catalítica en fase heterogènia.....	239
V.4. Conclusions	242
V.5. Secció experimental	243
V.5.1. Instrumentació i mesures	243
V.5.2. Materials	244
V.5.3. Preparacions	244

CAPÍTOL VI. Catàlisi Heterogènia Seqüencial Emprant Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb Complexos de Pd(0) i de Ru(II)

VI.1. Introducció	253
VI.2. Objectius	254
VI.3. Resultats i discussió	256
VI.3.1. Anàlisi de la compatibilitat entre els dos sistemes catalítics.....	256
VI.3.2. Preparació de materials heterogenis bifuncionals contenint els dos tipus de catalitzadors alhora	259

VI.3.3. Sistema de Catàlisi Tàndem emprant copolímers	275
VI.4. Conclusions	278
VI.5. Secció experimental	279
VI.5.1. Instrumentació i mesures	279
VI.5.2. Materials	280
VI.5.3. Preparacions	280
VI.5.4. Procediments catalítics	280

CAPÍTOL VII. Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Br i Ru-OH₂ Triscarbènics. Isomerització Fotoquímica

VII.1. Introducció.....	285
VII.2. Objectius.....	288
VII.3. Resultats i discussió	289
VII.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid	289
VII.3.2. Propietats espectroscòpiques	299
VII.3.3. Química redox	308
VII.3.4. Comparació de 4a²⁺ amb altres aquocomplexos relacionats	316
VII.3.5. Reacció fotoquímica d'isomerització.....	319
VII.3.6. Reacció tèrmica.....	334
VII.3.7. Activitat catalítica.....	336
VII.4. Conclusions	349
VII.5. Perspectives de futur	350
VII.6. Secció experimental	351
VII.6.1. Instrumentació i mesures	351
VII.6.2. Materials.....	352
VII.6.3. Preparacions	352
VII.6.4. Activitat catalítica homogènia.....	355
VII.6.5. Crsital·lització dels complexos	355

CAPÍTOL VIII. Conclusions Generals

Conclusions Generals	357
-----------------------------------	------------

ABREVIATURES

ν (en IR):	freqüència (unitats: cm^{-1}).
δ :	desplaçament químic (unitats: ppm).
Γ	recobriment de polímer sobre l'elèctrode (mol/cm^2).
^{13}C -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de carboni-13.
^1H -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de protó.
abs:	absorció.
AE:	Anàlisi Elemental.
AgCl:	clorur de plata.
AgBF ₄ :	tetrafluoroborat de plata.
AgBr:	bromur de plata.
AgNO ₃ :	nitrat de plata.
AIBN:	azabis(isobutironitril).
ap:	aparent.
aq:	aquós.
Ar:	aril.
Assgn:	assignació.
ATFA:	àcid trifluoroacètic.
Boc:	<i>tert</i> -butiloxicarbonil.
n-Bu:	butil.
C/poli-:	polímer generat sobre elèctrode de disc de grafit.
C-felt/poli-:	polímer generat sobre elèctrode de feltre de carboni.
cat.:	catalitzador.
CCF:	Cromatografia en Capa Fina.
Cl ₂ pyNO	<i>N</i> -òxid de 2,6-dicloropiridina.
CO:	l·ligand carbonil.
CO ₂ :	diòxid de carboni.
coox:	cooxidant.
col·l:	col·laboradors.
Conv.:	conversió.
COSY:	<i>Correlation Spectroscopy</i> .
Cp:	l·ligand ciclopentadienil.
CTC:	<i>Concurrent Tandem Catalysis</i> .
d:	doblet.
dba:	dibenzilidenacetona o 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona.
dd:	doble doblet.
dec (en P.f.):	amb descomposició.
DMAP:	<i>N,N</i> -4-dimetilaminopiridina.
DMF:	<i>N,N</i> -dimetilformamida.
DMSO:	dimetilsulfòxid.
DPV:	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> .
$E_{1/2}$:	potencial d'ona mitja.
$E_{p,a}$:	potencial de pic anòdic.
$E_{p,c}$:	potencial de pic catòdic.
EI:	<i>Electronic Impact</i> .
eq.:	equivalent.
ESI-MS:	<i>ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry</i> .
Et:	etil.
Et ₃ N:	triètilamina.
EtOH:	etanol.
GC:	Cromatografia de Gasos.
GC-MS:	Cromatografia de Gasos amb detecció per espectrometria de masses.
h:	hores.
HClO ₄ :	àcid perclòric.
HMQC:	<i>Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation</i> .
HRMS:	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i> .
IR:	espectre o espectroscòpia d'infraroig.
J:	constant d'acoblament.

K ₂ CO ₃ :	carbonat potàssic.
LiAlH ₄ :	hidrur d'alumini i liti.
LiCl	clorur de liti.
Lit.:	literatura (bibliografia).
m/z:	relació massa/càrrega.
M:	molar.
m:	multiplet.
mM:	mil·liMolar.
MALDI-TOF:	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight.</i>
mC:	mil·liCoulomb (unitat de càrrega).
Me:	metil.
MeNCy ₂ :	<i>N,N</i> -díciclohexilmetilamina
Me ₃ NO:	<i>N</i> -òxid de trimetilamina.
MeOH:	metanol.
min.:	minut.
MLCT:	<i>Metal to Ligand Charge Transfer.</i>
MnSO ₄ :	sulfat de manganès.
mV:	mil·liVolt.
N ₂ :	nitrogen gas.
NaCl:	clorur sòdic.
NaHCO ₃ :	hidrogencarbonat sòdic.
NaOH:	hidròxid sòdic.
Na ₂ SO ₄ :	sulfat sòdic.
NH ₄ PF ₆ :	hexafluorofosfat amònic.
NHC:	<i>N-Heterocyclic Carbene.</i>
NHE:	<i>Normal Hydrogen Elèctrode.</i>
P.f.:	punt de fusió.
PEG:	polietilenglicol.
Ph:	fenil.
PhCHO:	benzaldehyd.
Ph(CO)CF ₃ :	trifluoroacetofenona.
Ph(CO)Me:	acetofenona.
(<i>p</i> -Me)Ph(CO)Me:	<i>para</i> -metilacetofenona.
PhI(OAc) ₂ :	diacetat de iodobenzè.
PhPh:	bifenil.
Pm:	pes molecular.
polim:	polimèric.
Prod.:	producte.
2-PrOH:	2-propanol.
Pt/poli-:	polímer generat sobre elèctrode de disc de platí.
Pt-placa/poli-:	polímer generat sobre elèctrode de placa de platí.
q:	quadruplet.
red:	reduït.
rend.:	rendiment.
Rf:	factor de retenció.
s:	singlet.
SNAr:	Substitució Nucleòfila Aromàtica.
SSCE:	<i>Sodium Saturated Calomel Elèctrode.</i>
Subs.:	substrat.
T. amb.:	temperatura ambient.
t:	triplet.
<i>t</i> -BuOK:	<i>tert</i> -butòxid potàssic.
TBAH:	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆ , hexafluorofosfat de tetrabutilamoni.
TBAP:	<i>n</i> Bu ₄ NCIO ₄ , perclorat de tetrabutilamoni.
THF:	tetrahidrofuran.
TMS:	tetrametilsilà.
TOF:	<i>Turnover Frequency.</i>
TON:	<i>Turnover Number.</i>
UV-Vis:	espectre o espectroscòpia Ultravioleta-Visible.
v:	volum.

v/v: relació de volums.
V: volts.
VC: Voltamperometria Cíclica
vs: versus.

PUBLICACIONS

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

❖ *Synthesis, Catalytic Activity and Redox Properties of Palladium(0) Complexes with 15-Membered Triolefinic Macrocyclic Ligands Containing One, Two or Three Ferrocenyl Groups.* Llobet, A.; Masllorens, E.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Rodríguez, M.; Roglans, A. *Tet. Lett.* **2002**, *43*, 1425.

❖ *Synthesis, Structure and Redox Properties of New Macrocyclic Triazatriolefinic Pd⁰ Complexes and Their Polypyrrole Modified Electrodes. Application to Heterogeneous Catalytic Suzuki Cross-Coupling Reactions.* Llobet, A. Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Roglans, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1601.

La portada del número de la revista ha estat dedicada a aquest treball.



❖ *Can Oxidation State III Be Avoided in Ru^{II}-OH₂/Ru^{IV}=O Systems?.* Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. Enviat a publicar a la revista *J. Am. Chem. Soc.*

MATERIAL MAGNÈTIC COMPLEMENTARI

El material llistat a continuació s'adjunta en el CD que acompanya aquesta memòria i es troba classificat en carpetes tal com s'indica a la taula.

Carpeta	Subcarpeta	Contingut
Memòria		Memòria de la Tesi Doctoral en format .pdf.
Material Suplementari	Capítol II	Espectres de tots els intermedis i productes sintetitzats: 1 arxiu .pdf que conté els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR i MS dels compostos caracteritzats.
	Capítol III	Espectres de tots els intermedis i productes sintetitzats: 1 arxiu .pdf que conté els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR i MS dels compostos caracteritzats. Estructura cristal·lina dels complexos $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$, X = Cl i H_2O : per a cada un, 1 arxiu .pdf amb les dades geomètriques de l'estructura i el correponent arxiu .cif.
	Capítol IV	Espectres de tots els intermedis i productes sintetitzats: 1 arxiu .pdf que conté els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR i MS dels compostos caracteritzats. Estructura cristal·lina del complex macrocíclic de Pd(0) 5bbe : 1 arxiu .pdf amb les dades geomètriques de l'estructura i el correponent arxiu .cif.
	Capítol V	Espectres de tots els intermedis i productes sintetitzats: 1 arxiu .pdf que conté els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR i MS dels compostos caracteritzats.
	Capítol VII	Espectres de tots els intermedis i productes sintetitzats: 1 arxiu .pdf que conté els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i IR dels compostos caracteritzats. Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})\text{Br}]^+$: 1 arxiu .pdf amb les dades geomètriques de l'estructura i el correponent arxiu .cif.
Publicacions		Arxius .pdf de les publicacions resultants del treball d'aquesta memòria.

CAPÍTOL I

Introducció i Objectius Generals

TAULA DE CONTINGUTS

I.1. Tendències actuals en catàlisi.....	5
I.2. Catàlisi per pal·ladi(0)	9
I.2.1. Complexos de pal·ladi lliures de fosfines com a catalitzadors	9
I.2.2. Macrocicles nitrogenats triolefínics de quinze membres i la seva coordinació amb metalls de transició	10
I.2.3. Reaccions catalitzades per pal·ladi: l'acoblament creuat de Suzuki i la reacció de Heck.	18
I.2.4. Aplicació dels complexos Pd-olefina de tipus 5 com a catalitzadors en reaccions catalitzades per pal·ladi(0)	21
I.3. Catàlisi per ruteni	26
I.3.1. Introducció a l'electroquímica i reactivitat dels complexos de ruteni	26
I.3.2. Oxocomplexos polipiridílics de ruteni	28
I.3.3. Modulació de la capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni	30
I.3.4. Precedents d'ones bielectròniques en la literatura	36
I.3.5. Catàlisi d'oxidació amb oxocomplexos de ruteni	36
I.3.6. Aplicació dels complexos de Ru en la preparació de cèl·lules solars	43
I.4. Objectius generals	45
I.4.1. Sistema catalític basat en pal·ladi(0)	45
I.4.2. Sistema catalític basat en ruteni	46
I.4.3. Estudi de la possibilitat de posar a punt una sistema de catàlisi tàndem amb els dos centres actius actuant en cooperació	46
I.5. Organització de la memòria	47

I. Introducció General: Complexos de Pal·ladi i Ruteni com a Catalitzadors

I.1. Tendències actuals en catàlisi

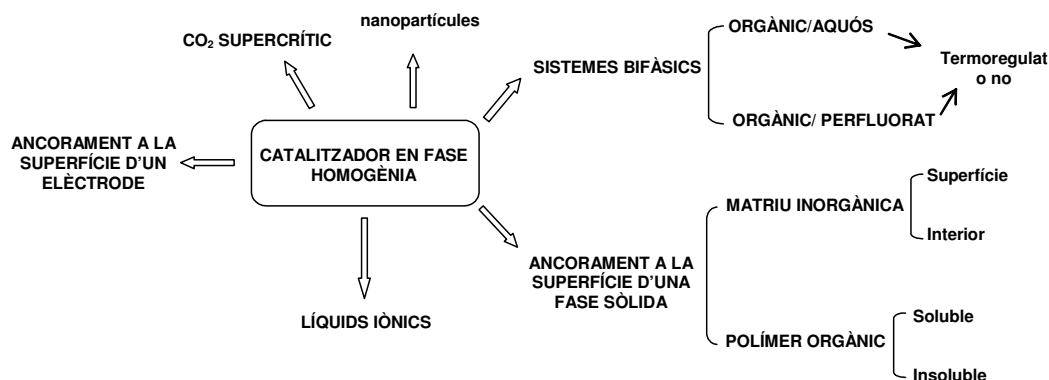
Un dels reptes més importants en l'àmbit de la química sintètica contemporània, sigui per raons econòmiques o ecològiques, és aconseguir maximitzar l'eficiència dels processos químics minimitzant els costos en la producció de molècules i macromolècules. En general, el procés sintètic ideal hauria de produir el producte desitjat de manera exclusiva amb un 100 % de rendiment, en un medi ambientalment benigne, presentant una velocitat de reacció econòmicament viable i utilitzant sistemes catalítics reciclables.

La catàlisi homogènia fent ús de complexos de metalls de transició és un dels camps de més interès en síntesi orgànica.¹ Tot i això, la seva aplicació industrial es veu limitada. Com s'ha comentat abans, perquè una reacció catalítica tingui aplicació pràctica, ha de ser viable des d'un punt de vista econòmic, és a dir, cal disposar de sistemes catalítics altament actius i productius que permetin compensar l'elevat cost del procés. En aquest sentit, un dels principals objectius que s'ha d'assolir és la recuperació del catalitzador del medi de reacció i la seva posterior reutilització. Aconseguir la recuperació de l'espècie catalítica és especialment interessant per a aquells processos que utilitzen catalitzadors basats en metalls nobles, o en altres centres actius cars, com per exemple catalitzadors que contenen lligands quirals que o bé tenen un cost econòmic elevat o bé necessiten múltiples i elaborats passos per a la seva preparació. A més, amb la recuperació dels catalitzadors també es minimitza la contaminació dels productes finals de la reacció, un aspecte especialment rellevant en el cas de la indústria farmacèutica.

Parlant amb més profunditat dels dos tipus de catàlisi, homogènia i heterogènia, de forma comparativa, es pot afirmar que els processos heterogenis dominen l'escenari industrial a causa de la facilitat de recuperació dels catalitzadors heterogenis per simple filtració o per decantació. Tanmateix, els catalitzadors homogenis gaudeixen de tota la resta d'avantatges davant dels heterogenis: alta activitat per mol de metall, alta selectivitat, condicions de reacció suaus, absència de problemes de difusió, i, en ser d'estructura perfectament coneguda, fàcil modulació estèrica i electrònica de l'estructura del catalitzador i elevada comprensió

¹ (a) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds: Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Pergamon Press, New York, **1995**, vol 12. (b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds: Cornils, B. i Herrmann, W. A., VCH, Weinheim, **2002**, vol 1, 2 i 3. (c) *Transition Metals for Organic Synthesis. Building Bloks and Fine Chemicals*, Eds: Beller, M. i Bolm, C., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, vol. 1 i 2. (d) Tsuji, J. *Transition Metal Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**.

mecanística. Així doncs, aconseguir sistemes catalítics que reuneixin simultàniament els avantatges de les variants homogènia i heterogènia és un tema de gran interès al qual grups industrials i acadèmics de tot el món dediquen el seu esforç. L'**Esquema I-1** resumeix les diverses estratègies que s'estudien actualment.^{1b,2}



Esquema I-1

En els últims temps s'han desenvolupat estratègies d'immobilització de catalitzadors homogenis en una fase líquida. Per una banda, s'han desenvolupat mètodes molt elegants basats en sistemes bifàsics:³ sistemes orgànics-aquosos^{1b-c,2a,4} o sistemes orgànics-fluorats.^{1b-c,5,6} Aquests sistemes no requereixen la recuperació del catalitzador, sinó només la seva dissolució en el dissolvent alternatiu: aigua o un fluid perfluorat. La separació dels productes de reacció s'assoleix mitjançant una simple decantació i la fase que conté el catalitzador pot ser llavors reutilitzada en una nova reacció. L'interès econòmic de les reaccions catalítiques bifàsiques s'ha demostrat amb l'èxit d'una planta d'hydroformilació (procés oxo) de propilè que produeix a Alemanya 400.000 tones/any de butanal mitjançant un sistema bifàsic orgànic-aquós.⁷ El catalitzador de rodi emprat conté una fosfina soluble en aigua, i la reacció té lloc en

² (a) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Eds: Cornils, B. i Herrmann, W. A., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. (b) Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.

³ Cornils, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1575.

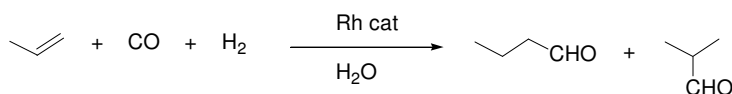
⁴ (a) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524. (b) Joó, F.; Kathó, A. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 3. (c) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Eckl, R. W. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 27.

⁵ Monografies i manuals sobre química dels compostos fluorats: (a) *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*; Eds: Banks, R. E.; Smart, R. E.; Tatlow, J. C.; Plenum Press. New York, **1994**. (b) *Handbook of Fluorous Chemistry*, Eds: Gladysz, J. A.; Curran, D. P.; Horváth, I. T.; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

⁶ (a) Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2057. (b) Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641. (c) Barthel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587. (d) Fish, R. H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677. (e) de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37. (f) Gladysz, J. A.; Corrêa da Costa, R. en la referència 5b; cap. 4, pàg. 24-40.

⁷ (a) Kuntz, E. G.; *CHEMTECH* **1987**, *17*, 570. (b) Wiebus, E.; Cornils, R. *Chem.-Ing.-Tech.* **1994**, *66*, 916. (c) Cornils, B. *Org. Proc. Res. Dev.* **1998**, *2*, 121.

la fase aquosa, en què els tres gasos (propilè, monòxid de carboni i hidrogen) són parcialment solubles a la pressió utilitzada (**Esquema I-2**). L'inconvenient és que aquest mètode no es pot aplicar a olefines que no siguin solubles en aigua.



Esquema I-2

D'altra banda, s'ha estudiat la immobilització de catalitzadors en altres fases líquides, com ara els fluids supercrítics⁸ o els líquids iònics,^{9,10} medis de reacció ambientalment benignes per les seves propietats físicoquímiques. Mentre que aquests últims han demostrat eficiència com a agents immobilitzants de catalitzadors organometàl·lics i permeten un fàcil reciclatge i reutilització de l'espècie catalítica,¹⁰ en el cas d'utilitzar un fluid supercrític, la recuperació del catalitzador continua essent un problema.⁸

Tot i l'èxit de les estratègies que s'han comentat anteriorment, la possibilitat d'ancorar els catalitzadors sobre un suport sòlid encara és una de les aproximacions més emprades, ja que permet recuperar l'espècie catalítica per simple filtració o decantació. En aquesta línia, l'ús de matrius polimèriques orgàniques^{1b,2a,11} o sòlids inorgànics,^{1b,12} és una de les opcions més utilitzades. Tanmateix, a la pràctica, s'ha observat que els catalitzadors ancorats covalentment a un suport sòlid a vegades són tan sensibles com quan estan lliures, ja que poden perdre metall (fenomen anomenat, en anglès, *leaching*), i si bé la fase sòlida pot ser robusta físicament i químicament (sílice), no passa el mateix amb el complex metàl·lic ancorat. Aquest fet es tradueix en la pèrdua d'activitat catalítica en el material recuperat.

⁸ (a) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475. (b) Leitner, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746.

⁹ *Advances in Molten Salt Chemistry* Eds: Mamantov G.; Mamantov, C.; Elsevier: New York, **1983**; vols. 5 i 6.

¹⁰ Per a revisions recents: (a) Welton, T. *Chem Rev.* **1999**, *99*, 2071. (b) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772. (c) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399. (d) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez P. A. Z. *Chem Rev.* **2002**, *102*, 3667. (e) Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S. M. S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015. (f) Welton, T.; Smith, P. J. *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 193.

¹¹ (a) Slany, M.; Bardjajf, M.; Casanove, M. J.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9764. (b) Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526. (c) Gudat, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1951. (d) Wentworth, P. Jr.; Janda, K. D.; *Chem. Commun.* **1999**, 1917. (e) Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2498. (f) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4637. (g) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3275. (h) Leadbeater, N. E.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217.

¹² (a) Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 853. (b) Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56. (c) Lindner, E.; Schneller, F.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154. (d) Abbenius, H. C. L. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25. (e) Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101. (f) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615. (g) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559. (h) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373. (i) Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 853. (j) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837. (k) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615. (l) Carreon, M. A.; Gulians, V. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 27.

Certs autors han apuntat que el metall descoordinat del suport durant la reacció actua com a vertader catalitzador en sistemes catalítics immobilitzats i que, en completar-se la reacció, es produeix la redeposició del metall en el suport sòlid. Així, en alguns casos la catàlisi no és purament heterogènia, sinó que presenta una contribució homogènia.¹³ L'evidència que la vertadera espècie catalítica poden ser partícules de metall despreses del suport i no el catalitzador suportat dissenyat (sovint de forma costosa), ha portat a utilitzar directament nanopartícules dels metalls de transició com a catalitzadors heterogenis.¹⁴ Aquest camp és un dels focus d'atenció més importants en l'actualitat. Hi ha nombrosos exemples de catàlisi per nanopartícules metàl·liques,¹⁵ especialment de pal·ladi, però hi ha molt pocs exemples en què s'aconsegueixi recuperar-les i reutilitzar-les.

¹³ (a) Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843. (b) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131. (c) Blanco, B.; Ahmad, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Reyé, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789. (d) Köhler, K.; Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 622.

¹⁴ Monografies i manuals sobre nanopartícules: (a) *Clusters and Colloids; from Theory to Applications*; Eds: Schmid, G.; VCH. Weinheim, **1994**. (b) *Nanoparticles and Nanoclustered Films*; Eds: Fendlerm J., H.; Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. (c) *Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications*; Eds: Feldheim, D. L.; Foss, Jr., C. A. Marcel Dekker, Inc., **2002**. (d) *The Chemistry of Nanomaterials; Synthesis, Properties and Applications*; vol 1 i 2; Eds: Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. K.; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. (e) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638.

¹⁵ (a) Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2639. (b) Schmid, G.; Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589. (c) Antonietti, M.; Göltner, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 910. (d) Aiken III, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1. (e) Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 27. (f) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murria, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27 (Au, Ag). (g) Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181. (h) El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257. (i) Bönemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455. (j) Cenar, R.; Rotillo, V. M. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 549 (Au). (k) Thomas, K. G.; Kamat, P. V. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *36*, 888 (Au). (l) Schmid, G.; Corain, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081 (Au). (m) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293 (Au). (n) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893 (*síntesi de nanopartícules inorgàniques*) (o) Moreno-Manas, M.; Pleixats, R.; Villarroja, S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524 (catàlisi).

I.2. Catàlisi per pal·ladi(0)

I.2.1. Complexos de pal·ladi lliures de fosfines com a catalitzadors

El pal·ladi és un element de transició molt versàtil en el camp de la catàlisi.^{1a,1c,16,17} Aquesta versatilitat es pot explicar en funció de les característiques pròpies d'aquest element. El pal·ladi, com a membre del segon període del grup del níquel, té una mida atòmica bastant gran. Així, els compostos que forma són força estables (més estables que els compostos de Ni i menys que els de Pt) i, com a tals, moderadament reactius. El pal·ladi afavoreix fortament els estats d'oxidació 0 i +2, fet que li comporta dues característiques molt importants; en primer lloc, la seva poca tendència a donar processos a un electró, o radicalaris, afavorint la selectivitat de les reaccions en què participa; i en segon lloc, la petita diferència energètica relativa que separa aquests dos estats d'oxidació permet intercanvis fàcils i reversibles entre ambdós, afavorint la seva participació en processos catalítics. Per altra banda, el Pd és un àtom bastant tou (és un element de transició que forma complexos d^{10} i d^8 de baix estat d'oxidació: 0 i +2) i forma fàcilment complexos a 16 electrons. Això fa que pugui tenir alhora orbitals d no enllaçants plens i buits, i per tant, tindrà tendència a participar en processos concertats. Aquest tipus de reactivitat li confereix una gran afinitat per lligands π no polars, com ara alquins, alquens i fins i tot arens. Finalment, el pal·ladi és un element bastant electronegatiu i, per tant, els enllaços C-Pd no són gaire polars. Això li confereix una relativa poca reactivitat davant grups funcionals polars, i una gran quimioselectivitat.

Aquest gran potencial catalític, però, no s'ha reflectit en aplicacions industrials fins fa molt poc,¹⁸ principalment a causa de la difícil recuperació del catalitzador i també del seu elevat cost (no són viables els processos amb un nombre baix de cicles catalítics). Cada vegada més es tendeix a modificar estructuralment els catalitzadors homogenis per dissenyar les seves respectives versions heterogènies. Així, pel que fa a complexos de pal·ladi, a la literatura hi ha exemples de totes les estratègies d'immobilització de catalitzadors que es recullen a l'**Esquema I-1**.

Generalment, el pal·ladi es troba estabilitzat per fosfines, que són compostos reductors forts i normalment deriven als seus òxids al final de la reacció. Aquesta característica dificulta notablement l'aïllament del producte final i pot impedir la recuperació i el reciclatge de l'espècie

¹⁶ Per a revisions, veure: (a) Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**. (b) *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Ed.: Negishi, E.; John Wiley & Sons, New York, **2002**.

¹⁷ *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9617-9918. volum enterament dedicat a catalitzadors de Pd: *Development and Application of Highly Active and Selective Palladium Catalysts*.

¹⁸ a) Tsuji, J. *Synthesis* **1990**, 739. (b) Zapf, A.; Beller, M. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101. (c) Per a una revisió sobre l'aplicació de la reacció de Heck en la química fina, veure: de Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086.

catalítica. A més, si es té en compte la toxicitat i l'alt cost econòmic dels lligands fosfina, és important en l'àmbit de la catàlisi desenvolupar nous catalitzadors de pal·ladi lliures de fosfines.

Es troben descrites a la literatura reaccions catalitzades per espècies de pal·ladi que no contenen lligands fosfina en la seva estructura.¹⁹ Com a més destacats, els complexos olefínics Pd(dba)₂ i Pd₂(dba)₃.CHCl₃ han estat àmpliament emprats. Una alternativa prometedora ha estat desenvolupada per Herrmann i col·l. i consisteix en la utilització de carbens heterocíclics estables com a lligands alternatius (**Figura I-1A**).²⁰ L'ús de pal·ladacicles com a catalitzadors també ha despertat un gran interès en els darrers anys (**Figura I-1B**).²¹ En aquest últim cas, alguns autors proposen un cicle catalític que opera a través d'espècies de Pd^{II}-Pd^{IV}, en lloc del mecanisme tradicional Pd⁰-Pd^{II}.²²

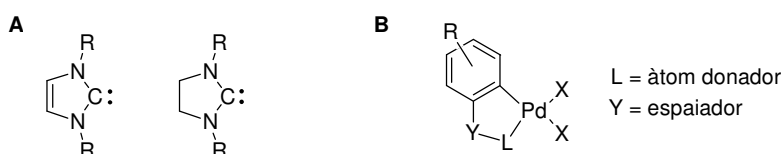


Figura I-1. Exemples de lligands carbènics *N*-heterocíclics i pal·ladacicles.

Un altre exemple de catalitzadors de pal·ladi(0) lliures de fosfines, en els quals es basa una part d'aquesta tesi doctoral, el constitueixen la família de complexos macrocíclics, el descobriment i la importància dels quals s'introdueix tot seguit.

I.2.2. Macrocicles nitrogenats trioefínics de quinze membres i la seva coordinació amb metalls de transició

S'entén per compost macrocíclic aquella molècula cíclica amb tres o més àtoms potencialment donadors, continguts en un anell d'almenys nou membres.²³ Aquest tipus de compostos es

¹⁹ Malleron, J. L.; Fiaud, J.-C.; Legros J.-Y. *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions: Synthetic Aspects and Catalytic Cycles*, Academic Press, San Diego, **1997**.

²⁰ Per a una revisió sobre l'estructura dels complexos carbènics, veure: (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. Per a revisions de l'aplicació de lligands carbènics *N*-heterocíclics en catàlisi, veure: (b) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162. (c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (d) Hillier, A. C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69. (e) Christmann, U.; Vilar, R. *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **2005**, *44*, 366. (f) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239. (g) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.

²¹ Per a revisions significatives de pal·ladacicles, veure: (a) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Reisinger, C. P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23. (b) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917. (c) Bedford, R. B. *Chem. Commun.* **2003**, 1787. (d) Alonso, D. A.; Botella, L.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Synthesis* **2004**, 1713. (e) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055. i les referències que s'hi esmenten.

²² Shaw, B. L. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 77.

²³ (a) Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M. *Aspects de la Chimie des Composés Macrocycliques*, Ins/Editions du CNRS. Paris. **1991**. (b) Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M. *Macrocyclic Chemistry*, **1993**, VCH, Weinheim. (c) Parker, D. *Macrocyclic Synthesis. A Practical Approach*. Ed., Oxford University Press,

caracteritzen pel fet de poder formar enllaços coordinats a centres metàl·lics. En la majoria de casos, aquesta capacitat coordinant ve donada pels heteroàtoms presents en l'estructura (principalment N i O, però també S, P o Se), essent els responsables de la coordinació els parells electrònics lliures presents sobre aquests. Tanmateix es coneixen exemples de lligands que, malgrat no contenir àtoms considerats habitualment donadors en l'estructura, presenten propietats coordinatives amb diferents centres metàl·lics mitjançant enllaços insaturats.

L'interès que han despertat aquestes estructures i, en general, la química macrocíclica i supramolecular, queda justificat amb les múltiples i variades aplicacions que se'ls ha trobat, totes derivades de la seva capacitat coordinativa. S'han emprat, per exemple, en processos de reconeixement molecular i iònic (nombrosos aparells microelectrònics i sensors es basen en l'ús de lligands macrocíclics per a la detecció de metalls), en funcions de transport (extracció selectiva de metalls), en la construcció de models per a metal·loproteïnes, com a reactius o catalitzadors en reaccions diverses i, fins i tot en el camp clínic, com a lligands de complexos radioactius per a aplicacions terapèutiques.^{23b,24}

En la química macrocíclica es coneixen molts exemples d'anells de quinze membres que contenen nitrogen en l'estructura.²⁵ Ara bé, macrocicles que, a més, continguin enllaços olefínics són poc freqüents. Els exemples descrits a la bibliografia contenen només un doble enllaç²⁶ (**Figura I-2**) i s'obtenen a partir de reaccions de metàtesi; o bé contenen dos grups metilè entre dos heteroàtoms i provenen, en última instància, d'òxid d'etilè i derivats d'aquest.²⁷

Oxford, **1996**. (d) Constable, E. C. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press Inc., New York, **1999**.

²⁴ (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. (b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Eds.: Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F.; Pergamon, Oxford, **1996**.

²⁵ Takemura, H.; Shinmyozu, F.; Inazu, T. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 183.

²⁶ (a) Ripka, A. S.; Bohacek, R. S.; Rich, D. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 357. (b) Goldring, W. P. D.; Weiler, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1471. (c) Gao, Y.; Wei, C. Q.; Burke, T. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1617. (d) Ibrahim, Y. A.; Behbehani, H.; Ibrahim, M. R.; Abrar, N. M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6971.

²⁷ (a) Houskova, V.; Radk, S.; Zikan, V. *Cesk. Farm.* **1989**, *38*, 219 [*Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 76875]. (b) Kalinin, V. N.; Okladnoy, D. S.; Schmidhammer, H.; Shilova, O. S. *Mendeleev Commun.* **1996**, 224.

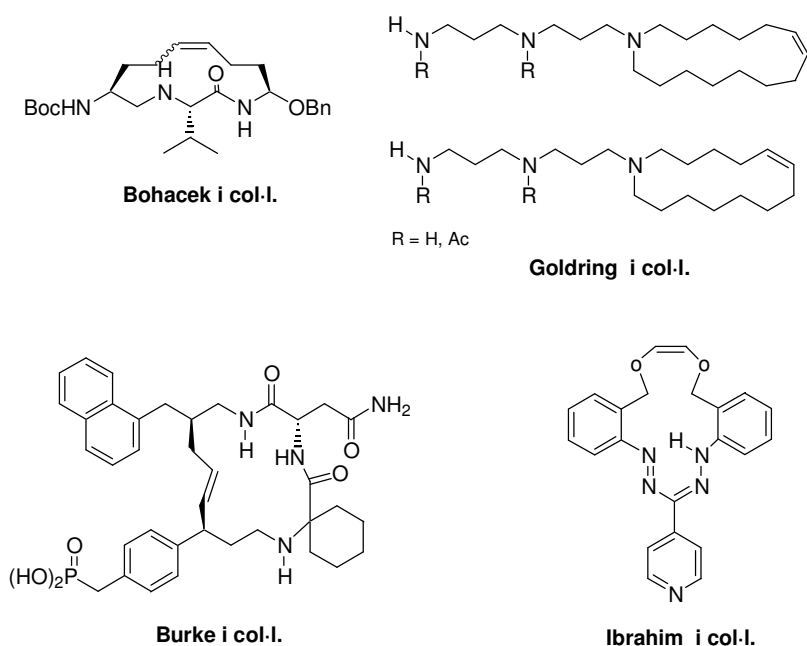
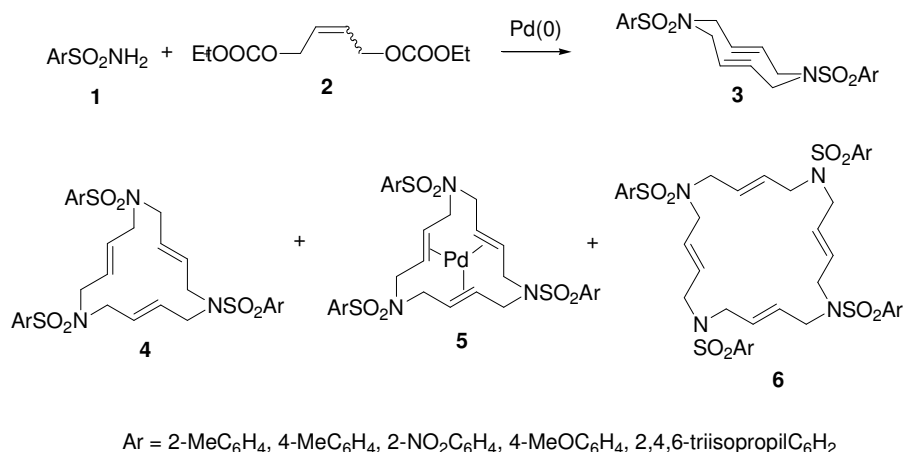


Figura I-2. Macrocicles nitrogenats de quinze membres que contenen un sol doble enllaç.

En el grup del Dr. Moreno-Mañas, de la Universitat Autònoma de Barcelona, amb el qual col·laborem, es va descobrir la inesperada reactivitat d'arilsulfonamides **1** enfront de bis-carbonats **2** sota catàlisi per pal·ladi(0) (**Esquema I-3**). En aquestes condicions s'obtenia una mescla de compostos macrocíclics de diferent tamany d'anell (deu, quinze i vint membres), a més de quantitats menors d'oligòmers lineals i macrocicles d'ordre superior. Cal destacar que, sovint el pal·ladi(0) introduït com a catalitzador en la reacció era recuperat en forma de complex amb l'anell de quinze membres **5**.²⁸



Esquema I-3. Reacció d'al·lilació sota catàlisi per pal·ladi(0) de diferents sulfonamides amb el carbonat de 2-buten-1,4-diol, **2**.

²⁸ Cerezo, S.; Cortès, J.; López-Romero, J.-M.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14885.

Per elucidar l'estructura d'aquests derivats macrocíclics, l'espectrometria de masses MALDI-TOF va ser una tècnica fonamental, a causa de la similitud dels espectres d'IR i de RMN dels anells macrocíclics de diferent tamany.²⁹

Els complexos macrocíclics **5** formats en la reacció d'al·lilació de forma inesperada van despertar un interès immediat, sobretot pel que fa al mode de coordinació del metall dins l'estructura macrocíclica. Observant l'estructura dels lligands macrocíclics de tipus **4**, es podria pensar que la coordinació del metall podria tenir lloc mitjançant els parells d'electrons no enllaçants dels àtoms de nitrogen. Tanmateix, se sap que quan els àtoms de nitrogen de macrocicles amb capacitat coordinant de metalls estan protegits per grups fortament electroatracients, com per exemple tosils, aquests difícilment mantenen la capacitat coordinant. Els N presents en els anells de tipus **4** estan empobrits electrònicament per l'efecte electroatracient dels grups sulfona que hi estan directament units per tant, no és tan evident que la coordinació amb el pal·ladi tingui lloc a partir dels heteroàtoms. Per altra banda, és també coneguda l'excel·lent capacitat coordinant dels dobles enllaços amb alguns metalls de transició. De fet, els macrocicles de tipus **4** es poden relacionar estructuralment amb els ciclododeca-1,5,9-triens, lligands macrocíclics de 12 membres amb coneguda capacitat complexant pel níquel.³⁰

L'estudi del mode de coordinació del pal·ladi(0) dins la cavitat macrocíclica mitjançant tècniques de RMN va evidenciar que les tres olefines de l'anell eren les responsables de la coordinació, ja que els senyals corresponents als protons olefínics dels lligands **4** patien un desplaçament a camps més alts un cop s'havia produït la complexació (**Figura I-3**). Estudis de difracció de raigs X van corroborar aquests resultats, mostrant a més que el pal·ladi adopta una geometria plana trigonal en l'estructura.

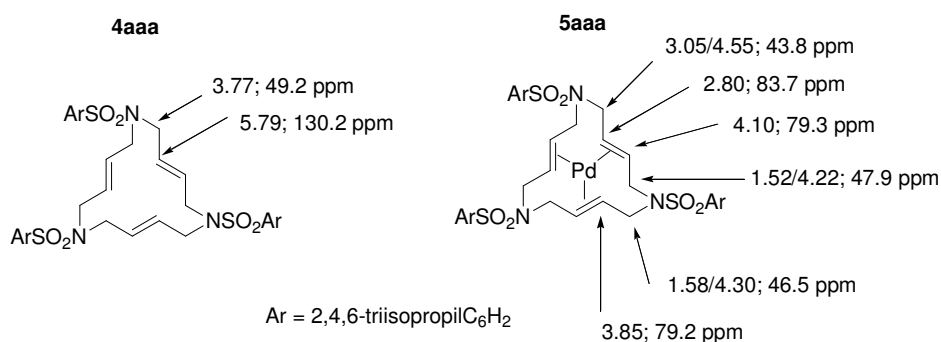


Figura I-3. Desplaçaments químics dels protons i carbonis en ressonància magnètica nuclear de ¹H i de ¹³C del lligand que conté tres arils iguals **4aaa**³¹ i del corresponent complex de Pd(0), **5aaa**.

²⁹ Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; López-Romero, J.-M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Avilés, F. X.; Canals, F.; Roglans, A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 2359.

³⁰ Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185.

³¹ La nomenclatura utilitzada al llarg de tota la memòria per als lligands i complexos de Pd(0), així com per als intermedis de síntesi, està formada per un número que indica el tipus de compost, seguit d'un nombre variable de lletres que indiquen la naturalesa de les subunitats ArSO₂ que el constitueixen.

Fent una ullada a la bibliografia, es pot observar que es coneixen pocs exemples de complexos de pal·ladi(0) presentant *només* olefines com a elements coordinants del metall,³² essent a més molts d'ells només estables a baixa temperatura, tot i que complexos del tipus Pd₂(dba)₃S (S = dissolvent) i Pd₂(dba)₃.dba són ben coneguts, àmpliament emprats i les seves propietats catalítiques estan ben demostrades (**Figura I-4**).³³

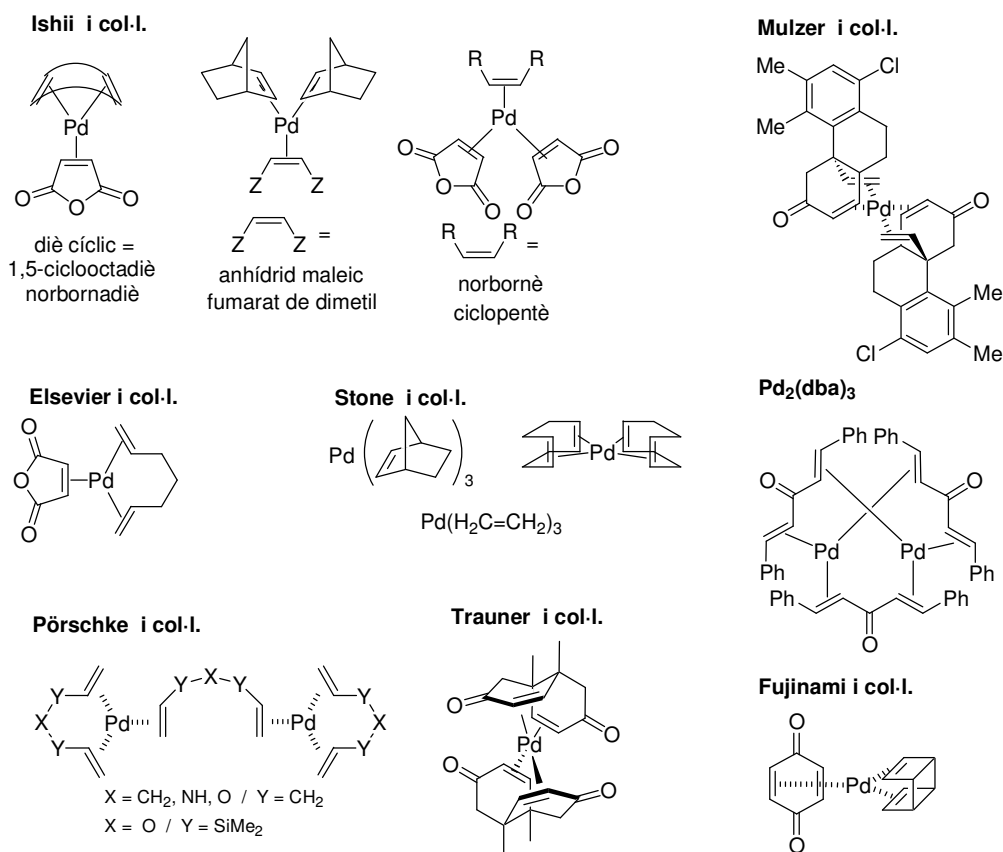


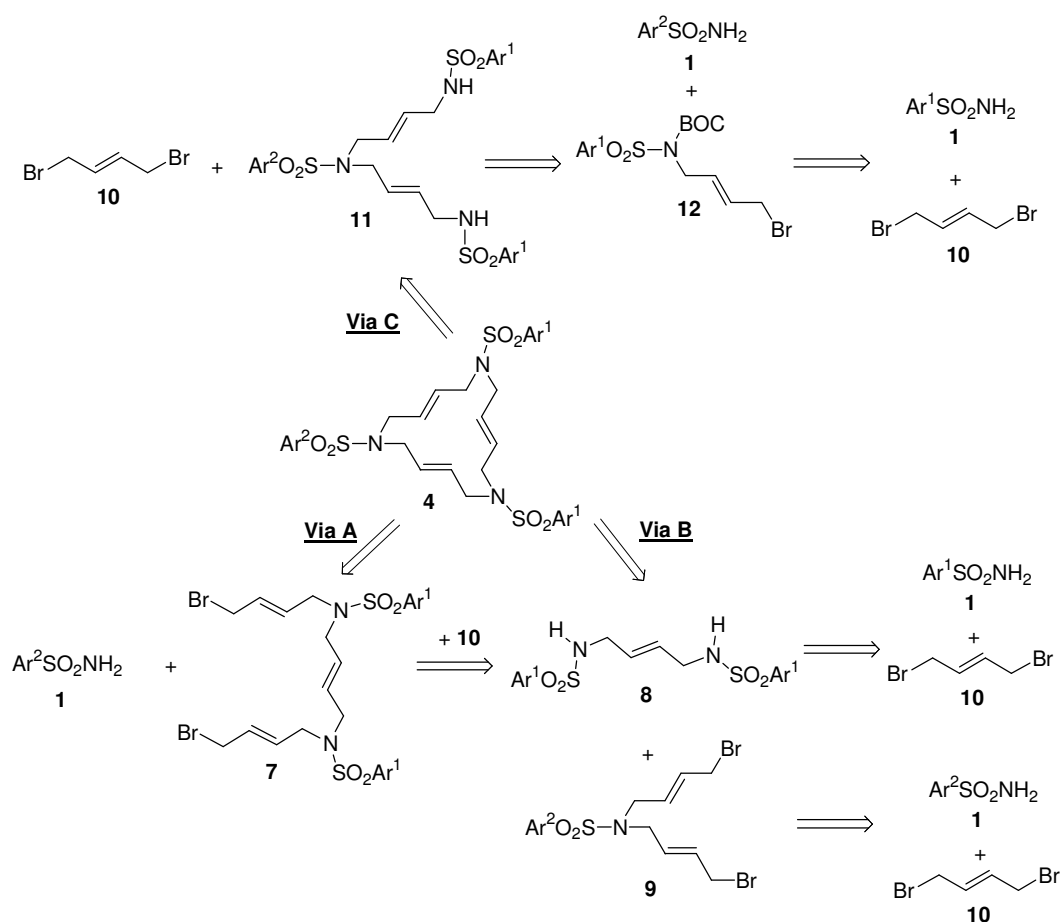
Figura I-4. Complexos de pal·ladi(0) amb olefines.

Així doncs, els complexos macrocíclics de tipus **5** són compostos excepcionals pel fet de contenir lligands de 15 membres nitrogenats i triolefínics, de tenir cadenes de quatre àtoms de carboni entre heteroàtoms que a més contenen una olefina, i de ser els primers compostos

³² (a) Itoh, K.; Ueda, J.; Hirai, K.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1977**, 877. (b) Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271. (c) Hiramatsu, M.; Shiozaki, K.; Fujinami, T.; Sakai, S. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 203. (d) Krause, J.; Haack, K.-J.; Pörschke, K.-R. *Chem. Commun.* **1998**, 1291. (e) Porth, S.; Bats, J. W.; Trauner, D.; Giester, G.; Mulzer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2015. (f) Krause, J.; Cestarc, G.; Haack, K.-J.; Seevogel, K.; Storm, W.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9807. (g) Kluwer, A. M.; Elsevier, C. J.; Bühl, M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3501. (h) Grundl, M. A.; Kennedy-Smith, J. J.; Trauner, D. *Organometallics* **2005**, 24, 2831.

³³ Per a un estudi estructural, veure: (a) Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1065. (b) Moseley, K.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 982. (c) Pierpoint, C. G.; Mazza, M. C. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1891. (d) Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y.; Bonnet, J. J.; Ibers, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253. Per a les propietats catalítiques, veure les revisions de les referències 1 i 16.

descrits on el pal·ladi(0) està coordinativament insaturat i les tres olefines que el coordinen pertanyen a una mateixa molècula, que a més és cíclica. Per altra banda, pensant en possibles aplicacions catalítiques, presenten el valor afegit de ser complexos de pal·ladi(0) lliures de fosfines. Aquesta excepcionalitat, juntament amb el fet que la reacció mitjançant la qual s'havien descobert no representava un camí sintètic vàlid per obtenir-los (s'obtenien amb rendiments baixos i resultava difícil aïllar-los del cru de reacció), va fer que es plantegés com a objectiu interessant la síntesi unívoca dels complexos de Pd(0) **5**. Les diferents estratègies proposades per obtenir els precursors macrocíclics **4**, basades en diferents desconnexions de l'anell, es recullen a l'**Esquema I-4**.³⁴ És important destacar que en tots els casos els productes de partida són les arilsulfonamides **1** i el precursor olefínic (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, tots ells compostos comercials o de fàcil preparació.



Esquema I-4. Anàlisi retrosintètica dels macrocicles **4**.

Utilitzant aquests camins sintètics, s'ha preparat una gran varietat de macrocicles **4**, introduint unitats aríliques de naturalesa molt diversa que han permès modular les propietats d'aquests

³⁴ (a) Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239. (b) Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; Lago, E.; Marchi, C.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329.

compostos o desenvolupar funcions molt determinades (**Figura I-5**).^{34,35} Fent-ne un breu repàs, s'han introduït arilsulfonamides que han permès modular les propietats físicoquímiques dels compostos, com la 2,4,6-triisopropilfenilsulfonamida, que dona gran solubilitat al producte en els dissolvents orgànics més comuns, la 3-perfluorooctilfenilsulfonamida, que confereix al producte solubilitat en dissolvents perfluorats, o la 4-metilfenilsulfonamida, que aporta cristal·linitat als compostos per facilitar l'obtenció de cristalls que es puguin estudiar per raigs X. També s'han introduït substituents que han permès una posterior funcionalització de l'anell, com la 4-vinilfenilsulfonamida, que ha permès la copolimerització amb estirè i divinilbenzè,^{34a} o la 4-fluorfenilsulfonamida, que permet preparar macrocicles més elaborats per substitució nucleòfila aromàtica.^{35a} Concretament, per desplaçament del F per etilendiamina i posteriors reaccions amb un anell de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, s'han obtingut estructures moleculars que contenen dues i tres unitats macrocíclics de tipus 4.^{35b} Finalment, també s'ha assajat la immobilització d'aquests macrocicles en materials híbrids orgànic-inorgànics, mitjançant la introducció de grups trialcoxisilil i l'ancorament posterior a gels de sílice mesoporosos o cogelificació pel mètode sol-gel.^{35c}

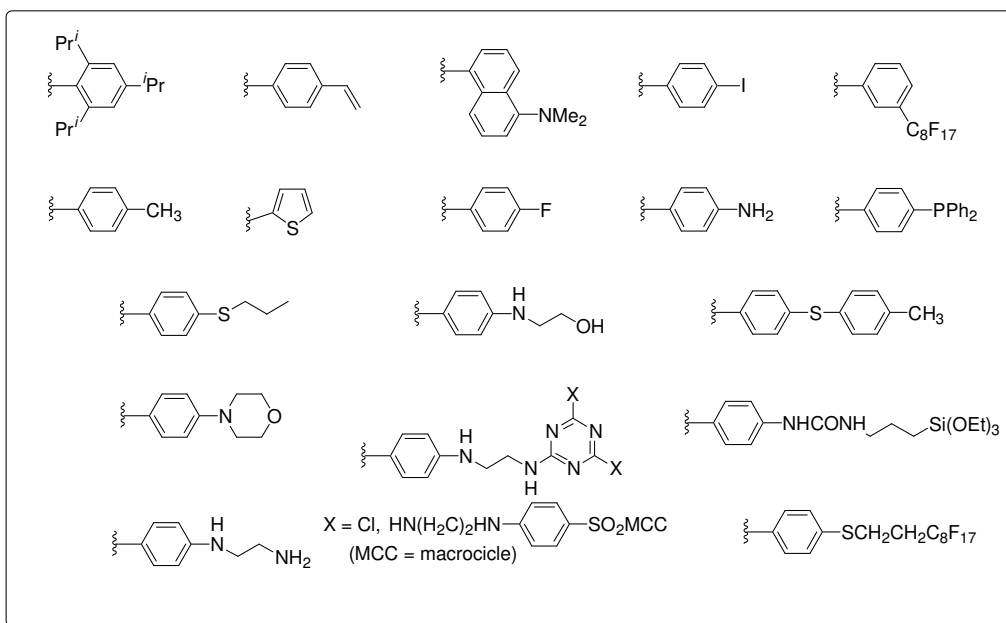


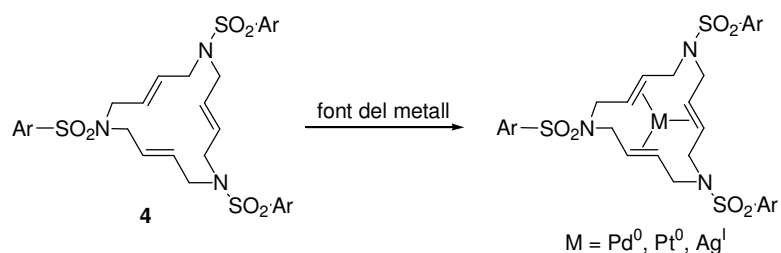
Figura I-5. Substituents arilsulfonílics introduïts en macrocicles de tipus 4

Un cop es van tenir els lligands macrocíclics 4, i havent observat la seva capacitat per complexar el pal·ladi, va resultar interessant estudiar més a fons la seva capacitat complexant amb diversos metalls de transició.³⁶ Dels estudis realitzats es va extreure que els complexos

³⁵ (a) Moreno-Mañas, M.; Spengler, J. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7769. (b) Masllorens, J.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2533. (c) Blanco, B.; Mehdi, A.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Reye, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789.

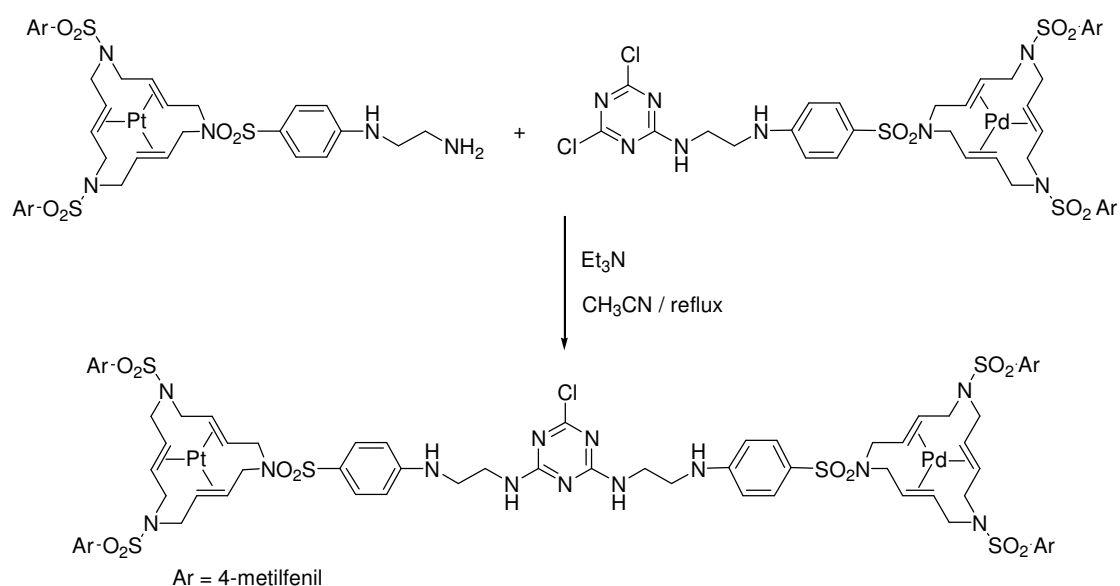
³⁶ Cerezo, S.; Cortès, J.; Lago, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1999.

formats amb Pd^0 , per tractament dels lligands amb tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0) o bis(dibenzilidenacetona)pal·ladi(0), van resultar ser molt estables, com també va resultar ser el cas dels complexos de Pt^0 , que es van sintetitzar emprant tetraquis(trifenilfosfina)platí(0) com a font de platí(0). Contràriament, els complexos amb Ag^I , preparats partint del tetrafluoroborat de plata(I) com a font de plata, van resultar tenir una estabilitat moderada i en molts casos no es van poder aïllar (**Esquema I-5**).



Esquema I-5. Reaccions de complexació dels lligands **4** amb diferents metalls de transició.

En el cas dels compostos macromoleculars bis-macrocíclics i tris-macrocíclics obtinguts a partir de l'anell de triazina, es van preparar també complexos heterobimetàl·lics de pal·ladi(0) i platí(0) (**Esquema I-6**).^{35b}

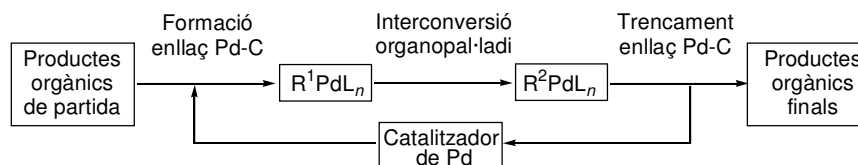


Esquema I-6. Preparació del compost heterobimetàl·lic de pal·ladi(0) i platí(0).

Un cop es va disposar d'un mètode de síntesi eficaç per a aquest nou tipus de complexos de pal·ladi(0), i considerant el gran potencial d'aquest metall en catàlisi, quedava pendent estudiar l'aplicabilitat catalítica d'aquestes estructures.

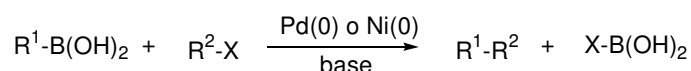
I.2.3. Reaccions catalitzades per pal·ladi: l'acoblament creuat de Suzuki i la reacció de Heck.

La síntesi de compostos orgànics mitjançant complexos d'organopal·ladi implica, de forma general, la formació d'enllaços Pd-C, una interconversió de l'intermedi format i el seu posterior trencament (**Esquema I-7**). Aquests processos solen ser estequiomètrics en pal·ladi; així, perquè el procés global sigui catalític, cal que el catalitzador de pal·ladi es regeneri en les condicions de reacció.



Esquema I-7

Sota aquest esquema general s'ha descrit una gran varietat de reaccions catalitzades per pal·ladi. Una de les reaccions més àmpliament utilitzades són els acoblaments creuats. Entre aquests, l'**acoblament creuat de Suzuki** ha trobat gran aplicació en la síntesi de compostos orgànics (**Esquema I-8**). En general, R¹ i R² són radicals basats en àtoms de carboni amb hibridació *sp* o *sp*², fet que dóna lloc a la formació de bifenils, arilètilens o arilacetilens. En aquesta reacció hi pren part el Pd⁰ (o bé el Ni⁰) com a metall catalític, i el B com a estequiomètric. El grup X és normalment un halur, però també es poden emprar alcohols (HO-), èters (RO-), triflats (CF₃SO₃-) o sulfurs (HS-) entre altres.



Esquema I-8. Esquema general de l'acoblament creuat de Suzuki.

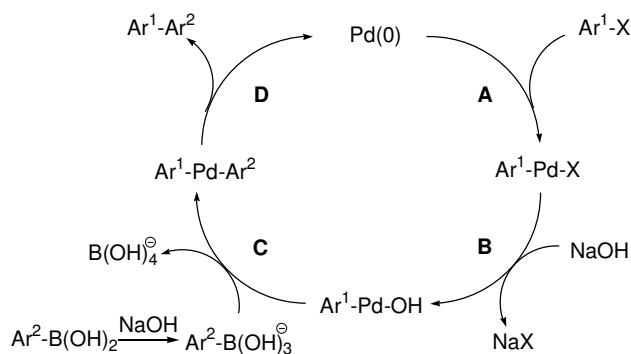
Des que Suzuki i col·l. van aportar els primers resultats d'acoblaments d'aquest tipus,³⁷ aquesta reacció s'ha convertit en una eina molt poderosa per a la formació d'enllaços C-C.³⁸ A més, els àcids arilborònics són molt estables i presenten una alta compatibilitat amb molts altres grups funcionals. Una mostra d'això és la gran quantitat d'àcids arilborònics que són assequibles comercialment.

³⁷ (a) Miyaura, N.; Yangui, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513. (b) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972.

³⁸ (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147. (c) Suzuki, A. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. Eds.: Diederich, F.; Stang, P. J.; Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 203. (d) Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, 2419.

Els acoblaments creuats de Suzuki presenten igualment avantatges sobre acoblaments similars catalitzats per pal·ladi que empren altres metalls estequiomètrics. L'acoblament de Stille, en què s'utilitza l'estany com a metall estequiomètric, també és compatible amb un gran nombre de grups funcionals, però té com a inconvenient la dificultat de separar els halurs de trialkilestany generats en la reacció. En aquest aspecte, les reaccions de Suzuki es duen a terme habitualment en heterofase (dissolvent orgànic/aigua), cosa que facilita l'aïllament de les sals de bor generades, que en el cas d'emprar bases minerals es trobaran com a borats alcalins en la fase aquosa.

A l'**Esquema I-9** es mostra el mecanisme postulat en el cas de tenir un àcid borònic i un halur arílic (s'han omès els lligands del pal·ladi per fer més clar l'esquema). El primer pas de la reacció és una addició oxidativa del Pd⁰ a l'halur orgànic, donant lloc a un complex de Pd(II) (etapa **A**, formació de l'enllaç Pd-C). Amb metalls catalítics que tenen un grau d'oxidació baix, s'afavoreix aquesta addició. En un segon pas la base desplaça l'anió halur per donar intermedis més reactius (etapa **B**). A continuació es produeix una reacció de transmetal·lació (etapa **C**, interconversió de l'organopal·ladi), seguida d'una eliminació reductiva per donar el producte d'acoblament amb recuperació del catalitzador (etapa **D**, trencament de l'enllaç Pd-C).



Esquema I-9. Mecanisme de l'acoblament creuat de Suzuki.

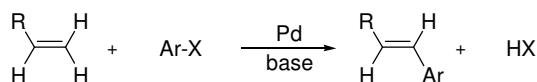
Mentre que la reacció d'acoblament de Suzuki amb halurs arílics i vinílics ha estat molt estudiada, l'aplicació d'aquest acoblament a substrats alquílics no s'ha desenvolupat fins fa relativament poc. Suzuki ja va descriure l'any 1992 l'acoblament de iodurs alquílics amb R-(9-BBN) sota catàlisi per Pd(PPh₃)₄,³⁹ però no ha estat fins més recentment que Fu i col·l. han desenvolupat metodologies més generals per a aquest tipus d'acoblaments.⁴⁰

Un altre tipus de reacció de formació d'enllaços C-C àmpliament utilitzada és la **reacció de Heck**, que consisteix en la reacció, catalitzada per pal·ladi(0), entre una olefina i un halur (o

³⁹ Ishiyama, T.; Abe, S.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1992**, 691.

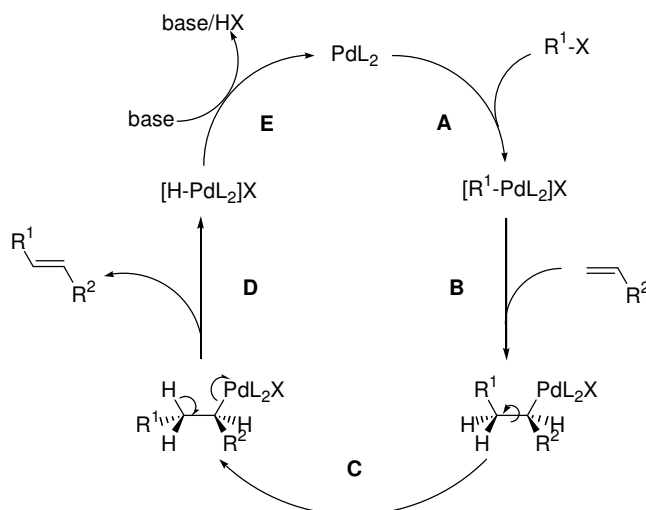
⁴⁰ Per a exemples recents veure: (a) Netherton, M. R.; Dai, C.; Neuschütz, K.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099. (b) Kirchhoff, J. H.; Dai, C.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945. (c) Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3910. (d) Kirchhoff, J. H.; Netherton, M. R.; Hills, I. D.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662. Per a un acoblament amb alquils secundaris veure: (e) Zhou, J. S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1340.

triflat) vinílic, arílic o heteroarílic en presència d'una base.⁴¹ Com a resultat de la reacció, s'obté l'arilació o alquenilació de l'olefina (**Esquema I-10**).



Esquema I-10. Esquema general de la reacció de Heck.

A l'**Esquema I-11** es mostra el mecanisme proposat per a aquesta reacció. La reacció s'inicia amb una addició oxidativa (etapa **A**, formació de l'enllaç Pd-C) del Pd(0) a l'halur. El complex de Pd(II) així format experimenta la inserció de l'olefina (etapa **B**, interconversió de l'organopalladi) Aquest procés és estereoselectiu en *syn*. A l'etapa **C** es produeix el gir de l'enllaç senzill C-C per adoptar la conformació adequada per donar lloc a la β-eliminació d'hidrogen (etapa **D**, trencament de l'enllaç Pd-C). Aquesta etapa també és estereoselectiva en *syn*. Finalment, i per acció de la base present en el medi, es recupera l'espècie catalítica PdL₂.

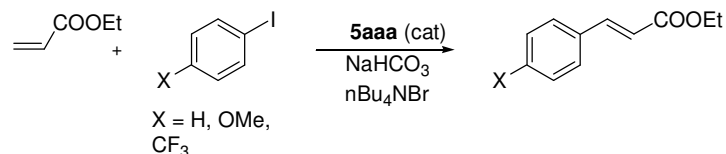


Esquema I-11. Mecanisme de la reacció de Heck.

En les reaccions de Heck s'han de tenir en compte diversos aspectes. En primer lloc, els halurs emprats no poden tenir protons en posició β (per evitar la competència amb la β-eliminació) per

⁴¹ Per a articles rellevants i de revisió recents, veure: (a) Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146. (b) Heck, R. F. *Org. React.* (N.Y.) **1982**, *27*, 345. (c) Heck, R. F. "Vinyl Substitutions with Organopalladium Intermediates". A *Comprehensive Organometallic Synthesis*. Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.; Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 4, cap. 4.3. (d) de Meijere, A.; Diederich, F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2a ed.; Wiley, Weinheim, **2004**, vol. 1, capítol 5. (e) Larhed, M.; Hallberg, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Negishi, E.; Wiley, New York, **2002**, cap. IV.2.2.1. (f) de Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379. (g) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2. (h) Negishi, E.; Copéret, C.; Ma, S.; Liou, S. Y.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365. (i) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427. (j) Genet, J. P.; Savignac, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305. (k) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (l) Whitcombe, N. J.; Kuok-Hii, K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 7449. (m) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945.

condicions emprades van ser les de Jeffery,⁴⁴ que permeten treballar a temperatures més baixes.

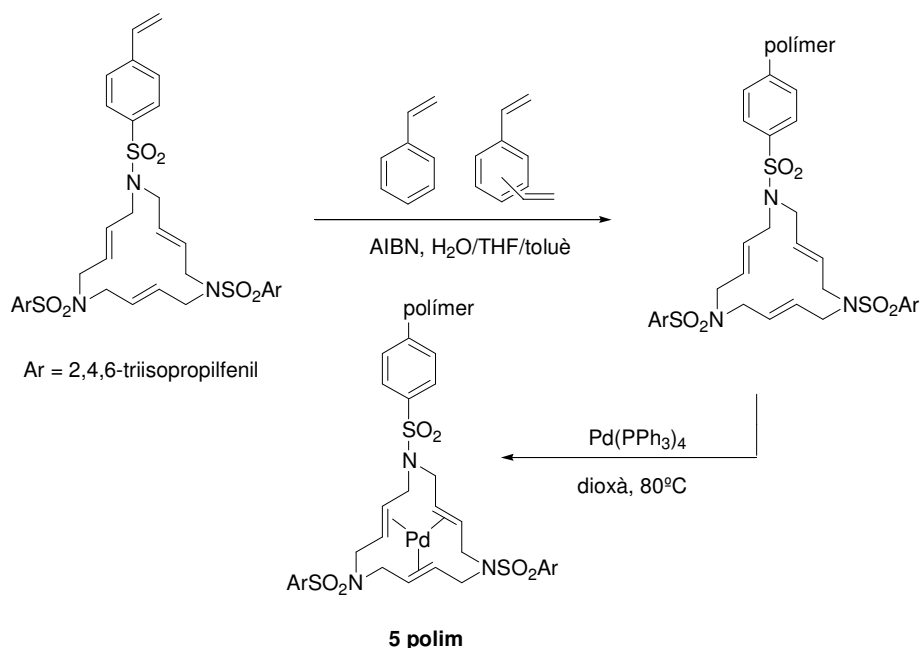


Esquema I-13. Obtenció de 3-arylpropenoats d'etil emprant **5aaa** com a catalitzador.

Aquesta reacció va donar rendiments desiguals d'arylpropenoats d'etil depenent dels efectes electrònics dels diferents substituents, **X**, sobre el iodur d'aryl. Malgrat que s'entreveia una tendència a recuperar més catalitzador inalterat (no descomplexat) com més baixa era la temperatura del sistema, els temps de reacció necessaris eren massa llargs perquè es pogués considerar un procés operatiu. A més, no es deixava d'obtenir en cap cas el lligand **4aaa** lliure com a molt majoritari respecte al complex de Pd(0), **5aaa**.

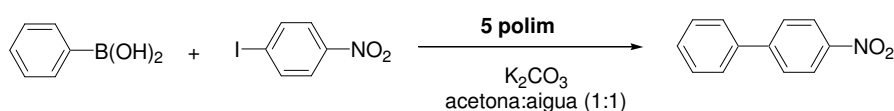
Atesa l'activitat catalítica mostrada per **5aaa** en reaccions de Suzuki, es va pensar en modificar-lo estructuralment per convertir-lo en un catalitzador heterogeni, i facilitar-ne així la recuperació i reutilització. Concretament, es va escollir l'ancorament del macrocicle nitrogenat triolefínic a un polímer orgànic de poliestirè entrecreuat. Per assolir aquest objectiu es va haver de sintetitzar prèviament un precursor macrocíclic de tipus **4** contenint una unitat de 4-vinilfenil i realitzar-ne la copolimerització radicalària corresponent amb estirè i divinilbenzè, en presència de l'iniciador radicalari AIBN. El polímer obtingut es va carregar posteriorment amb Pd(0) per tractament amb Pd(PPh₃)₄ (**Esquema I-14**).

⁴⁴ Jeffery, R. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.



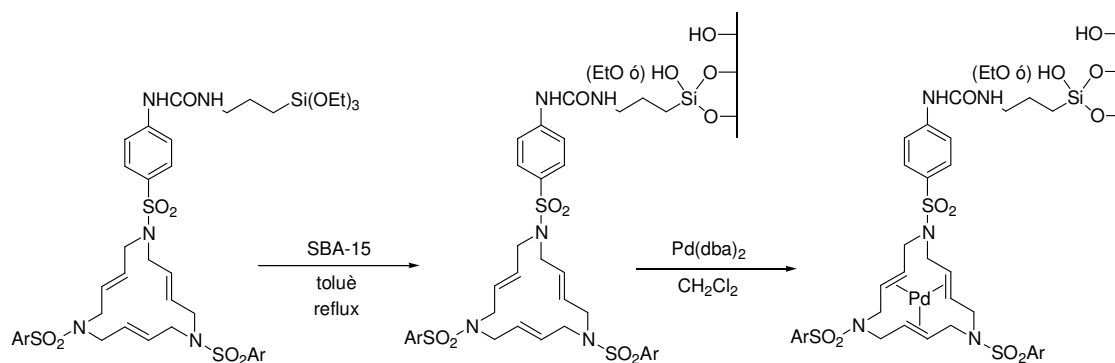
Esquema I-14. Estratègia per a la immobilització del complex macrocíclic **5** a un polímer orgànic.

El material polimèric obtingut es va assajar en les mateixes reaccions d'acoblament creuat de Suzuki Csp^3-Csp^2 que el catalitzador homogeni corresponent, obtenint-se rendiments del mateix ordre, però podent-se recuperar el catalitzador d'una manera molt més simple: mitjançant una filtració de la mescla de reacció. A més, amb aquest protocol es va poder reutilitzar fins a cinc vegades sense pèrdua d'activitat catalítica.^{34a} Per altra banda, també es va aplicar aquest material en reaccions d'acoblament creuat Csp^2-Csp^2 per generar biarils, obtenint-se molt bons resultats tant pel que fa als rendiments com a la recuperació i reutilització de l'espècie catalítica (**Esquema I-15**).



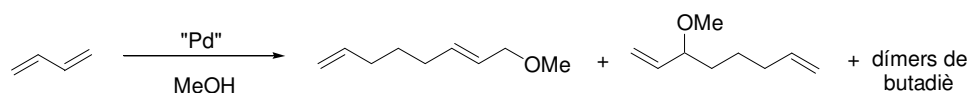
Esquema I-15. Acoblament creuat de Suzuki Csp^2-Csp^2 emprant el catalitzador polimèric de pal·ladi(0).

Un altre tipus de suport sòlid utilitzat per immobilitzar complexos de tipus **5** són els materials híbrids orgànic-inorgànics. Mitjançant monòmers convenientment funcionalitzats amb grups trialcoxisilil, es van preparar una sèrie de materials híbrids pel mètode sol-gel i també per ancorament a gels de sílice mesoporosos. Els materials obtinguts van mostrar bona activitat i recuperació pels mateixos acoblaments de Suzuki assajats anteriorment. Tanmateix, es va observar una certa pèrdua d'activitat catalítica en ser reutilitzats (**Esquema I-16**).^{35c}



Esquema I-16. Estratègia per obtenir materials híbrids orgànic-inorgànics funcionalitzats amb complexos de tipus 5.

Els complexos macrocíclics de pal·ladi(0) es van assajar també com a catalitzadors en la telomerització del butadiè amb metanol, en col·laboració amb el grup dels professors Muzart i Hénin de la Universitat de Reims (França) (**Esquema I-17**).⁴⁵



Esquema I-17. Telomerització del butadiè emprant metanol com a nucleòfil.

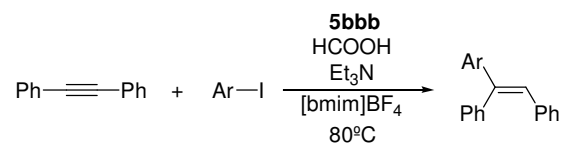
Es va comprovar que el complex **5aaa** no tenia activitat catalítica si no s'addicionaven fosfines al medi de reacció, cosa que fa pensar en una espècie de Pd(0) coordinada a fosfines com a verdadera espècie catalítica. Tanmateix, cal destacar que el sistema catalític format per Pd₂(dba)₃.CHCl₃ / **4aaa** / 3PPh₃ es va mostrar més efectiu que el corresponent Pd₂(dba)₃.CHCl₃ / 3PPh₃ sense lligand macrocíclic afegit. El lligand **4aaa** exercia el paper de recuperador de l'espècie catalítica, aconseguint-se recuperar el pal·ladi introduït quantitativament en forma de complex de Pd(0), **5aaa**, evitant així la seva precipitació en el medi de reacció. Es va poder reciclar el catalitzador fins a cinc vegades, però essent necessària la introducció de nou lligand fosfina en cada reutilització.

En col·laboració amb el grup del professor Cacchi, de la Universitat La Sapienza de Roma es van utilitzar complexos de pal·ladi(0) del tipus **5** (en concret el complex **5bbb** (Ar = 4-metilfenil)) en reaccions d'hydroarilació d'alquins en el si de líquids iònics (**Esquema I-18**).⁴⁶ Aquesta reacció va donar uns rendiments equiparables en tetrafluoroborat de 1-butil-3-metilimidazole als obtinguts amb el mateix sistema catalític en DMF. A més, la dissolució catalítica iònica es va

⁴⁵ (a) Estrine, B.; Blanco, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Moreno-Mañas, M.; Muzart, J.; Pena, C.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7055. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Spengler, J.; Chevrin, C.; Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 274.

⁴⁶ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5537.

poder reciclar i reutilitzar en reaccions posteriors. Aquest procés s'ha aplicat a la preparació de 3-arilquinolines a través d'un procés dominat d'arilació i ciclació.



Esquema I-18. Arilació d'alquins en líquids iònics.

Finalment, s'ha de comentar que el complex **5aaa** ha estat emprat pel professor Suau, de la Universitat de Màlaga, en un acoblament de Suzuki com a pas clau en la síntesi d'aporfinoïdes. Els rendiments no han superat el 20 % però s'ha aconseguit recupera totalment l'espècie catalítica.⁴⁷

Tots els estudis al voltant dels macrocicles **4** i complexos **5** s'han recollit en dos articles de revisió.⁴⁸

⁴⁷ Suau, R.; Rico, R.; Nájera, F.; Ortiz-López, F. J.; López-Romero, J. M.; Moreno-Mañas, M.; Roglans, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5725.

⁴⁸ (a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Arkivoc* **2004** (part IV), 109 (<http://www.arkat-usa.org>). (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3669.

I.3. Catàlisi per ruteni

I.3.1. Introducció a l'electroquímica i reactivitat dels complexos de ruteni

La química dels complexos de ruteni ha rebut molta atenció en les darreres dècades. El ruteni és l'únic element de la taula periòdica (a banda de l'osmi) que pot presentar valència +8, i el conjunt dels seus complexos cobreix el rang complet d'onze estats d'oxidació teòricament possibles per a un metall de transició,⁴⁹ de -2 en $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ fins a +8 en RuO_4 , corresponents a configuracions electròniques des de d^0 fins a d^{10} . L'estabilitat cinètica del ruteni en estats d'oxidació molt diversos, la naturalesa sovint reversible de les seves parelles redox i la relativa simplicitat sintètica per a l'obtenció dels complexos corresponents, converteixen els complexos de ruteni en entitats particularment interessants a estudiar.

L'aplicació dels complexos de ruteni comprèn molts camps diferents de la química. S'ha observat una clara correlació entre les propietats que presenten els complexos i la naturalesa dels lligands coordinats al centre metàl·lic. Així, per exemple, hi ha complexos de ruteni que mostren propietats específiques en els camps de l'òptica no-lineal,⁵⁰ el magnetisme,⁵¹ els sensors moleculars⁵² o els cristalls líquids.⁵³ Per altra banda, els complexos de ruteni amb lligands polipiridílics, els més estudiats fins al dia d'avui (com a conseqüència de les seves interessants propietats espectroscòpiques, fotofísiques, fotoquímiques i electroquímiques), han tingut aplicació en camps científics tan diversos com són la fabricació de dispositius electrònics moleculars,⁵⁴ com a agents de reconeixement i trencament de l'ADN per a finalitats

⁴⁹ W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 179.

⁵⁰ (a) Bella, S. D. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 30, 355. (b) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 349. (c) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291. (d) Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A. J.; Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175. (e) Long, N. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21. (f) Nalwa, H. S. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349. (g) Whithall, I. R.; Humphrey, M. J.; Persoons, M. A.; Houbrechts, S. *Organometallics* **1996**, 15, 1935.

⁵¹ (a) Desplanches, C.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1756. (b) Larionova, J.; Mombelli, B.; Sanchiz, J.; Khan, O. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 679. (c) Posselt, D.; Badur, W.; Steiner, M.; Baumgarten, M. *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 3299. (d) Hmyene, M.; Yassar, A.; Escorne, M.; Percheron-Guegan, A.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 564.

⁵² (a) Perason, A. J.; Hwang, J. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3533. (b) Padilla-Tosta, M. E.; Lloris, J. M.; Martínez-Mañez, R.; Pardo, T.; Sancenón, F.; Soto, J.; Marcos, M. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1221.

⁵³ (a) Aquino, M. A. S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 141. (b) Bruce, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2983. (c) Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861. (d) Dembexk, A. A.; Burch, R. R.; Feiring, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2087. (e) Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215. (f) Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375.

⁵⁴ (a) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Mohapatra, P. P.; Godinez, L. A. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1493. (b) Mishra, L.; Yadaw, A. K.; Govil, G. *Indian J. Chem. Sect A* **2003**, 42, 1797. (c) Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 1. (d) El-Ghayoury, A.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 185. (e) Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyeler, A.; DeCola, L.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 155. (f) Venturi, M.; Serroni, S.; Juris, A.; Campagna, S.; Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 193. (g) DeCola, L.; Belser, P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177,

terapèutiques,⁵⁵ o com a fotosensors per a la conversió fotoquímica de l'energia solar.⁵⁶ Tanmateix, la línia d'aplicació en què més s'ha aprofundit és el disseny de complexos de ruteni que presentin propietats catalítiques en transformacions químiques, tant de substrats orgànics com inorgànics.⁵⁷ L'interès d'aquests complexos en aquesta àrea de la química s'explica de forma general per la poca dificultat sintètica que implica la seva obtenció, per la seva elevada activitat catalítica en condicions de reacció relativament suaus, per l'elevada selectivitat que presenten i per la possibilitat que ofereixen de modular de forma simple l'activitat dels sistemes mitjançant la modificació de l'esfera de coordinació del metall. En particular, els complexos polipiridílics de ruteni que contenen lligands aqua han estat molt emprats en reaccions d'oxidació, com es comentarà més endavant, ja que són oxidants molt versàtils des d'un punt de vista mecanístic. Per altra banda, complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina s'han aplicat amb èxit com a catalitzadors en reaccions d'hidrogenació⁵⁸ i de transferència d'hidrogen.⁵⁹ Més recentment, els complexos polipiridílics d'aquest metall també han trobat

301. (h) Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26. (i) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.

⁵⁵ (a) Jiang, C. W.; Chao, H.; Hong, X. L.; Li, H.; Mei, W. J.; Ji, L. N. *Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 773. (b) Ossipov, D.; Gohil, S.; Chattopadhyaya, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13416. (c) Chao, H.; Mei, W. H.; Huang, Q. W.; Ji, L. N. *Inorg. Biochem.* **2002**, *92*, 165. (d) Hotze, A. C. G.; Broekhuisen, M. E. T.; Velders, A. H.; Vanderschilden, K.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 369. (e) Delaney, S.; Pascaly, M.; Bhattacharya, P. K.; Han, K.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1966. (f) Liu, J. G.; Ji, L. N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2000**, *16*, 195. (g) Hotze, A. C. G.; Velders, A. H.; Vgozzoli, F.; Biaginicini, M.; Manottilanfredi, A. M.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3838. (h) Liu, J. G.; Ye, B. H.; Li, H.; Zhen, Q. X.; Ji, L. N.; Fu, Y. H. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 265. (i) Zhen, Q. X.; Ye, B. H.; Zhang, Q. L.; Liu, J. G.; Li, H.; Ji, L. N.; Wang, L. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 47.

⁵⁶ (a) Islam, A.; Sugihara, H. *J. Photochem. and Photobiol. A-Chemistry* **2003**, *158*, 131. (b) Hammarstrom, L.; Sun, L. C.; Akermark, B.; Styring, S. *Catal. Today* **2000**, *58*, 57. (c) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347. (d) Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1003. (e) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163. (f) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85. (g) Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159. (h) Trammell, S. A.; Moss, J. A.; Yang, J. C.; Nakhle, B. M.; Slate, C. A.; Odobel, F.; Sykora, M.; Erickson, B. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3665. (i) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49. (j) Gallagher, L. A.; Serron, S. A.; Wen, X.; Hornstein, B. J.; Dattelbaum, D. M.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2089. (k) Cecchet, F.; Giocchini, A. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Alebbi, M.; Bignozzi, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3926. (l) Heimer, T. A.; D'Arcangelis, S. T.; Farzad, F.; Stipkala, J. M.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5319. (m) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. (n) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, E.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

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

⁵⁸ (a) Noyori, R.; Koizumi, M.; Ishii, D.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227. (b) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Yamakawa, M.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4872.

⁵⁹ (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. (b) Fuffi, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521. (c) Gao, J.-X.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 1087. (d) Matsumura, K.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738. (e) Braunstein, P.; Fryzuk, M. D.; Naud, F.; Rettig, S. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 589. (f) Hartmann, R.; Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3581. (g) Pastó, M.; Riera, A.; Pericàs, M. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2337.

aplicació en reaccions de formació d'enllaços C-C com, per exemple, en la ciclopropanació d'olefines.⁶⁰

I.3.2. Oxocomplexos polipiridílics de ruteni

Durant les dècades compreses entre 1940 i 1960 van aparèixer un seguit de contribucions científiques de la mà de Frances P. Dwyer que van representar l'inici de la química sintètica dels complexos polipiridílics de ruteni i osmi.⁶¹ Des de llavors fins a l'actualitat, els procediments sintètics descrits en aquests primers treballs s'han ampliat i millorat considerablement. En aquest sentit, destaca l'aportació de Meyer i col·l., els quals han realitzat un estudi sistemàtic d'aquests complexos al llarg dels últims trenta anys, posant de manifest la rellevància de les seves propietats reactives en base a l'accessibilitat d'estats excitats de llarga vida i d'estats d'oxidació compresos entre M(II) i M(VI).⁶²

Existeix una extensa química de coordinació relacionada amb complexos hexacoordinats de ruteni i lligands de tipus polipiridílic (**Figura I-6**).

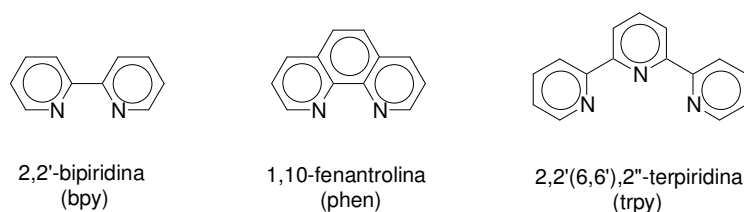


Figura I-6. Lligands polipiridílics comuns en complexos de ruteni.

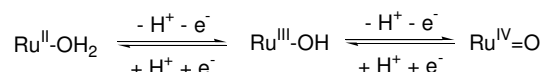
Aquest tipus de lligands es caracteritzen pel fet d'aportar una notable estabilitat als complexos dels quals formen part, gràcies a la seva resistència a l'oxidació i a la seva capacitat de coordinació, afavorida per l'efecte quelat, que els converteix en lligands poc làbils. Tanmateix, el tret clau que fa realment interessant la química redox d'aquests complexos és la presència addicional de lligands aqua coordinats al centre metàl·lic, ja que en aquests casos els estats d'oxidació elevats Ru(IV), Ru(V) i Ru(VI) es fan accessibles a través de la pèrdua de protons que es produeix paral·lelament a l'oxidació del centre metàl·lic. D'aquesta manera s'obté la formació de complexos metall-oxo. Per exemple, pel cas de tenir una sola molècula d'aigua

⁶⁰ (a) Doyle, M. P.; Peterson, C. S.; Zhou, Q.-L.; Nishiyama, H. *Chem. Commun.* **1997**, 211. (b) Miller, J. A.; Jin, W.; Nguyen, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2953. (c) Doyle, M. P.; Forbes, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911. (d) Baratta, W.; Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Rigo, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 3664. (e) Iwasa, S.; Takezawa, F.; Tuchiya, T.; Nishiyama, H. *Chem. Commun.* **2001**, 59. (f) Nishiyama, H.; Itoh, Y.; Matsumoto, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223.

⁶¹ Dwyer, F. P. J.; Mellor, D. P. *Chelating agents and metal chelates*; New York: Academic Press: **1964**.

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

coordinada, tal com es resumeix a l'**Esquema I-19**, l'oxidació de l'aquocomplex provoca la pèrdua seqüencial de protons, a causa de l'augment de l'acidesa dels protons del lligand aqua.



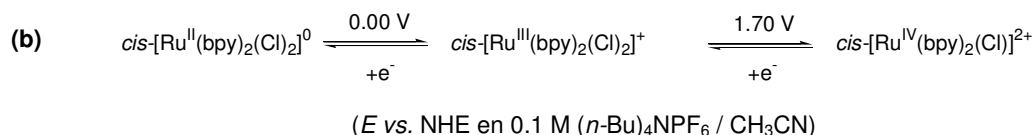
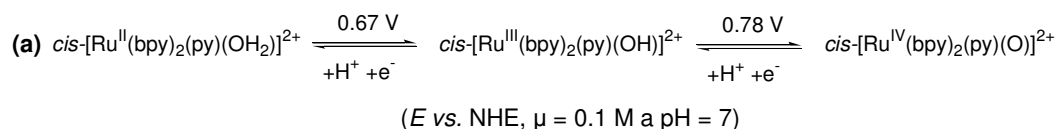
Esquema I-19

Aquesta capacitat de perdre i guanyar protons durant els processos redox explica el comportament redox dependent del pH dels aquocomplexos. A mesura que el pH augmenta, el potencial redox de les transicions Ru(III/II) i Ru(IV/III) disminueix com a conseqüència directa del fet que els estats d'oxidació elevats tendeixen a ser més acídics. La relació entre el pH del medi i el potencial redox ve donada per l'equació de Nernst, de manera que, per a 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:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - 0.059 (m/n) \text{ pH} \quad (\text{I-1})$$

Els equilibris redox es combinen alhora amb els equilibris àcid-base de cadascuna de les espècies involucrades, i la dependència del potencial d'ona mitja, $E_{1/2}$, respecte al rang complet de pH es representa en els anomenats diagrames de Pourbaix (veure **Figura I-7** més endavant).

A l'**Esquema I-20** es pot observar l'efecte, en els valors del potencial redox, de la presència d'una molècula d'aigua coordinada al centre metàl·lic.



Esquema I-20

Com se suggereix a l'**Esquema I-20a**, els potencials de les parelles redox Ru(III/II) i Ru(IV/III) de l'aquocomplex presenten una dependència complexa amb el pH. Comparant els valors del potencial entre l'aqu i el clorocomplex (**Esquema I-20b**), es pot observar una diferència remarcable pel que fa a la separació entre les parelles Ru(III/II) i Ru(IV/III). Per al clorocomplex aquesta és de 1.7 V, mentre que per a l'aquocomplex és només de 0.11 V.

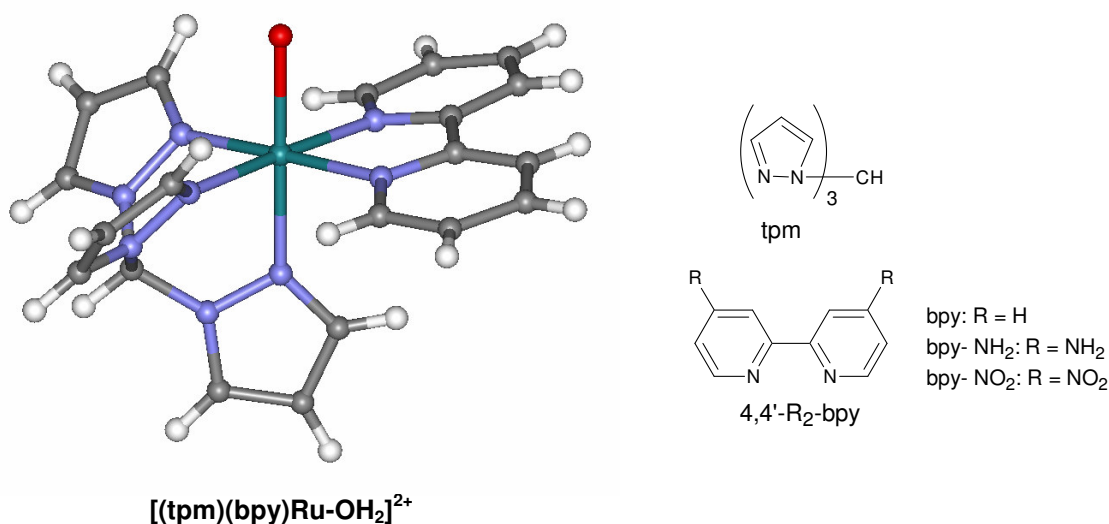
Aquesta observació apunta una estabilització important del Ru(IV) en entorns de coordinació que contenen una molècula d'aigua, provocant així una situació propera al solapament dels

potencials de les dues parelles redox involucrades.⁶³ Aquest quasi solapament té conseqüències molt importants en la reactivitat d'aquest tipus de complexos, ja que, termodinàmicament i a pH 7, la seva capacitat oxidant a dos electrons és gairebé tan bona com a un electró.

I.3.3. Modulació de la capacitat catalítica dels oxocomplexos de ruteni

La reactivitat dels oxocomplexos de ruteni està condicionada per diversos factors que modifiquen els valors del potencial d'ona mitja, $E_{1/2}$, i també l'estabilitat de la mateixa molècula, determinant d'aquesta manera els processos que és capaç de dur a terme. Un dels factors més estudiats en aquest sentit és l'efecte de la modificació dels lligands presents en l'esfera de coordinació en els potencials redox i, per tant, en la reactivitat dels oxocomplexos. Aquesta possible modulació de l'activitat, juntament amb el gran interès industrial per adquirir catalitzadors selectius en reaccions d'oxidació, ha fet sorgir en les últimes dècades un gran nombre d'estudis sistemàtics sobre les propietats redox d'aquests complexos contenint lligands de naturalesa molt diversa.⁶⁴

S'ha estudiat, per exemple, l'efecte que produeix sobre el potencial redox la modificació de les propietats electròniques del lligand 2,2'-bipiridina mitjançant la incorporació de diferents grups funcionals sobre el lligand. En el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (on *tpm* = tris(1-pirazolil)metà), la coordinació de diferents lligands 4,4'- R_2 -bpy (que es mostren a l'**Esquema I-21**) produeix una variació en els valors de $E_{1/2}$, tal com s'observa a la **Taula I-1**.



Esquema I-21

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

⁶⁴ (a) Roecker, L.; Kutner, W.; Gilbert, J. A.; Simmons, M.; Murray, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3784. (b) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1845. (c) Dvletoglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4120. (d) Suen, H. F.; Wilson, S. W.; Pomerantz, M.; Walsh, J. K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 786.

Taula I-1. Paràmetres electroquímics per als tres aquocomplexos de ruteni.^a

Complex	$E_{1/2}$ (V)			$\Delta E_{1/2}$ (mV) ^b	pKa(II)	pKa(III)
	Ru ^{III/II}	Ru ^{IV/III}	Ru ^{IV/II}			
1 [Ru ^{II} (tpm)(bpy-NO ₂)(OH ₂) ²⁺	0.75	0.57	0.66	180	8.7	1.0
2 [Ru ^{II} (tpm)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.71	0.40	0.55	310	10.8	1.9
3 [Ru ^{II} (tpm)(bpy-NH ₂)(OH ₂) ²⁺	0.59	0.21	0.40	380	11.4	3.5

^a En H₂O i a pH 7.0, T = 22 °C, I = 0.1 M. Potencials respecte SSCE. ^b $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{Ru(IV/III)}) - E_{1/2}(\text{Ru(III/II)})$.

A la **Figura I-7** es mostra el diagrama de Pourbaix simulat per a cada complex.

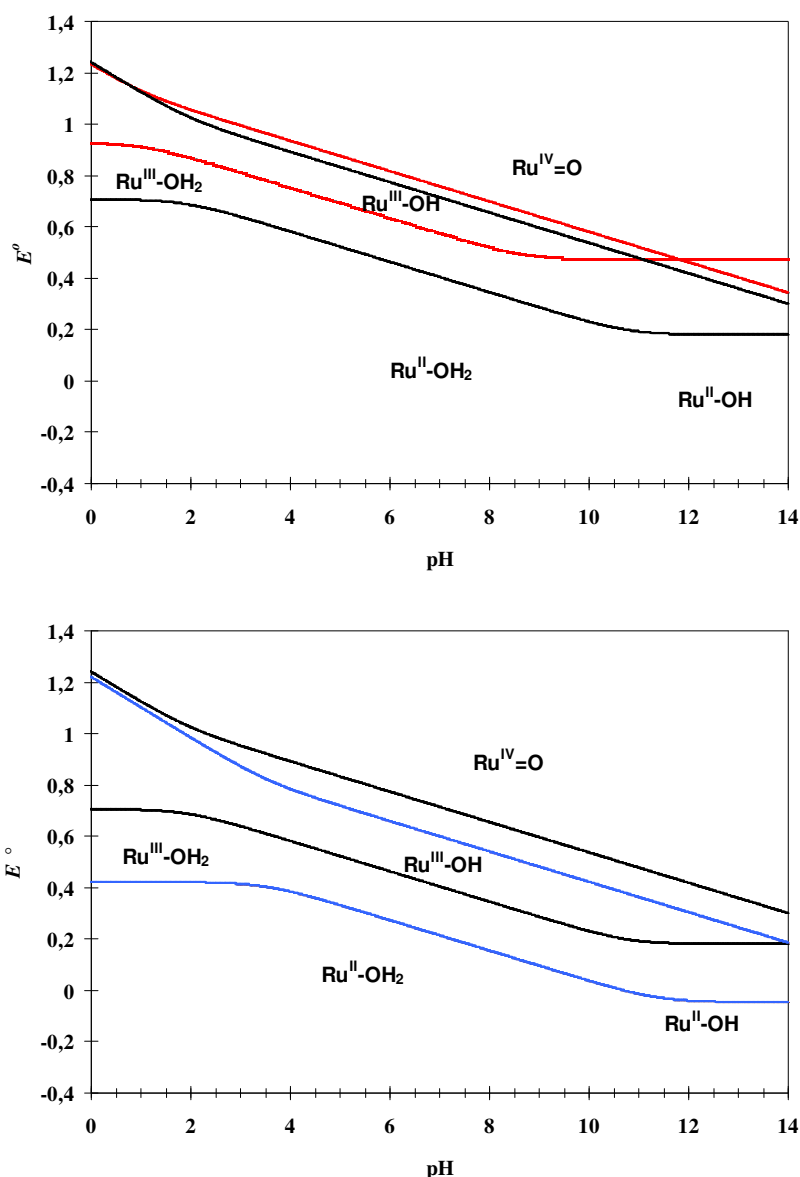
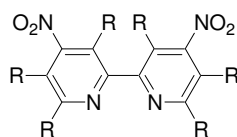


Figura I-7. Diagrames de Pourbaix simulats per als complexos [Ru^{II}(tpm)(bpy)(OH₂)²⁺] en negre, [Ru^{II}(tpm)(bpy-NO₂)(OH₂)²⁺] en vermell i [Ru^{II}(tpm)(bpy-NH₂)(OH₂)²⁺] en blau.

En general, es pot observar que els potencials redox $E_{1/2}$ disminueixen en presència de grups electró-donors en posició 4 i 4' del lligand *bpy* (**Taula I-1**, entrada 3), mentre que amb substituents electró-atraients augmenten (**Taula I-1**, entrada 1). La parella III/II és marcadament més sensible als canvis en la naturalesa electrònica dels substituents que la parella IV/III. Com a resultat, la diferència entre els potencials IV/III i III/II ($\Delta E_{1/2}$) i per tant la zona d'estabilitat de l'espècie de Ru(III), és més gran amb grups donadors de densitat electrònica, i més petita amb grups acceptors, en comparació amb el complex que conté el lligand *bpy* no substituït (**Taula I-1**, entrada 2).

El valor de $\Delta E_{1/2}$ té implicacions importants en la reactivitat dels aquocomplexos de ruteni. Com menor és el seu valor, la capacitat de dur a terme un procés bielectrònic és gairebé igual a la d'un monoelectrònic. Els processos a dos electrons solen ser processos concertats i resulten molt interessants, ja que permeten evitar la formació de subproductes en les reaccions d'oxidació de substrats orgànics, a diferència dels monoelectrònics, que transcorren via intermedis radicalaris.⁶⁵

En els aquocomplexos de ruteni es pot arribar a observar una regió de pH en què el potencial redox Ru(III/II) és superior al corresponent a la parella Ru(IV/III), és a dir, una regió en què té lloc un procés bielectrònic Ru(IV/II). Aquesta regió s'anomena zona d'inversió, i la trobem a valors de pH molt bàsics en general. Per exemple, pel cas del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy-NO}_2)(\text{OH}_2)]^{2+}$ (en vermell a la **Figura I-7**), aquesta zona s'observa a partir de pH gairebé 12, mentre que per a $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy-NH}_2)(\text{OH}_2)]^{2+}$ aquesta regió no apareix encara a pH = 14. En tenir inversió a un pH tan bàsic, és complicat treballar en aquesta regió, i sovint no és viable. Un repte important consisteix, doncs, en aconseguir estendre la zona d'inversió a un rang més ampli de valors del pH. Segons els resultats comentats fins a aquest moment, amb un lligand *bpy* contenint grups suficientment electró-atraients es podria arribar teòricament a assolir aquest objectiu. A la pràctica, però, els lligands del tipus que es mostra a la **Figura I-8** no existeixen.



R = subst. electró-atraient com NO₂

Figura I-8

Fins a aquest punt s'ha estudiat l'efecte en els potencials redox de variar la naturalesa electrònica dels substituents sobre un lligand. Ara bé, què passa amb els potencials si l'efecte es trasllada directament sobre el centre metàl·lic? La **Taula I-2** mostra la informació més rellevant que s'extreu de l'estudi d'aquocomplexos de ruteni contenint lligands de naturalesa molt diversa.

⁶⁵ (a) Keene, F. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 121. (b) Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 221C.

Taula I-2. Paràmetres electroquímics per a aquocomplexos de ruteni^a

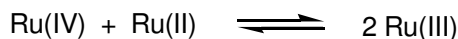
Entrada	Complex	E _{1/2} (V)			ΔE _{1/2} ^b	ΣE _L ^e
		Ru ^{III/II}	Ru ^{IV/III}	Ru ^{IV/II}		
1	[Ru(NH ₃) ₅ (OH ₂) ²⁺	-0.33	0.35	0.01	0.68	0.35
2	[Ru(trpy)(acac)(OH ₂) ⁺	0.19	0.56	0.38	0.37	0.59
3	[Ru(trpy)(C ₂ O ₄)(OH ₂) ⁺	0.16	0.45	0.31	0.29	0.47
4	[Ru(trpy)(OH ₂) ₃ ²⁺ ^c	0.35	0.64	0.50	0.29	0.65
5	<i>trans</i> -[Ru(trpy)(pic)(OH ₂) ⁺	0.21	0.45	0.33	0.24	0.75
6	<i>cis</i> -[Ru(trpy)(pic)(OH ₂) ⁺	0.38	0.56	0.47	0.22	0.75
7	<i>cis</i> -[Ru(6,6'-Me ₂ -bpy) ₂ (OH ₂) ₂ ²⁺ ^c	0.57	0.73	0.65	0.16	0.83
8	[Ru(trpy)(tmen)(OH ₂) ²⁺	0.36	0.59	0.48	0.13	0.87
9	[Ru(trpy)(phen)(OH ₂) ²⁺	0.50	0.60	0.55	0.10	1.27
10	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (py)(OH ₂) ²⁺	0.42	0.53	0.48	0.11	1.27
11	[Ru(trpy)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.49	0.62	0.56	0.13	1.27
12	<i>cis</i> -[Ru(trpy)(4,4'-((CO ₂ Et) ₂ bpy)(OH ₂) ²⁺	0.66	0.80	0.73	0.13	1.30
13	<i>cis</i> -[Ru(trpy)(4,4'-Me ₂ -bpy) ₂ (OH ₂) ²⁺	0.47	0.61	0.54	0.14	1.23
14	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (AsPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.50	0.67	0.59	0.17	1.33
15	<i>cis</i> -[Ru(bpy)(biq)(PEt ₃)(OH ₂) ²⁺	0.45	0.63	0.54	0.18	1.30
16	[Ru(tpm)(4,4'-(NO ₂) ₂ -bpy)(OH ₂) ²⁺	0.56	0.75	0.66	0.19	1.32
17	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (Pet ₃)(OH ₂) ²⁺	0.46	0.67	0.57	0.21	1.34
18	<i>cis</i> -[Ru(bpy)(biq)(PPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.48	0.70	0.59	0.22	1.35
19	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (P(i-Pr) ₃)(OH ₂) ²⁺	0.45	0.68	0.57	0.23	1.35
20	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.50	0.76	0.63	0.36	1.39
21	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (SbPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.52	0.80	0.66	0.28	1.38
22	[Ru(trpy)(dppene)(OH ₂) ²⁺ ^d	1.17	1.53	1.35	0.36	1.45

^a En H₂O i a pH 7.0, T = 22 °C, I = 0.1 M. Potencials respecte SSCE. ^b ΔE_{1/2} = E_{1/2}(Ru(IV/III) – E_{1/2}(Ru(III/II)). ^c pH 4.0. ^d en CH₂Cl₂/H₂O. Abreviatures: biq = 2,2'-biquinolina; tmen = N,N,N,N-tetrametiletildiamina; dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfina)etilè; tpm = tris(1-pirazolil)metà; pic = anió picolinat; acac = anió acetilacetona. ^e E_L (paràmetre electroquímic de Lever, veure detalls més endavant); ΣE_L (V vs NHE).

De manera molt general, l'efecte dels lligands es pot deduir a partir dels valors del potencial redox de les parelles Ru(III/II) i Ru(IV/III). Aquests valors poden variar en gairebé 1 V. La presència de lligands amb capacitat σ-donora, com és el cas de l'acac⁻ (ligand aniònic acetilacetona) o el C₂O₄²⁻ (ligand aniònic oxalat), influeix fortament en el valor del potencial redox de la parella III/II, mentre que el potencial IV/III també es veu afectat però en menor mesura. Aquest fenomen s'atribueix al fet que els lligands σ-donors produeixen una estabilització de l'estat d'oxidació Ru(III)^{64c} i també del Ru(IV), perquè d'una altra manera el potencial redox IV/III seria molt més alt. Per altra banda, l'efecte oposat es produeix si els lligands coordinats són bons π-acceptors, com és el cas dels lligands fosfina, o lligands amb enllaços múltiples com el CO o el CH₃CN. Aquest fenomen s'explica per l'estabilització de l'espècie de Ru(II) (i desestabilització del Ru(IV)) a través d'enllaços dπ-π* de retrodonació amb els lligands, en presentar aquests últims nivells acceptors de baixa energia.^{64c} És important destacar que en general la parella Ru(IV/III) es mostra clarament menys sensible a les

variacions dels lligands, perquè l'efecte de control sobre l'enllaç π ($d\pi_{\text{Ru-p}_o}$) que exerceix el lligand oxo és clarament predominant sobre qualsevol altre efecte.

Per altra banda, el valor de $\Delta E_{1/2}$ també ens dóna informació, ja que és una mesura quantitativa de la tendència dels estats d'oxidació II i IV a comproporcionar:



De la **Taula I-2** s'extreu que per als complexos polipiridílics el valor de $\Delta E_{1/2}$ varia des de 0.10 fins a 0.36 - 0.37 V, assolint-se el mínim en la part central de la taula. L'increment en $\Delta E_{1/2}$ té lloc quan el lligand *bpy* en el complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (entrada 11) és substituït pel lligand *acac*⁻ en $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{acac})(\text{OH}_2)]^+$ (entrada 2) i és degut a l'estabilització important del Ru(III) pel lligand aniónic *acac*⁻, amb una menor estabilització del Ru(IV). En l'altra direcció, si la *py* en el complex *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (entrada 10) se substitueix per *PPh*₃ (entrada 20), el potencial de la parella Ru(III/II) s'incrementa per estabilització del Ru(II), a causa de la retrodonació cap a la fosfina. El potencial Ru(IV/III) també augmenta. Així doncs, la zona d'estabilitat del Ru(III) augmenta en allunyar-nos del centre de la taula, en ambdues direccions.

Com ja s'ha comentat, la diferència entre els potencials de les parelles Ru(IV/III) i Ru(III/II), i per tant la tendència a la comproporció, té implicacions mecanístiques importants. En tots els casos que apareixen a la **Taula I-2**, la reacció entre el Ru(IV) i el Ru(II) per donar Ru(III) és espontània per tant, el Ru(III) és estable pel que fa a la desproporció. Tanmateix, la part central de la taula és la zona més interessant en la recerca de catalitzadors capaços de dur a terme processos bieletrònics, ja que és on la capacitat de donar un procés a dos electrons és pràcticament la mateixa que la de donar-lo a un electró (on el valor de $\Delta E_{1/2}$ és menor). Un repte interessant en aquest sentit és estudiar si és possible o no, mitjançant la modificació dels lligands de l'esfera de coordinació, estabilitzar els estats d'oxidació Ru(IV) i Ru(II) respecte al Ru(III), de manera que aquest últim esdevingui inestable en un rang ampli de valors de pH.

Amb la intenció de visualitzar aquesta possibilitat, Meyer i col·l. van representar un gràfic de $\Delta E_{1/2}$ vs ΣE_L .^{64c} El valor de E_L és un paràmetre additiu dels lligands introduït per Barry Lever⁶⁶ que mesura de manera empírica la quantitat de densitat electrònica que un lligand determinat és capaç de transmetre al centre metàl·lic. Aquests valors s'han derivat assumint que els potencials electroquímics són additius respecte a la substitució d'un lligand per un altre. El valor ΣE_L que apareix a la **Taula I-2** és la suma dels paràmetres electroquímics de Lever pels cinc lligands diferents del lligand aqua presents en l'esfera de coordinació del metall.

⁶⁶ Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271.

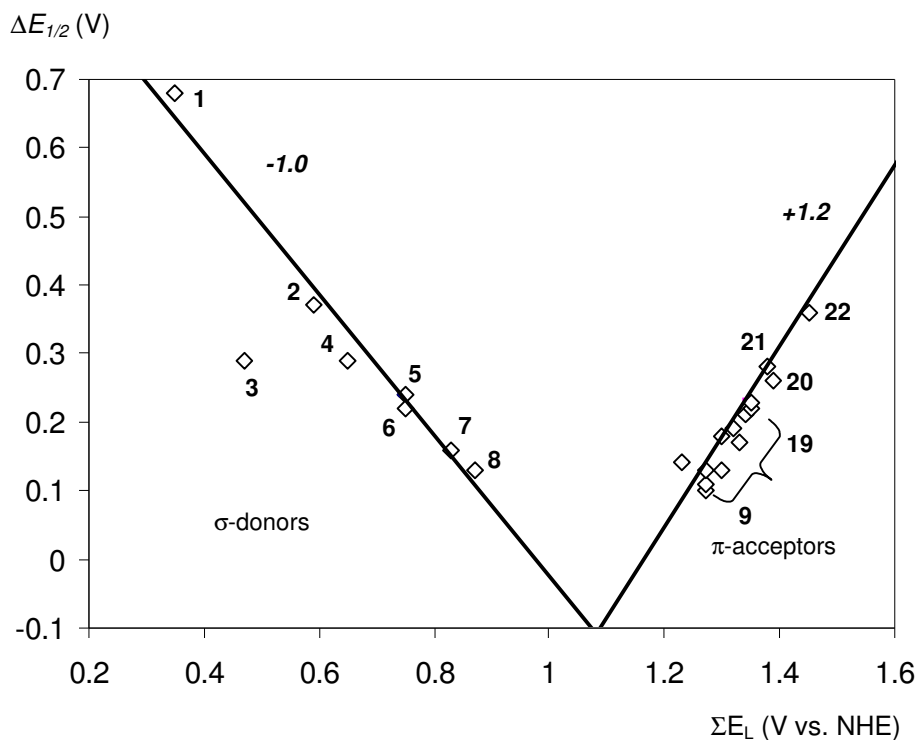


Figura I-9. Representació del valor experimental de $\Delta E_{1/2}$ vs ΣE_L . L'esquema de numeració dels punts representa les entrades de la **Taula I-2**.

A partir de la representació s'extreu que l'efecte de la variació dels lligands en el valor de $\Delta E_{1/2}$ es divideix en dues tendències perfectament diferenciades. De la mateixa manera com s'ha deduït a partir de l'anàlisi de les diferents entrades de la **Taula I-2**, $\Delta E_{1/2}$ augmenta si s'incrementa la retrodonació efectiva cap als lligands (ligands acceptors π), però també amb la introducció de lligands altament donadors de densitat electrònica. Si s'extrapolen les dues tendències lineals, es troba que aquestes s'intersequen quan ΣE_L és pròxim a 1.06 ($\Delta E_{1/2} = -0.11$). En el cas de poder preparar un complex per al qual el valor de ΣE_L es trobés entre 0.9 i 1.1, l'estat d'oxidació III seria inestable pel que fa a la desproporció. En aquest cas particular, el Ru(IV) es convertiria en un agent oxidant a dos electrons més potent que a un electró. La implicació mecanística d'aquest fet és clara, si es considera que les transferències bieletròniques, a diferència de les monoelèctriques, afavoreixen la selectivitat dels processos d'oxidació.

No es troba cap exemple de complex situat en la regió compresa entre $\Sigma E_L = 0.9$ i 1.2. Si considerem el gràfic de Meyer, per preparar un complex que es trobi entre aquests valors caldria pensar en introduir en l'esfera de coordinació del metall un lligand que fos menys σ -donor que els lligands del complex de l'entrada 8 de la **Taula I-2** i menys π -acceptor que els de l'entrada 9. D'aquesta manera es podria preparar un complex en què el Ru(III) fos inestable a la desproporció. Tant per a la implicació en catàlisi com per intentar aclarir el comportament en aquesta regió, resulta essencial continuar treballant per trobar el tipus de lligand amb les

propietats electròniques idònies per generar aquest efecte en els valors del potencial dels aquocomplexos.

I.3.4. Precedents d'ones bielectròniques en la literatura

Si bé no s'ha descrit mai un aquocomplex de ruteni que se situï en la zona d'inestabilitat del Ru(III) en la representació de Meyer, sí que existeixen dos precedents en la literatura en què es descriu un procés bielectrònic Ru(IV/II) en tot el rang de pH. L'any 1995 Reedijk i col·l. van descriure aquest comportament electroquímic per al complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$ en què *bpz* = 2,2'-bipirazina (formalment no és més que el lligand *bpy* amb N en les posicions 4 i 4'). Els mateixos autors es mostren sorpresos del canvi dramàtic que experimenta el valor de $\Delta E_{1/2}$ en substituir la *bpy* en el complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (130 mV) pel lligand *bpz* (0 mV). La naturalesa bielectrònica del procés redox ha estat confirmada per mesures electroquímiques (diagrama de Pourbaix) i mitjançant una valoració espectrofotomètrica redox amb Ce(IV). Tanmateix, el nombre d'electrons no s'ha pogut derivar per coulombimetria.⁶⁷ Per altra banda, segons els valors descrits de E_L per als lligands *bpz* i *trpy* en les taules confeccionades per Lever,⁶⁶ a aquest complex li correspon un valor de $\Sigma E_L = 1.47$, molt llunyà de la zona d'inestabilitat del Ru(III) que es desprèn de la representació de Meyer (**Figura I-9**).

El segon treball va aparèixer dos anys més tard de la mà de Lappin i col·l. i es basa en un aquocomplex que conté un lligand oxazolina quiral i dos lligands piridina en l'esfera de coordinació del metall ($[\text{Ru}(\text{SS-Pr}^i\text{pybox})(\text{py})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$). La seva química redox mostra una sola ona en tot el rang de pH. La inestabilitat del complex oxidat no ha permès efectuar estudis coulombimètrics per verificar la naturalesa bielectrònica del procés redox, i es dóna com a referència l'article anterior de Reedijk per donar suport a aquesta idea.⁶⁸

I.3.5. Catàlisi d'oxidació amb oxocomplexos de ruteni

El grup $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ confereix als seus complexos unes característiques específiques que fan molt favorable el seu ús en la realització de processos d'oxidació de diversos substrats. En primer lloc, tal com ja s'ha comentat, el grup oxo estabilitza els estats d'oxidació elevats i els fa accessibles a potencials relativament baixos. Per altra banda, des d'un punt de vista mecanístic, la seva capacitat per acceptar dos electrons pot evitar l'evolució de les reaccions a través d'intermedis radicalaris d'elevada energia i reactivitat, generats en transferències monoelectròniques, afavorint la selectivitat en els productes.⁶⁵ A més, el grup oxo és útil com a punt d'atac sobre un substrat i es pot utilitzar en reaccions de transferència d'oxigen, transferència d'hidrur i d'àtom d'hidrogen.

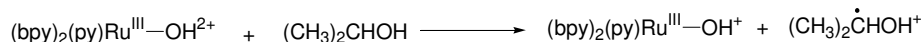
⁶⁷ Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1836.

⁶⁸ Hua, X.; Shang, M.; Lappin, A. G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3735.

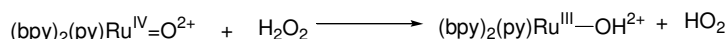
Un altre avantatge addicional d'aquests compostos és el caràcter robust que presenta la seva primera esfera de coordinació, que es manté intacta en els diferents estats d'oxidació. Aquest fet és especialment rellevant en catàlisi, ja que és possible la fàcil interconversió entre les espècies de Ru(II) i Ru(IV) sense que això impliqui un canvi estructural dramàtic. Solament el grup oxo, la part activa, experimenta canvis estructurals significatius.

Els complexos oxo i hidroxoxo del ruteni, generats per reacció dels aquocomplexos corresponents, de baix estat d'oxidació, amb diferents oxidants, s'han utilitzat extensament en l'oxidació de diferents substrats. Aquests complexos es comporten com a oxidants molt versàtils i poden actuar seguint rutes mecanístiques molt variades. A continuació es presenta un resum dels diferents mecanismes oxidatius, resultat d'una llarga sèrie d'estudis mecanístics exhaustius a partir de l'aplicació de tècniques globals d'anàlisi a les dades d'UV-Visible i infraroig, marcatge isotòpic, observació d'intermedis i efectes cinètics d'isòtop. La majoria d'exemples es basen en l'oxocomplex polipiridílic de ruteni $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{O})]^{2+}$, probablement el complex més paradigmàtic i extensament estudiat d'aquesta família.⁶⁹

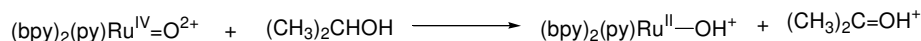
❖ *Transferència electrònica d'esfera externa*



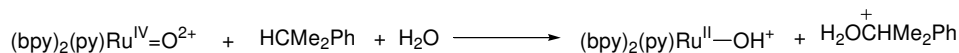
❖ *Transferència d'àtom d'hidrogen*



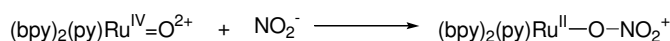
❖ *Transferència d'hidrur*



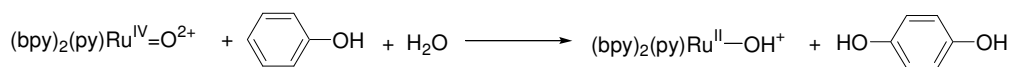
❖ *Transferència d'hidrur i addició nucleòfila*



❖ *Transferència d'àtom d'oxigen*

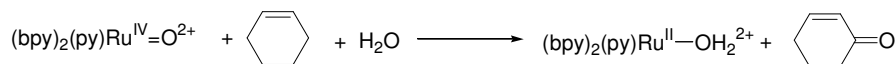


❖ *Atac electrofílic sobre l'anell*

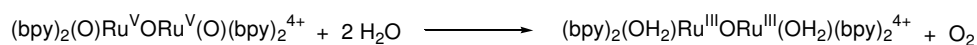


⁶⁹ (a) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 436. (b) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3601. (c) Binstead, R. A.; Moyer, B. A.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2897. (d) Binstead, R. A.; McGuire, M. E.; Dvletoglou, A.; Seok, W. K.; Roecker, L. E.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 173. (e) Lebeau, E. L.; Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10535. (f) Gilbert, J. A.; Gersten, S. W.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6872. (g) Gilbert, J.; Roecker, L.; Meyer, J. T. *Inorg. Chem.* **1978**, *26*, 1126. (h) Seok, W. K.; Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3. (i) Roecker, L.; Dobson, J. C.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 779. (j) Moyer, B. A.; Sipe, B. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1475. (k) Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Reynolds, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2520. (l) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 746. (m) Roecker, L.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4066. (n) Curry, M.; Huynh, M. H. V.; Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5984.

❖ *Inserció en l'enllaç C-H*



❖ *Acoblament oxidatiu*



Els oxocomplexos de ruteni es poden utilitzar com a agents oxidants estequiomètrics o bé com a catalitzadors, tant en reaccions de catàlisi química com electroquímica. Des d'un punt de vista econòmic, i a causa de l'elevat cost dels compostos basats en metalls de transició, els processos en què el complex metàl·lic actua de forma catalítica són els més interessants. L'oxidació dels substrats en aquest tipus de sistemes té lloc segons un cicle catalític com el que es representa a la **Figura I-10** per al cas d'un monooxocomplex de ruteni.

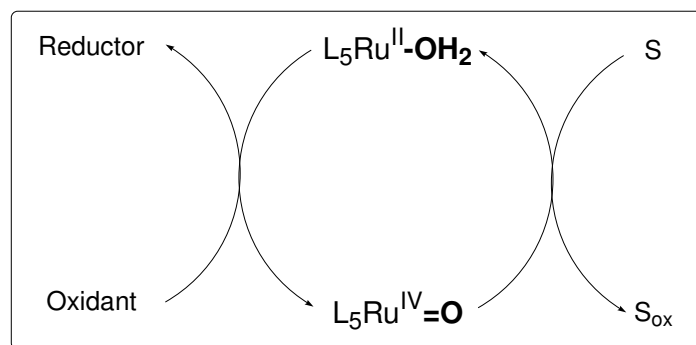


Figura I-10. Esquema catalític general per a un oxocomplex de Ru(IV).

A la Figura, **S** representa el substrat que es vol oxidar i **S_{ox}** la forma oxidada d'aquest substrat. Aquesta oxidació té lloc amb una reducció simultània del complex de ruteni, des d'estat d'oxidació +IV fins a +II. Perquè el ruteni pugui regenerar-se en estat d'oxidació elevat i entrar de nou en el cicle catalític, cal un oxidant terminal o cooxidant. Així doncs, el procés global que es produeix es resumeix de la manera següent: **S + Oxidant → S_{ox} + Reductor**.

Existeixen una immensa varietat de reaccions d'oxidació en què els oxocomplexos poden desenvolupar el paper de catalitzadors. L'interès en la recerca dins d'aquest camp se centra en el disseny de catalitzadors i en l'optimització de condicions de reacció que permetin obtenir processos eficients (bon rendiment) i elevada selectivitat en els productes. Pel que fa al cooxidant a utilitzar, els complexos de ruteni participen en oxidacions de substrats orgànics utilitzant una gran varietat de cooxidants (PhIO o PhI(OAc)₂, diferents N-òxids (NMO, Cl₂PyNO), BrO₃⁻, etc). Ara bé, actualment desperta un interès especial la utilització de cooxidants econòmics, com per exemple el t-BuOOH, l'H₂O₂ o fins i tot l'oxigen molecular. Els dos últims tenen l'avantatge afegit de ser oxidants ambientalment benignes, cosa que els converteix en

molt desitjables des del punt de vista de la química verda.⁷⁰ Òbviament l'oxigen molecular és l'oxidant ideal per a reaccions d'oxidació⁷¹ ara bé, en general, només un dels àtoms d'oxigen de la molècula és utilitzat en l'oxidació (50 % d'eficiència d'àtom), cosa que fa que es generin almenys quantitats estequiomètriques de subproductes no desitjats. Així doncs, en aquestes oxidacions amb oxigen molecular, sovint cal un reductor en el medi per capturar el segon àtom d'oxigen. A més, és un procés cinèticament molt costós. Pel que fa a l'H₂O₂, aquesta pot oxidar substrats amb una eficiència d'àtom del 47 %, generant en teoria només aigua com a subproducte.⁷² Per les seves propietats, l'H₂O₂ és particularment convenient per a oxidacions en fase líquida en els àmbits de la química fina, farmacèutica i agroquímica.

Són processos molt comuns en l'àmbit de la síntesi orgànica les reaccions d'oxidació per generar àcids carboxílics, cetones, aldehids i epòxids a partir dels alcohols corresponents i olefines. Tanmateix, hi ha pocs reactius capaços de dur a terme aquest tipus de transformacions de manera catalítica i selectiva, és a dir, sense atacar altres punts de la molècula orgànica de partida o sense produir una sobreoxidació del producte. En el cas de les olefines, una reacció lateral molt freqüent és el trencament del doble enllaç, que representa un problema important en processos de gran interès comercial com és l'epoxidació.^{49,73}

De tots els mètodes d'oxidació existents, l'epoxidació d'olefines és d'enorme importància en síntesi orgànica, sobretot en l'àmbit de la química fina, ja que els productes de reacció tenen un gran valor afegit. Tradicionalment, els epòxids se sintetitzen per reacció de l'olefina amb peroxoàcids generats a partir de peròxid d'hidrogen i àcids o derivats d'àcid.⁷⁴ L'inconvenient d'aquest mètode és la impossibilitat d'aplicar-lo a olefines o epòxids sensibles a àcids i la generació de quantitats significatives de residus (sals). Amb l'objectiu de controlar la selectivitat

⁷⁰ (a) Armor, J. N. *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 153. (b) Fioroni, G.; Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Green Chem.* **2003**, *5*, 425. (c) Beckman, E. J. *Green Chem.* **2003**, *5*, 332. (d) Srinivas, K. A.; Kumar, A.; Chauhan, S. M. S. *Chem. Commun.* **2002**, 2456. (e) Liang, J.; Tang, Q. H.; Meng, G. Y.; Wu, H. L.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1140. (f) Anastas, P. T.; Kirchoff M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.

⁷¹ Par alguns exemples de reaccions d'oxidació amb metalls de transició emprant oxigen molecular veure: (a) Döbler, C.; Mehlretter, G. M.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3026. (b) Döbler, C.; Mehlretter, G. M.; Sundermeier, U.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10289. (c) Markó, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, M.; Chellé-Regnant, I.; Urch, C. J.; Brown, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12661. (d) Groves, J. T.; Quinn, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5790. (e) Paeng, I. R.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3289. (f) Coleman, K. S.; Sorber, C. Y.; Osborn, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1673. (g) Khenkin, A. M.; Simón, L. J. W.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3331. (h) Mizushima, K.; Nakaura, M.; Park, S. B.; Nishiyama, H.; Monjushiro, H.; Harada, K.; Haga, M. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 175.

⁷² Exemples recents seleccionats on s'empra H₂O₂ com a oxidant: (a) Lane, B. S.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457. (b) Jonson, S. Y.; Adolfsson, H.; Bäckvall, J. E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2783. (c) Tse, M. K.; Döbler, C.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Mägerlein, W.; Hugo, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5255. (d) Stoop, R. M.; Bachmann, S.; Valentin, M.; Mezzetti, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4117. (e) Goldstein, A. S.; Beer, R. H.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2424. (f) Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 133. (g) Klawonn, M.; Tse, M. K.; Bhor, S.; Döbler, C.; Beller, M. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *218*, 13.

⁷³ (a) Morvillo, A.; Bressan, M. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *125*, 119. (b) Yang, D.; Zhang, C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4814. (c) Augier, C.; Malara, L.; Lazzeri, V.; Waegell, B. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8775.

⁷⁴ Exemples en què s'empen peràcids i sense catalitzador metàl·lic: (a) Crawford, K.; Rautenstrauch, V.; Uijtewaal, A. *Synlett* **2001**, 1127. (b) Wahren, U.; Sprung, I.; Schulze, K.; Findeisen, M.; Buchbauer, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5991. (c) Nelly, D. R.; Nally, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3251.

de les reaccions d'epoxidació i solucionar els problemes que s'han esmentat anteriorment, actualment s'han dedicat molts esforços al desenvolupament de metodologies d'oxidació catalitzades per metalls de transició.

L'aportació realitzada per Sharpless i col·l., a l'inici de la dècada de 1980, consistent en un sistema capaç de produir de manera eficient qualsevol dels dos enantiòmers d'un epòxid a partir d'un alcohol al·lílic i utilitzant quantitats estequiomètriques de titani i tartrat,⁷⁵ va ser l'inici d'una extensa investigació en aquest sentit. Actualment, tot i que les reaccions d'epoxidació asimètriques són el focus d'investigació metodològica més important,⁷⁶ la síntesi d'epòxids racèmics catalitzada per complexos de metalls de transició és encara molt rellevant, tant a escala industrial com de laboratori.^{72a,72f} Cal destacar, per exemple, que en l'àmbit industrial, la reacció més significativa és l'epoxidació de propilè efectuada emprant hidroperòxids alquílics com a oxidants, catalitzada per compostos solubles de Mo^{VI} amb elevada activitat i selectivitat.⁷⁷

Pel que fa al ruteni en reaccions d'epoxidació, la utilització de RuO₄ en combinació amb un cooxidant proporciona com a productes de la reacció els aldehids o cetones que provenen del trencament del doble enllaç, en el cas d'olefines aromàtiques, i els productes d'oxidació al·lílica per olefines alifàtiques. Balavoine i col·l.⁷⁸ van ser els primers d'insinuar que la petita quantitat d'epòxid que s'observava com a subproducte en aquestes reaccions es podia incrementar utilitzant compostos en estat d'oxidació més baix.

A partir d'aquesta observació, s'han descrit diferents complexos de ruteni capaços d'efectuar epoxidacions d'olefines de manera catalítica i amb una selectivitat relativament alta.⁷⁹ La quantitat d'epòxid obtinguda és funció de molts factors (naturalesa del cooxidant i del catalitzador, substrat, condicions de reacció), però s'ha vist que, en general, substrats com l'estirè donen lloc a més productes de trencament del doble enllaç que altres olefines com l'estilbè o olefines cícliques. Pel que fa a l'oxidant emprat en aquestes transformacions, a la literatura es troben epoxidacions amb complexos de ruteni emprant una gran varietat d'oxidants com a oxidants terminals. Així, hi ha exemples amb periodat sòdic,^{78,80} iodossilbenzè (PhIO) o diacetat de iodobenzè (PhI(OAc)₂),^{73,81} hipoclorit,⁸² N-òxids de piridina (oxidants suaus emprats

⁷⁵ Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.

⁷⁶ Revisions seleccionades: (a) Shi, Y. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 488. (b) Gerlach, A.; Geller, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1247. (c) Yang, D. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 497. (d) Joergensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431. (e) Porter, M. J.; Skidmore, J. *Chem. Commun.* **2000**, 1215. (f) Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603.

⁷⁷ Brégeault, J.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3289.

⁷⁸ (a) Balavoine, G.; Eskenazi, C.; Meunier, F.; Rivière, H. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3187. (b) Eskenazi, C.; Balavoine, G.; Meunier, F.; Rivière, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1111.

⁷⁹ Per a una excel·lent revisió sobre la utilització de complexos de ruteni en reaccions d'epoxidació, veure: Barf, G. A.; Sheldon, R. A. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *102*, 23.

⁸⁰ (a) Barf, G. A.; Sheldon, R. A. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *98*, 143. (b) Bailey, A. J.; Griffith, W. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1833.

⁸¹ (a) Jitsukawa, K.; Shiozaki, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1491. (b) Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Einaga, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3467. (c) Gross, Z.; Iní, S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5514. (d) Upadilla, M. J.; Bhattacharya, P. K.; Ganesphure, P. A.; Satish, S. *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 287.

normalment quan el catalitzador és un complex porfirínic),^{80b,83} peròxid d'hidrogen,^{72c,72g,72d,84} hidroperòxid de *tert*-butil,^{81e,85} aldehyd/oxigen,⁸⁶ i, fins i tot, oxigen molecular.^{72e,87}

S'ha avançat molt en la comprensió de la reacció d'epoxidació d'olefines catalitzada per metalls de transició tanmateix, el mecanisme d'aquesta transformació i la naturalesa exacta de les espècies actives no estan encara del tot establerts. És molt coneguda la participació d'intermedis ferro-oxo (Fe=O) de valència elevada en transformacions oxidatives biològiques, tot i que aquestes espècies no han estat totalment caracteritzades a causa de la seva labilitat.⁸⁸ Així doncs, l'espècie Ru=O, oxocomplex estable de l'element homòleg sovint emprat en substitució del ferro, ha estat investigada en reaccions d'oxidació en combinació amb lligands porfirínics o polipiridílics.^{57e,69k,81c,89} Concretament, en diversos processos d'oxidació en què s'utilitzen porfirines metàl·liques i donadors d'oxigen, s'ha considerat que els intermedis actius són espècies metall-oxo en elevat estat d'oxidació.⁹⁰ Per altra banda, l'any 1995 Meyer va demostrar per marcatge isotòpic que en la reacció estequiomètrica d'epoxidació d'olefines amb el complex $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{O})]^{2+}$, l'àtom d'oxigen del producte de reacció prové de l'oxocomplex metàl·lic en qüestió.^{69k}

Cal destacar com a exemples molt recents d'epoxidació d'olefines amb complexos de ruteni els treballs reportats per Beller i col·laboradors. Aquests van aportar el primer exemple d'epoxidacions selectives d'olefines amb aigua oxigenada, en presència de fonts de ruteni simples, concretament RuCl_3 , en què és indispensable la presència estequiomètrica de lligands del tipus àcid piridin-2,6-dicarboxílic en el medi.^{72g} Aquest procediment permetia evitar la costosa preparació prèvia dels complexos. En treballs posteriors,^{72c,84a} es va aplicar el mateix mètode però emprant els complexos prèviament preparats i aïllats, com els que es mostren a la

(e) Cheng, W.-C.; Yu, W.-Y.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1063. (f) Maran, F.; Morvillo, A.; d'Alessandro, N.; Versan, M. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *288*, 122. (g) Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Yamaguchi, S.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8119.

⁸² (a) Bressan, M.; Morvillo, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 650. (b) Dobson, J. C.; Seok, W. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1513.

⁸³ (a) Higuchi, T.; Ohtake, H.; Hirobe, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6545. (b) Higuchi, T.; Ohtake, H.; Hirobe, M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7435. (c) Higuchi, T.; Ohtake, H.; Hirobe, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2521. (d) Zhang, J.-L.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3899.

⁸⁴ (a) Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Döbler, C.; Anilkumar, G.; Hugo, H.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Organic Letters* **2005**, *7*, 987. (b) Fisher, J. M.; Fulford, A.; Bennett, P. S. *J. Mol. Catal.* **1992**, *77*, 229.

⁸⁵ Barf, G. A.; van den Hoek, D.; Sheldon, R. A. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12971.

⁸⁶ Jorna, A. M. J.; Boelrijk, A. E. M.; Hoorn, H. J.; Reedijk, J. *Reactive & Functional Polymers* **1996**, *29*, 101.

⁸⁷ (a) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 185. (b) Bailey, C. L.; Drago, R. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 179. (c) Leung, W. H.; Che, C. M.; Yeung, C. H.; Poon, C. K. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2331.

⁸⁸ Lim, M. H.; Rohde, J.-U.; Stubna, A.; Bukowski, M. R.; Costas, M.; Ho, R. Y. N.; Munck, E.; Nam, W.; Que, L., Jr. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 3665.

⁸⁹ (a) Lai, T.-S.; Kwong, H.-L.; Zhang, R.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 3559. (b) Liu, C.-J.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M.; Yeung, C.-H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7365. (c) Catalano, V. C.; Heck, R. A.; Immoos, C. E.; Ohaman, A.; Hill, M. G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2150. (d) Fung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7715.

⁹⁰ (a) Ostovic, D.; Bruce, T. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314. (b) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411.

Figura I-11, en què l'àcid piridin-2,6-dicarboxílic actua com a lligand tridentat. L'esfera de coordinació es completa amb un lligand tridentat basat en N, del tipus de la terpiridina o la pyboxazina. Les epoxidacions racèmiques (emprant *trpy* com a lligand) provades amb diferents olefines van donar lloc a bons rendiments i selectivitats per a l'epòxid, amb un nombre de cicles catalítics de fins a 8800 quan s'utilitzava una càrrega de ruteni del 0.01 %. Atesos els bons resultats obtinguts en les epoxidacions racèmiques, es va estudiar un procediment enantioselectiu equivalent per modificació del lligand *trpy*. Els rendiments i les conversions es van mantenir en el mateix ordre, observant-se excessos enantiomèrics moderats, entre el 15 i el 54 % depenent del substrat. En el cas dels lligands de tipus pyboxazina, els excessos enantiomèrics aconseguits van ser millors, situant-se entre el 28 i el 84 % en funció del substrat utilitzat. Tot i que el mètode d'epoxidació en què el catalitzador es genera *in situ* evita la preparació del complex, es va observar que els rendiments eren lleugerament inferiors que quan s'emprava el catalitzador prèviament preparat.

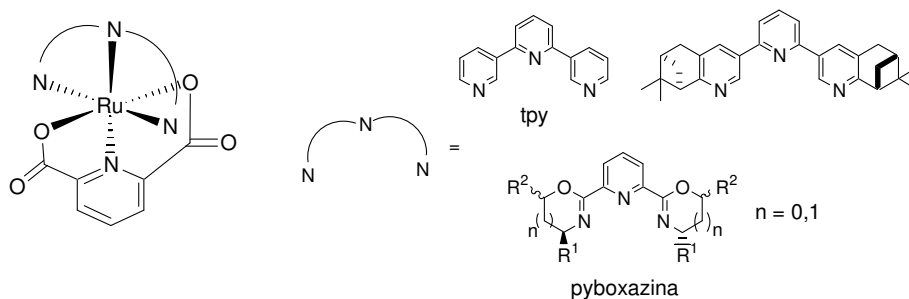


Figura I-11

Estudis mecanístics preliminars de les espècies actives en aquests sistemes indiquen que el catalitzador actiu és el corresponent dioxocomplex de ruteni. Mitjançant estudis per espectroscòpia UV-Vis, s'observava que barrejant en relació estequiomètrica el catalitzador amb diferents oxidants ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$, $t\text{BuOOH}$ i H_2O_2) es formava la mateixa espècie activa. Per altra banda, mitjançant espectrometria de masses amb ionització per electrospai de les mescles de reacció, es van observar ions moleculars identificables corresponents a espècies oxo de ruteni.

Tot i l'interès en la utilització d'oxidants terminals ambientalment benignes, la realitat és que un dels cooxidants més emprats és el PhIO (o el $\text{PhI}(\text{OAc}_2)$), considerat com un oxidant a dos electrons molt eficient en el tipus de transformacions orgàniques catalitzades per ruteni que ens ocupen. Per exemple, Jitsukawa i col·l. han investigat la participació d'espècies $\text{Ru}=\text{O}$ en l'epoxidació del ciclohexè, quan s'utilitzen complexos de ruteni amb lligands tripodals polipiridílics i PhIO com a oxidant terminal. Mitjançant estudis per espectrometria de masses aconseguixen identificar ions moleculars que concorden amb la hipòtesi que l'espècie catalítica és un intermedi $\text{Ru}(\text{V})=\text{O}$ mononuclear.^{81a-b,81g}

Finalment, només comentar que, igual com passa amb la resta de transformacions químiques catalitzades per espècies basades en metalls de transició, la tendència general en epoxidació

d'olefines implica el disseny d'estratègies sintètiques que permetin recuperar i reutilitzar l'espècie catalítica, sigui preparant versions heterogènies dels catalitzadors, o bé mitjançant l'ús de sistemes que combinin els avantatges de les catàlisis homogènia i heterogènia (líquids iònics, catàlisi bifàsica fluorada, etc.) (veure *apartat I.1*).

I.3.6. Aplicació dels complexos de Ru en la preparació de cèl·lules solars

La conversió de l'energia solar en electricitat és un camp de recerca molt actiu.⁹¹ Les cèl·lules fotoelectroquímiques, basades en un semiconductor (generalment un òxid metàl·lic) en contacte amb una solució que conté un agent redox apropiat per reduir els equivalents oxidatius fotogenerats, no han donat bons resultats, ja que requereixen llum d'elevada energia (ultraviolada). La derivatització d'una superfície semiconductor nanocristal·lina amb molècules colorejades que presenten absorció en la zona del visible ha suposat una solució eficient per estendre el rang d'activitat a llum de baixa energia (visible).⁹² En aquesta aproximació és el colorant (o sensibilitzador), més que no pas el semiconductor, l'espècie absorbent. Després de l'absorció de la llum, el colorant excitat promou la injecció electrònica cap a la banda de conducció del semiconductor. El sensibilitzador oxidat és regenerat gràcies a una altra espècie redox present en la solució de contacte, tancant el cicle. El sistema opera com una cèl·lula electroquímica que es va regenerant, en què la llum visible és convertida de forma eficient en electricitat sense cap canvi químic permanent.

Les cèl·lules solars més eficients estan basades en la derivatització de semiconductors nanocristal·lins de TiO_2 , i la major eficiència de conversió de la llum solar en electricitat s'ha aconseguit amb complexos polipiridílics de ruteni (II) com a sensibilitzadors. L'agent reductor en solució més emprat és la parella redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$.^{56,91} L'interès d'aquests sistemes es basa en la utilització dels equivalents oxidatius produïts a la superfície del semiconductor per produir fotocorrents elèctrics i efectuar oxidacions orgàniques amb llum visible.

Quan s'utilitzen aquocomplexos de Ru^{II} com a agents sensibilitzadors, és possible en teoria arribar a assolir l'estat d'oxidació IV per pèrdua de dos protons i dos electrons, passant per l'estadi intermedi Ru^{III} . Tanmateix, en exemples descrits a la literatura s'ha vist que la pèrdua d'absorció MLCT en la primera oxidació a un electró per donar $\text{TiO}_2\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-OH}^{2+}$ impedeix l'oxidació a l'estat d'oxidació superior per donar $\text{TiO}_2\text{-Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$, una forma catalíticament més interessant que l'anterior.^{56j} La formació de l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ a la superfície del semiconductor obriria les portes a la possibilitat d'utilitzar els equivalents oxidatius produïts fotoelectroquímicament per oxidar compostos orgànics mitjançant transformacions bieletròniques. Per altra banda, els electrons transferits pel sensibilitzador a la banda de conducció del semiconductor es podrien utilitzar en un medi aquós per generar H_2 en el càtode.

⁹¹ Garcia, C. G.; de Lima, J. F.; Iha, N. Y. M. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 219.

⁹² (a) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141. (b) Meyer, G. J. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 652.

Si aquest sistema fos viable i tingués èxit, es podria generar una família de cèl·lules fotoelectroquímiques amb TiO_2 derivatitzat que generés H_2 en el càtode (font d'energia neta) i oxidacions orgàniques netes, com ara l'oxidació d'alcohols o l'epoxidacions d'olefines, en l'ànode. A la **Figura I-12** es mostra una representació esquemàtica d'un d'aquests sistemes derivatitzats, juntament amb el balanç net de la reacció que es produiria en presència d'alcohol benzílic.

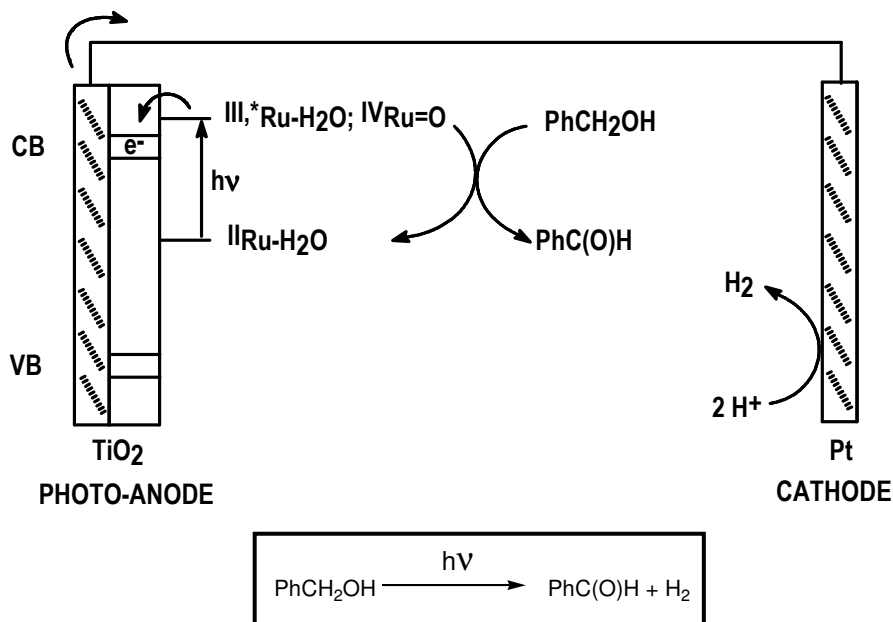


Figura I-12

El gran potencial d'aquesta proposta és evident i justifica l'interès que s'ha posat actualment a assolir la preparació d'aquocomplexos de ruteni amb un estat d'oxidació intermedi (Ru^{III}) inestable a la desproporció, és a dir que només permeti processos oxidatius a dos electrons.

I.4. Objectius generals

Atès que actualment els esforços en l'àmbit de la catàlisi estan enfocats al disseny de processos eficients i selectius, posant un èmfasi especial en la recuperació i la reutilització de l'espècie catalítica (especialment quan aquesta es basa en un complex de metall de transició), ens vam proposar com a objectiu dissenyar dos sistemes catalítics homogenis basats en metalls diferents (pal·ladi i ruteni) i la seva posterior heterogeneïtzació mitjançant la tècnica d'ancorament a la superfície d'un elèctrode (**Esquema I-1**). A continuació es comenten amb més detall els objectius específics que es volen assolir amb cada sistema, tant de forma independent com conjunta.

I.4.1. Sistema catalític basat en pal·ladi(0)

Amb la intenció de continuar estudiant les estructures macrocíclics de tipus **4** (veure *apartat I.2, Esquema I-4*), la seva química de coordinació amb pal·ladi i les seves propietats catalítiques (tant homogènies com heterogènies), i poder expandir aquest tipus d'estructures a noves aplicacions, aquest treball s'ha enfocat cap a la síntesi de macrocicles nitrogenats olefínics contenint unitats de ferrocè com a unitats aríliques.

Per tant, els objectius generals que es volen assolir en aquest punt es poden resumir en:

- ❖ Síntesi de lligands macrocíclics de tipus **4** contenint unitats de ferrocè, i estudi de les seves propietats coordinatives envers el pal·ladi(0).
- ❖ Estudi de les propietats electroquímiques dels lligands macrocíclics sintetitzats i avaluació de l'aplicabilitat dels sistemes com a sensors electroquímics.
- ❖ Estudi de les propietats catalítiques dels complexos de pal·ladi(0) de tipus **5** en reaccions clàssicament catalitzades per pal·ladi(0), posant un interès especial en la recuperació del catalitzador.
- ❖ Disseny d'una estratègia sintètica que permeti obtenir complexos **5** susceptibles de ser heterogeneïtzats, ancorant-los a la superfície d'un elèctrode, i estudi de les condicions òptimes d'aquest procés d'immobilització.
- ❖ Estudi de l'aplicabilitat dels sistemes suportats en el mateix tipus de reaccions que els sistemes homogenis corresponents, fent èmfasi en la recuperació i reutilització del sistema; i comparació dels resultats obtinguts amb els del sistema homogeni anàleg, així com amb els de les altres estratègies d'heterogeneïtzació que s'han posat a punt amb anterioritat amb complexos de tipus **5**.

I.4.2. Sistema catalític basat en ruteni

Són àmpliament conegudes les bones propietats en catàlisi d'oxidació que han mostrat els aquocomplexos de ruteni, així com el gran interès i la gran aplicabilitat en catàlisi que tindria el descobriment d'un complex $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ que presentés l'estat d'oxidació III inestable a la desproporció en un ampli rang de pH (veure *apartat I.3*).

Amb la intenció d'afegir un nou element d'especial interès a la ja llarga llista de lligands estudiats pel que fa a la modulació dels potencials de les parelles redox III/II i IV/III dels aquocomplexos de ruteni (**Taula I-2**), i ja que els carbens *N*-heterocíclics, tal com es veurà més endavant en aquesta memòria, semblen tenir les propietats electròniques indicades per poder acostar els potencials a la zona d'inversió, els objectius que es volen assolir en aquest punt es poden resumir en:

- ❖ Estudi de l'efecte que els lligands carbènics *N*-heterocíclics tenen sobre els potencials redox III/II i IV/III dels aquocomplexos de Ru(II), a partir de la síntesi de nous aquocomplexos que combinin lligands carbènics *N*-heterocíclics i lligands polipiridílics en l'esfera de coordinació del metall.
- ❖ Estudi de la seva capacitat catalítica en reaccions d'oxidació de substrats orgànics, especialment en la reacció d'epoxidació d'olefines, tot comparant els resultats amb complexos polipiridílics relacionats descrits a la literatura.
- ❖ Disseny d'una estratègia sintètica que permeti obtenir els aquocomplexos anàlegs susceptibles de ser heterogeneïtzats per ancorament a la superfície d'un elèctrode, i estudi de les condicions òptimes d'aquest procés d'immobilització.
- ❖ Estudi de l'aplicabilitat dels sistemes suportats com a catalitzadors heterogenis en el mateix tipus de reaccions que els sistemes homogenis corresponents, fent èmfasi en la recuperació i reutilització del sistema; i comparació dels resultats obtinguts amb els del sistema homogeni anàleg.

I.4.3. Estudi de la possibilitat de posar a punt una sistema de catàlisi tàndem amb els dos centres actius actuant en cooperació

Els dos processos catalítics que es volen estudiar no s'han escollit a l'atzar, sinó de manera que sigui teòricament possible efectuar amb ells reaccions de catàlisi tàndem, molt interessants en l'àmbit de la síntesi química. En altres paraules, s'han escollit de manera que el producte de la reacció catalitzada pel complex de pal·ladi pugui actuar, en una segona etapa, com a substrat de la catàlisi en què intervé el complex de ruteni.

Així doncs, els objectius d'aquest apartat es poden resumir en:

- ❖ Optimització d'un procés d'heterogeneïtzació conjunta dels dos sistemes catalítics sobre la superfície d'un elèctrode.

- ❖ Estudi de la viabilitat d'aplicació del material catalític bifuncional obtingut per efectuar dues transformacions consecutives d'un mateix substrat orgànic, si és possible en un únic pas de reacció.

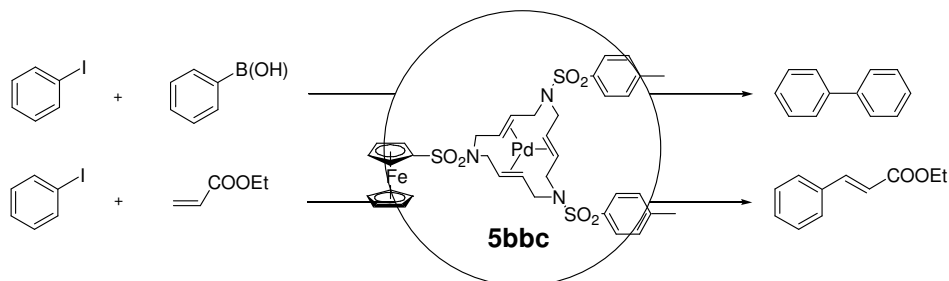
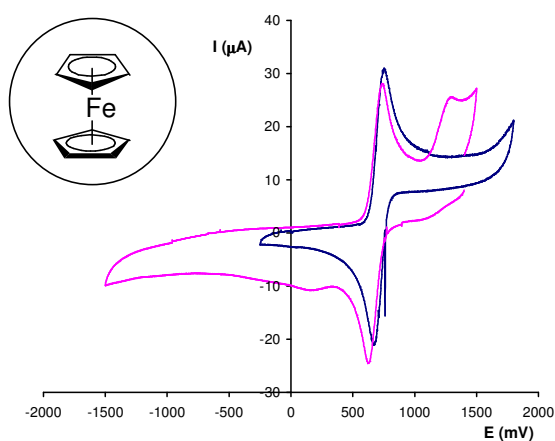
I.5. Organització de la memòria

Amb la finalitat de donar un discurs lògic al treball realitzat en aquesta tesi doctoral, la memòria no s'ha organitzat cronològicament, sinó responent a un esquema del tipus: *sistema homogeni – heterogeneïtzació – sistema heterogeni*.

En primer lloc, es descriuen els sistemes homogenis basats en els dos metalls de transició de forma independent (capítols II i III). Els dos capítols següents (capítols IV i V) recullen la preparació de les versions heterogènies dels catalitzadors anteriors suportant-los sobre un elèctrode, i es descriu la seva aplicació a les mateixes catàlisis que els sistemes homogenis corresponents. Finalment, el capítol VI engloba la preparació de materials polimèrics heterogenis contenint els dos centres actius alhora i la seva aplicació en reaccions de catàlisi tàndem.

El darrer capítol d'aquesta memòria (capítol VII) ha estat realitzat durant la part final de la tesi doctoral i, tot i estar estretament relacionat amb el capítol III, s'ha col·locat al final per no trencar l'esquema plantejat des d'un principi.

CAPÍTOL II



Síntesi, Activitat Catalítica i Propietats Redox de Nous Complexos de Pal·ladi(0) amb Lligands Macrocíclics Triolefínics de 15 Membres Contenint Unitats de Ferrocè

TAULA DE CONTINGUTS

II.1. Introducció	53
II.2. Objectius	55
II.3. Resultats i discussió	56
II.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics, 4 , i dels seus complexos de Pd(0), 5	56
II.3.1.1. <i>Obtenció del lligand macrocíclic 4bbc</i>	56
II.3.1.2. <i>Obtenció del lligand macrocíclic 4bcc</i>	59
II.3.1.3. <i>Obtenció dels complexos de <i>pal-ladi(0)</i>, 5</i>	61
II.3.2. Activitat catalítica dels complexos de Pd(0), 5	62
II.3.3. Propietats redox.....	64
II.4. Conclusions	67
II.5. Secció experimental	67
II.5.1. Instrumentació i mesures.....	67
II.5.2. Materials.....	68
II.5.3. Preparació de lligands i complexos.....	68
II.5.3.1. <i>Ferrocenilsulfonamida, 1c</i>	68
II.5.3.2. <i>Preparació de <i>N</i>-(<i>tert</i>-butiloxicarbonil)sulfonamides, 13</i>	69
II.5.3.3. <i>Preparació de (<i>E</i>)-<i>N,N'</i>-bis(<i>tert</i>-butiloxicarbonil)-<i>N,N'</i>-bis-(arilsulfonil)-2-buten-1,4-diamines, 14</i>	70
II.5.3.4. <i>Preparació de (<i>E</i>)-<i>N,N'</i>-bis-(arilsulfonil)-2-buten-1,4-diamines, 8</i>	71
II.5.3.5. <i>Preparació de (<i>E,E,E</i>)-<i>N,N'</i>-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetra deca-2,7,12-triè, 7bb</i>	72
II.5.3.6. <i>Preparació dels lligands macrocíclics, 4</i>	74
II.5.3.7. <i>Preparació dels complexos de Pd(0), 5</i>	75
II.5.4. Activitat catalítica de 5bbc	76
II.5.4.1. <i>Acoblament creuat de Suzuki entre l'àcid benzenborònic i el iodobenzè</i>	76
II.5.4.2. <i>Reacció de Heck entre l'acrilat d'etil i el iodobenzè</i>	77

II. Síntesi, Activitat Catalítica i Propietats Redox de Nous Complexos de Pal·ladi(0) amb Lligands Macroscíclics Triolefínics de 15 Membres Contenint Unitats de Ferrocè.

II.1. Introducció

La química supramolecular, que estudia els sistemes moleculars multicomponents units de forma no covalent, és un camp que ha despertat un gran interès en la comunitat científica.¹ Dins aquest camp, l'estudi de les propietats electroquímiques de sistemes supramoleculars² i, més concretament, el disseny de receptors moleculars redox actius per al reconeixement d'espècies catióniques, anióniques o neutres^{3,4} han estat temes àmpliament estudiats en els darrers anys.

Els compostos macroscíclics es caracteritzen per la seva capacitat de complexar, de forma altament selectiva, diferents substrats dins la seva cavitat. La convenient funcionalització d'aquestes estructures amb una unitat redox activa confereix a aquests sistemes les propietats idònies per poder actuar com a receptors moleculars redox actius (**Esquema II-1**). A la literatura es troben diferents exemples d'aquest tipus de receptors basats en estructures macroscíclics.⁵

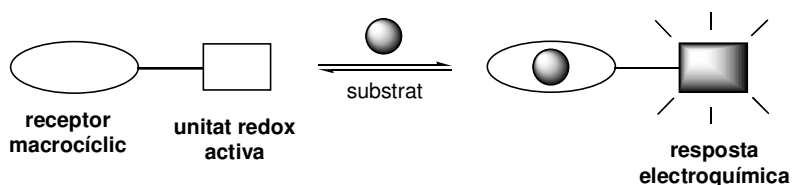
¹ (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. (b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Eds.: Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F.; Pergamon, Oxford, **1996**.

² (a) Boulas, P. L.; Gómez-Kaifer, M.; Echegoyen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 216. (b) Poleschak, I.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *Chem. Commun.* **2004**, 474.

³ Per a revisions veure: (a) Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 3. (b) Beer, P. D.; Cadman, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 131. (c) Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486. (d) Rybakakimova, E. V. *Rev. Inorg. Chem.* **2001**, *21*, 207. (e) Severin, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 3.

⁴ Per a exemples significatius veure: (a) Gustowski, D. A.; Echegoyen, L.; Goli, D. M.; Kaifer, A.; Schultz, R. A.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1633. (b) Wolf, R. E.; Cooper, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4646. (c) Echegoyen, L.; Gustowski, D. A.; Gatto, V. J.; Gokel, G. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 220. (d) Beer, P. D. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409. (e) Beer, P. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79. (f) Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Rojas, M. T.; Atwood, J. L.; Lynn, B. C.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583. (g) Plenio, H.; Burth, D. *Organometallics* **1996**, *15*, 1151. (h) Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71. (i) Würthner, F.; Sautter, A.; Schmid, D.; Weber, P. J. A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894. (j) Tàrraga, A.; Molina, P.; López, J. L.; Velasco, M. D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3371. (k) Sugimoto, H.; Miyake, H.; Tsukube, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4535. (l) Westwood, J.; Coles, S. J.; Collinson, S. R.; Gasser, G.; Green, S. J.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Tucker, J. H. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 946.

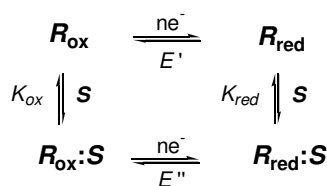
⁵ Bernhardt, P. V.; Moore, E. G. *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 239.



Esquema II-1. Resposta electroquímica del receptor en complexar-se el substrat.

Els receptors dissenyats per reconèixer electroquímicament un substrat han d'acoblar els processos de complexació amb la reacció redox, és a dir, ambdós processos s'han d'influenciar mútuament i donar lloc a un senyal físic mesurable. Aquest requeriment se sol complir en sistemes en què el lloc d'interacció del receptor i el centre redox actiu són pròxims en l'espai, o bé estan connectats per un espaiador conjugat.

La voltamperometria cíclica, que mesura la intensitat de corrent resultant d'aplicar un potencial a una solució, és una tècnica útil per a la monitorització de processos de reconeixement molecular electroquímic. L'**Esquema II-2** resumeix els equilibris que tenen lloc en la interacció receptor-substrat en aquests sistemes.



Esquema II-2

El potencial d'ona mitja del receptor molecular R en la seva forma lliure (E') es modifica (E'') en produir-se la complexació del substrat S (complex $R:S$), per efecte de la interacció electrostàtica no covalent entre el receptor i el substrat, o pel canvi conformacional induït pel substrat en el receptor.

El potencial d'ona mitja observat, E_{obs} , es relaciona matemàticament amb les constants de formació del complex $R:S$ en la forma oxidada i reduïda del receptor segons l'**Equació II-1**. Segons aquesta equació, es produirà un desplaçament anòdic del potencial d'ona mitja observat, E_{obs} , quan el receptor s'enllaci més fortament amb el substrat en la forma reduïda (comportament típic en els processos de reconeixement molecular de cations). Contràriament, quan la interacció sigui més important amb la forma oxidada del receptor, el desplaçament serà catòdic (comportament típic en els processos de reconeixement molecular d'anions).

$$E_{obs} = E' + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + K_{red}[S]}{1 + K_{ox}[S]} \right) \quad (II-1)$$

El grup ferrocenil és una de les unitats amb propietats electroquímiques més estudiades i que s'ha utilitzat més comunament com a unitat redox activa en receptors moleculars.⁶ Les raons d'aquesta vasta utilització són la tendència del ferrocè a donar un procés d'oxidació reversible a un electró per generar l'ió estable ferricini i la possibilitat de funcionalitzar de forma simple l'anell ciclopentadienílic del ferrocè, que ha permès acoblar un gran nombre de receptors a la seva estructura.⁷

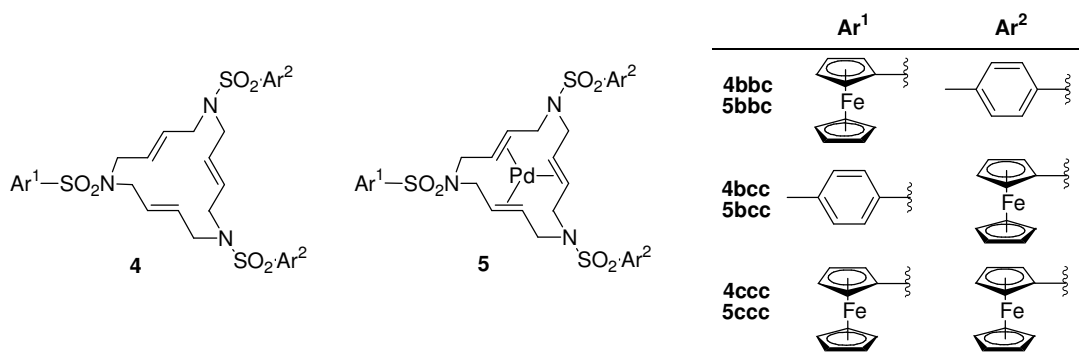
II.2. Objectius

Tal com s'ha comentat en el capítol I, "introducció general", la versatilitat de les rutes sintètiques que condueixen a l'obtenció dels lligands macrocíclics nitrogenats triolefínics de tipus **4** (**Esquema I-4**, capítol I) permet que les unitats aríliques es puguin canviar de forma senzilla. Aquests grups aromàtics poden ser utilitzats com a substituents auxiliars per desenvolupar funcions determinades, sense modificar les propietats de coordinació intrínseques del lligand.

Amb els precedents exposats sobre la utilització del ferrocè com a unitat redox activa en receptors moleculars macrocíclics, ens hem plantejat la síntesi de lligands macrocíclics **4** contenint des d'una i fins a tres unitats aríliques de naturalesa ferrocenilica, així com els respectius complexos de pal·ladi(0) **5** (**Figura II-1**), amb la finalitat d'entendre la interacció entre el centre metàl·lic de pal·ladi i els nous grups ferrocenil, i estudiar la possible aplicació d'aquestes estructures macrocícliques en processos de reconeixement molecular electroquímic. Paral·lelament ens hem proposat avaluar la capacitat catalítica dels nous complexos ferrocenilics de pal·ladi(0).

⁶ Zanello, P. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*. Eds.: Togni, A.; Hayashi, T.; VCH, Weinheim, **1995**, cap. 7, 317.

⁷ (a) Beer, P. D.; Nation, J. E.; McWhinnie, S. L. W.; Harman, M. E.; Hursthouse, M. B.; Ogden, M. I.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2485. (b) Beer, P. D.; Crowe, D. B.; Ogden, M. I.; Drew, M. G. B.; Main, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2107. (c) Beer, P. D.; Danks, J. P.; Heseck, D.; McAleer, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1735. (d) Padilla-Tosta, M. E.; Martínez-Mañez, R.; Pardo, T.; Soto, J.; Tendero, M. J. L. *Chem. Commun.* **1997**, 887. (e) Beer, P. D.; Cadman, J.; Lloris, J. M.; Martínez-Mañez, R.; Padilla, M. E.; Pardo, T.; Smith, D. K.; Soto, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 127. (f) Costa, J.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Félix, V.; Saint-Maurice, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1907. (g) Beer, P. D.; Bernhardt, P. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1428. (h) Tendero, M. J. L.; Benito, A.; Martínez-Mañez, R.; Soto, J.; Payà, J.; Edwards, A. J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 343. (i) Delavaux-Nicot, B.; Guari, Y.; Douziech, B.; Mathieu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 585. (j) Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, Z.; Drew, M. G. B. *Supramol. Chem.* **1996**, 7, 241. (k) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Jagessar, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 881. (l) Huang, H.; Mu, L.; He, J.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7605.


 Figura II-1⁸

II.3. Resultats i discussió

II.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics, 4, i dels seus complexos de Pd(0), 5

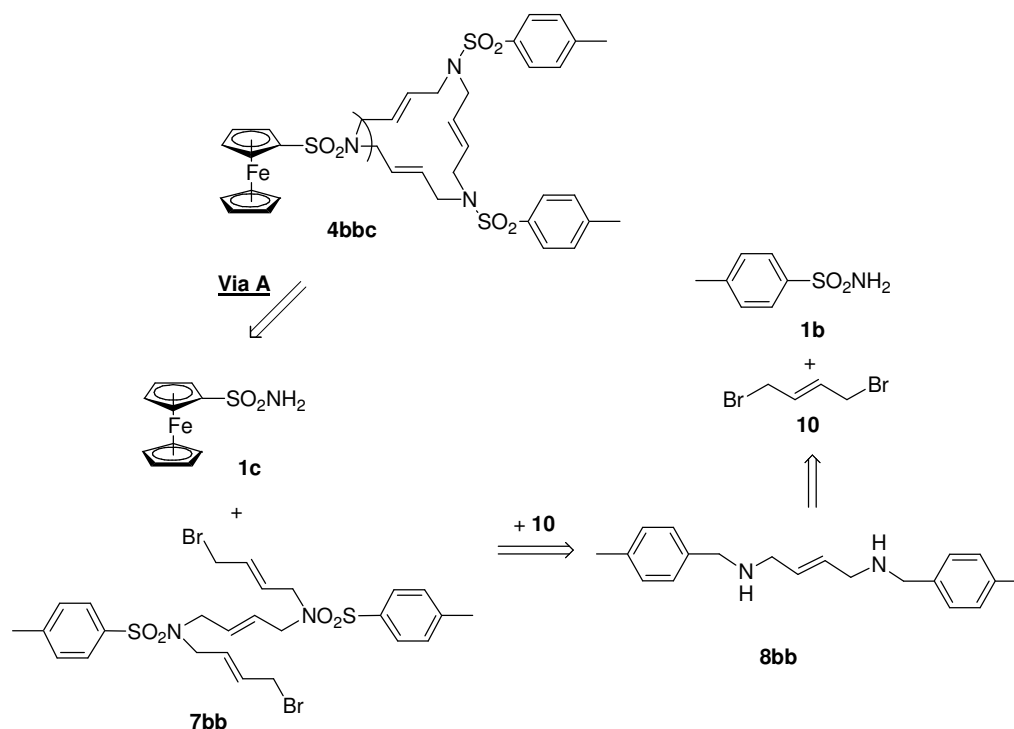
II.3.1.1. Obtenció del lligand macrocíclic 4bbc

S'han desenvolupat tres vies sintètiques per obtenir els lligands macrocíclics **4** (Esquema I-4, capítol I). Atès que s'ha vist que l'eficàcia i el rendiment associat a cada ruta són funció de la naturalesa dels grups aril,⁹ i el ferrocè no ha estat utilitzat amb anterioritat, ha calgut esbrinar quina és la via d'accés més eficient al lligand macrocíclic **4bbc**, que conté una única unitat ferrocenilica. La segona unitat arílica pot ser qualsevol anell aromàtic. S'ha pensat en la unitat de 4-metilfenil, ja que la (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, és assequible comercialment i de baix preu. A més, ja s'ha introduït amb èxit en altres casos estudiats.

La primera ruta que s'ha provat ha estat la via A. Tal com es mostra a l'Esquema II-3, aquesta via consisteix en l'obtenció del derivat triènic **7bb** (compost amb dues unitats aríliques iguals i tres cadenes olefíniques) i la posterior reacció de ciclació amb la ferrocenilsulfonamida **1c**.

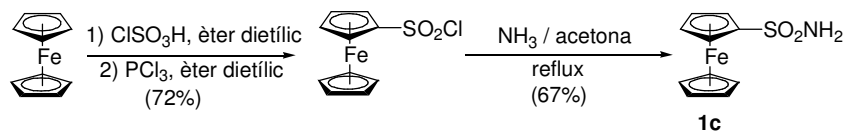
⁸ La numeració dels compostos en aquest capítol s'ha fet concordar amb la del capítol I per major simplicitat (veure Esquemes I-3 i I-4).

⁹ (a) Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239. (b) Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; Lago, E.; Marchi, C.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329.



Esquema II-3. Anàlisi retrosintètica del macrocicle **4bbc** per la via A.

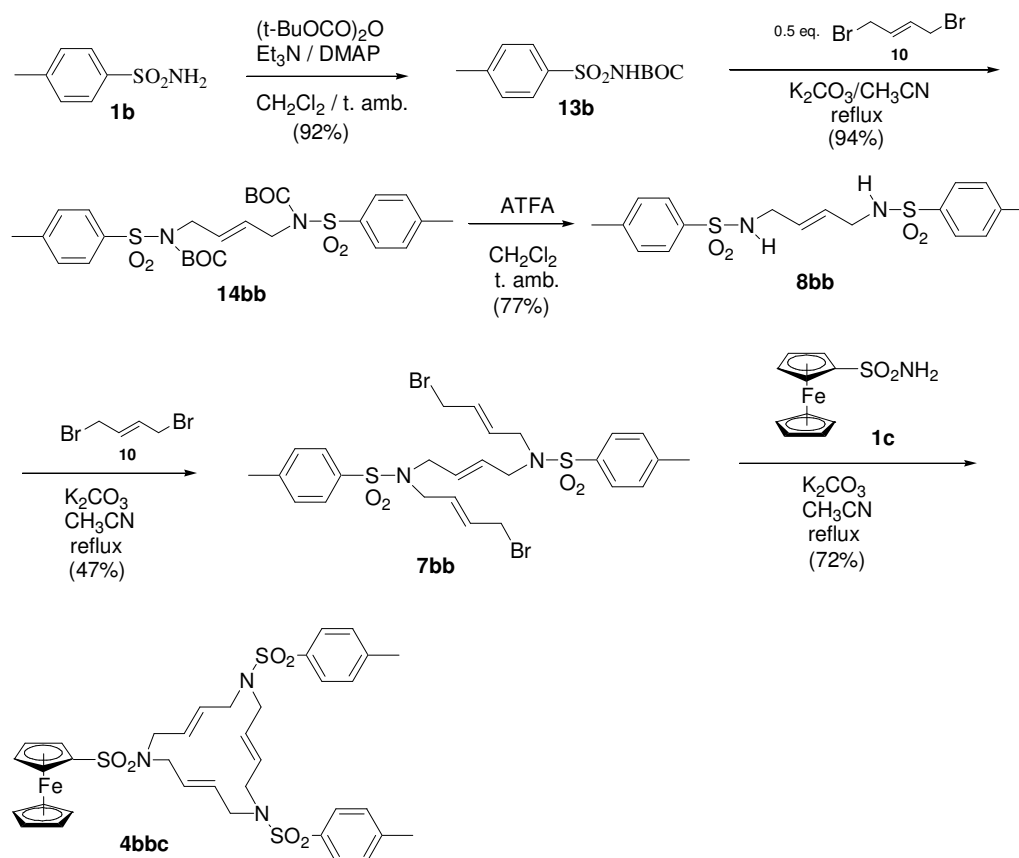
Els reactius de partida per a aquesta síntesi són la (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, el (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, i la ferrocenilsulfonamida, **1c**. D'aquests tres reactius, tan sols la ferrocenilsulfonamida no és un producte comercial, i per tant ha estat necessària la seva preparació. La síntesi de **1c** s'ha dut a terme segons el mètode descrit a la literatura i ha consistit en dues etapes (**Esquema II-4**). En un primer pas de reacció, el ferrocè es tracta amb àcid clorosulfònic i posteriorment amb triclorur de fòsfor en el si d'èter dietílic, per donar el clorur de ferrocenilsulfonil amb un 72 % de rendiment.^{10a} En una segona etapa, es transforma el clorur de ferrocenilsulfonil en ferrocenilsulfonamida, **1c**, per tractament amb amoníac en el si d'acetona a reflux, obtenint-se el producte **1c** amb un 67 % de rendiment.^{10b}



Esquema II-4. Obtenció de la ferrocenilsulfonamida, **1c**.

Un cop preparats els reactius de partida, el macrocicle **4bbc** s'ha obtingut seguint el camí sintètic que es detalla a l'**Esquema II-5**.

¹⁰ (a) Slocum, D.-W.; Achermann, W. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1982**, *12*, 397. (b) Knox, G.-R.; Pauson, P.-L. *J. Chem. Soc.* **1958**, 692.


 Esquema II-5. Obtenció del macrocicle **4bbc** per la via A.

La síntesi s'inicia amb la protecció de la (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, amb el grup *tert*-butiloxicarbonil, seguint les condicions descrites a la bibliografia per a aquest compost,¹¹ que són lleuger excés de dicarbonat de di-*tert*-butil, trietilamina com a base i *N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP) en quantitat catalítica, en el si de diclorometà a temperatura ambient.

La sulfonamida protegida es fa reaccionar amb mig equivalent del (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, per obtenir el (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, **14bb**, amb un 94 % de rendiment. La desprotecció de **14bb** amb àcid trifluoroacètic en diclorometà (1:1, v/v) a temperatura ambient proporciona el derivat desprotegit **8bb**, el qual, per reacció de doble al·lilació amb un gran excés (8 eq.) de **10** dona lloc al (*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7bb**, amb un rendiment moderat del 47 %.

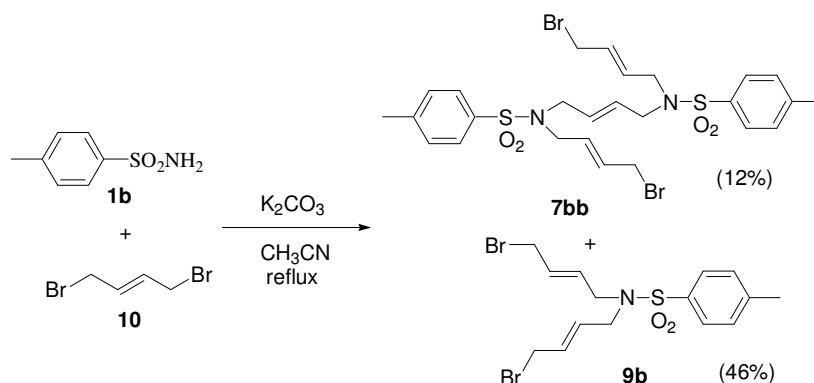
El darrer pas sintètic consisteix en el tancament de l'anell macrocíclic, **4bbc**, per reacció equimolar entre el derivat triènic **7bb** i la ferrocenilsulfonamida, **1c**. S'obté el lligand objectiu amb un 72 % de rendiment.

¹¹ Neustadt, B.-R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 379.

El rendiment global de cinc passos pel mètode A (**Esquema II-5**) ha estat del 23 %.

En la via A el pas crític és la reacció de doble al·lilació per obtenir el compost **7bb**, on es necessita un gran excés de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10** (8 eq.), reactiu difícil de separar i recuperar del cru de reacció. A més, en ser una reacció entre dues molècules bifuncionals, hi ha la possibilitat que es formin altres productes no desitjats, com ara anells d'ordre superior i oligòmers lineals. Tot això ha comportat que s'obtingués el derivat triènic, **7bb**, amb un rendiment moderat del 47 %.

Amb la intenció de trobar un camí sintètic per a la preparació eficaç de **7bb**, s'ha assajat la reacció directa d'al·lilació de la (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, amb un excés (4 eq.) de derivat dibromat, **10** (**Esquema II-6**).

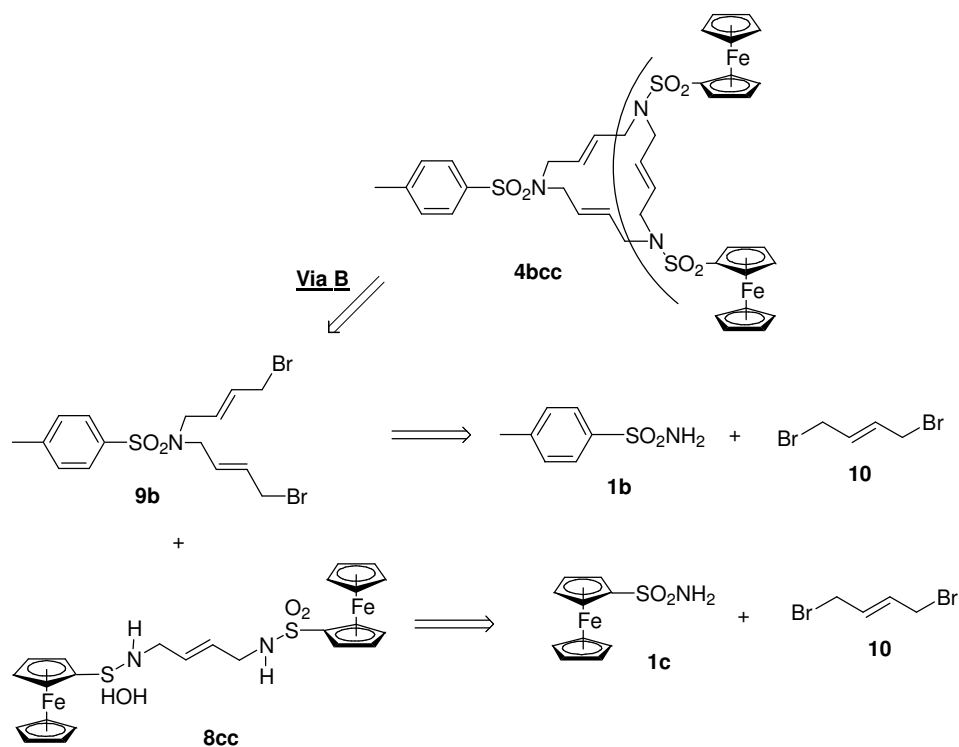


Esquema II-6. Mètode alternatiu d'obtenció del derivat triènic **7bb** en un sol pas de reacció.

Malauradament, el producte majoritari d'aquesta reacció és el derivat dibromat **9b** (46 %), mentre que el producte triènic desitjat només s'obté amb un 12 % de rendiment.

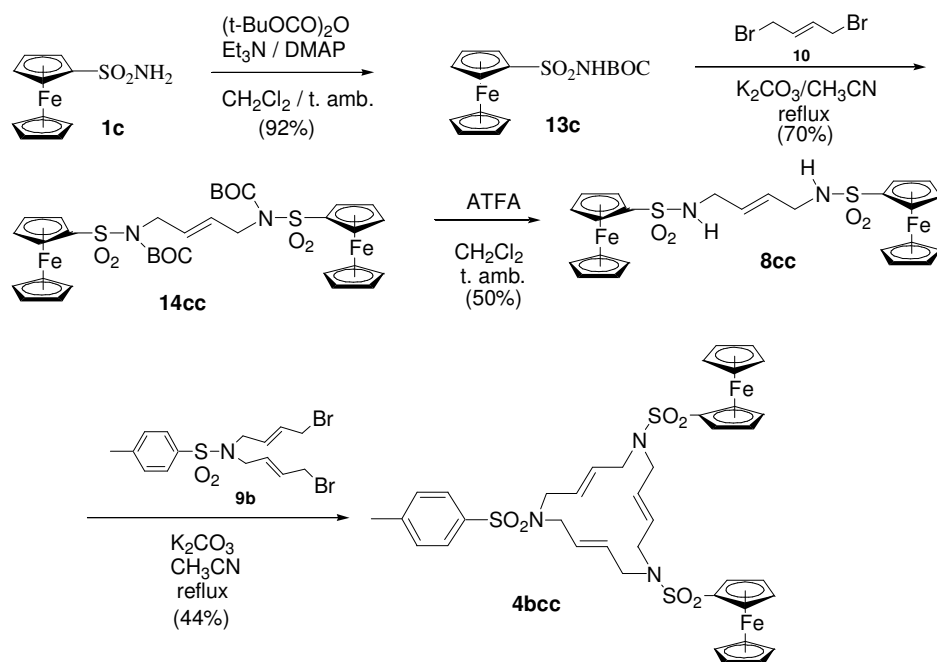
II.3.1.2. Obtenció del lligand macrocíclic **4bcc**

Aprofitant que s'ha obtingut el compost **9b** com a subproducte majoritari en la reacció d'obtenció de **7bb** i com que aquest és un dels intermedis en la ruta B d'obtenció de lligands de tipus **4** (**Esquema I-4**, capítol I), s'ha sintetitzat el macrocicle **4bcc** seguint aquesta altra via (**Esquema II-7**).



Esquema II-7. Anàlisi retrosintètica del macrocicle **4bcc** per la via B.

A l'**Esquema II-8** es mostra l'estratègia sintètica detallada.

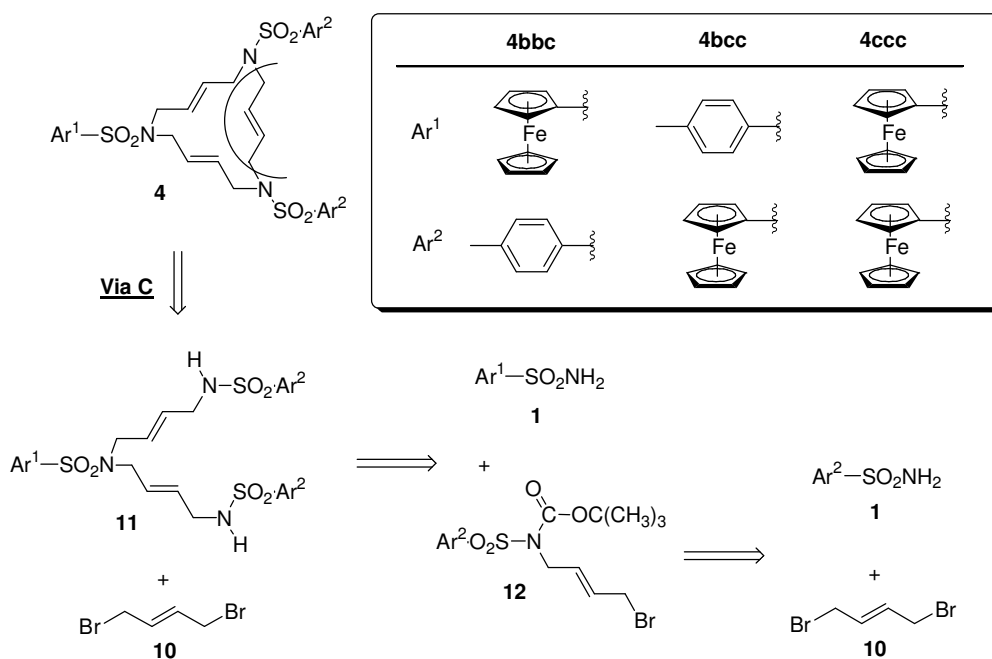


Esquema II-8. Obtenció del macrocicle **4bcc** per la via B.

Els tres primers passos de l'estratègia sintètica són completament equivalents als que s'han efectuat per obtenir el lligand monoferrocenílic **4bbc**, però emprant la ferrocenilsulfonamida **1c** com a reactiu inicial, en lloc de la (4-metilfenil)sulfonamida **1b**, (**Esquema II-8**). Un cop preparat el compost **8cc**, el tancament del macrocicle s'ha realitzat per reacció equimolar amb el derivat **9b**. Així, el lligand objectiu, (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-(4-metilfenil)sulfonil-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bcc**, s'ha obtingut amb un rendiment moderat del 44 %.

Considerant tots els passos de reacció involucrats, el rendiment global de quatre passos és del 14 %.

L'obtenció de **4bbc** i **4bcc** mitjançant les rutes A i B, respectivament, no ha estat optimitzada ja que paral·lelament Anna Pla, en la seva tesi doctoral,¹² ha demostrat que la solució final per obtenir-los de forma efectiva i amb bons rendiments implica un canvi de ruta. Així, emprant la via C (**Esquema II-9**), s'han preparat els dos macrocicles en qüestió amb un rendiment global del 56 % i del 41 %, respectivament, resultats clarament superiors als de les rutes A i B. Per altra banda, també s'ha preparat el lligand triferrocenílic **4ccc** seguint la mateixa ruta, amb un 43 % de rendiment global.



Esquema II-9. Anàlisi retrosintètica dels macrocicles **4bbc**, **4bcc** i **4ccc** per la via C.¹²

II.3.1.3. Obtenció dels complexos de pal·ladi(0), **5**

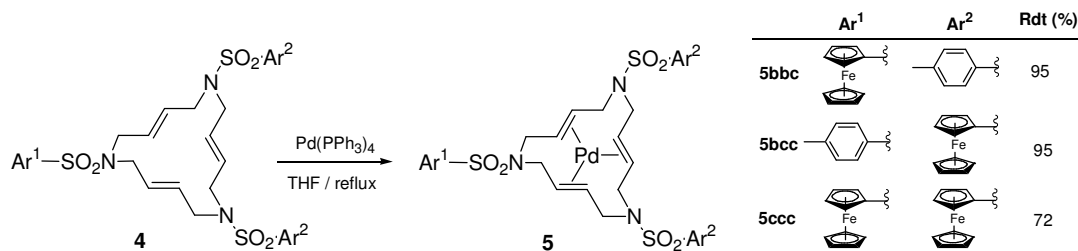
Els mètodes descrits per a la complexació d'aquest tipus d'estructures macrocícliques es basen en posar en contacte el lligand amb una font de pal·ladi. Per als complexos de tipus **5**

¹² Pla-Quintana, A. Tesi doctoral, Universitat de Girona, juny 2000- novembre 2004.

sintetitzats anteriorment, s'han assajat diverses fonts del metall: Pd(PPh₃)₄ i Pd(dba)₂ com a fonts de Pd⁰, i PdCl₂ com a font de Pd^{II}. En aquest últim cas és necessari reduir *in situ* el Pd^{II} a Pd⁰ amb metanol. L'eficàcia de complexació és similar per a totes les fonts de pal·ladi, essent les més comunament emprades les fonts de pal·ladi(0).

Formalment, es tracta de reaccions de desplaçament de lligands. Amb el temps, el pal·ladi passa a estar coordinat a les tres olefines del macrocicle i els lligands de partida queden lliures en el medi de reacció. Si s'empra Pd(PPh₃)₄, en el medi queda l'òxid de trifenilfosfina (compost altament polar), resultant de l'oxidació de la trifenilfosfina. És precisament aquesta oxidació de les fosfines la que permet el seu desplaçament de l'esfera de coordinació del complex de pal·ladi inicial per part de les olefines del macrocicle. En el cas de la Pd(dba)₂, és la dibenzilidenacetona la que resta en el medi, un compost poc polar. Cal destacar també que aquesta és una font de pal·ladi lliure de fosfines. La tria de l'agent donador de pal·ladi es realitza en base a la polaritat del macrocicle a complexar, és a dir, si aquest no és gaire polar s'empra Pd(PPh₃)₄, i si és força polar s'opta per la Pd(dba)₂, ja que, d'aquesta manera, se simplifica la purificació del complex del cru de reacció, mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice.

En el cas dels complexos que ens ocupen, la complexació s'ha realitzat emprant Pd(PPh₃)₄ com a font del metall, obtenint-se bons rendiments dels respectius complexos **5**: 95 % per a **5bbc** i **5bcc**, i 72 % per a **5ccc**¹² (**Esquema II-10**). Els espectres de ¹H-RMN dels complexos **5** són similars a altres ja publicats, mostrant un fort desplaçament dels senyals dels protons olefínics cap a camps més alts, en comparació amb els lligands lliures corresponents **4**.



Esquema II-10

Cal destacar que els complexos sintetitzats són estables a l'aire i a la humitat. Aquestes característiques permeten manipular-los i emmagatzemar-los a temperatura ambient i en atmosfera oberta.

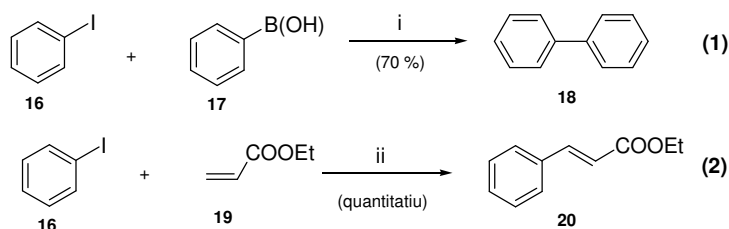
II.3.2. Activitat catalítica dels complexos de Pd(0), **5**

Tal com s'ha comentat en el capítol I (*apartat I.2.4*), els complexos de Pd(0) de tipus **5** són catalitzadors eficients en reaccions clàssiques catalitzades per pal·ladi(0). Per veure si les propietats catalítiques es mantenen amb els nous complexos ferrocenílics, s'han realitzat

estudis catalítics utilitzant el complex monoferrocenílic **5bbc** com a catalitzador homogeni en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki (**Esquema II-11(1)**) i reaccions de Heck (**Esquema II-11(2)**).

El complex de pal·ladi(0) **5bbc** catalitza la reacció de Suzuki entre el iodobenzè (**16**) i l'àcid benzenborònic (**17**). La reacció es du a terme en el si d'una mescla acetona:aigua (1:1) i emprant carbonat potàssic com a base,¹³ obtenint-se el bifenil (**18**) amb un 70 % de rendiment. Per altra banda, **5bbc** també mostra activitat catalítica en la reacció de Heck entre l'acrilat d'etil (**19**) i el iodobenzè (**16**), obtenint-se el cinnamat d'etil (**20**) de forma quantitativa. Les condicions de reacció emprades en aquest cas són les de Jeffery,¹⁴ que permeten treballar a temperatures més baixes.

En ambdós casos, el catalitzador s'ha pogut recuperar per cromatografia en columna de gel de sílice amb un rendiment de 95 i 55 %, respectivament, respecte a la quantitat de **5bbc** introduïda inicialment. En el cas de la reacció de Heck, la resta del compost es recupera en forma de lligand macrocíclic descomplexat, **4bbc**. Tots els intents de recuperar quantitativament el catalitzador mitjançant la modificació d'altres condicions de reacció, com l'addició d'aigua o trifenilfosfina en el medi, han resultat infructuosos. La utilització de les condicions clàssiques de la reacció de Heck, trietilamina com a base en el si de DMF, tampoc no condueixen a la recuperació del catalitzador. Aquests resultats han estat publicats.¹⁵



Esquema II-11. (i) **5bbc** (0.043 mmol), **16** (0.99 mmol), **17** (1.22 mmol), K_2CO_3 (8.84 mmol), acetona (5 mL)/aigua (5 mL), 60 °C, 5 h. (ii) **5bbc** (0.050 mmol), **16** (0.87 mmol), **19** (1.82 mmol), KOAc (1.76 mmol), nBu₄NBr (0.96 mmol), DMF (10 mL), 60 °C, 2.5 h.

Un dels inconvenients de la reacció de Heck és la utilització de iodurs o bromurs d'aril, reactius econòmicament cars, com a principals agents electròfils (ArX). Una alternativa interessant als halurs d'aril és la utilització de sals de diazoni. Aquestes presenten alguns avantatges respecte als halurs: se sintetitzen a partir d'anilines, reactius molt més econòmics; permeten temps de reacció curts, condicions de reacció suaus i medis aquosos sense necessitat d'afegir-hi base i mostren una reactivitat superior pel que fa al nucleòfug (N_2) respecte als bromurs i als iodurs.

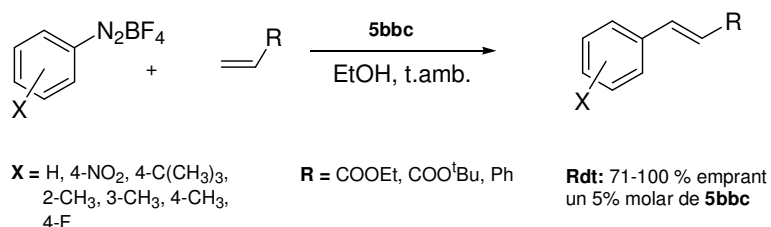
¹³ Wallow, T. I.; Novak, B. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034.

¹⁴ Jeffery, R. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.

¹⁵ Llobet, A.; Masllorens, E.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Rodríguez, M.; Roglans, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1425.

En disposar en el grup de recerca d'un catalitzador de Pd(0), **5bbc**, que ha mostrat activitat catalítica en reaccions de Heck amb halurs d'aril, i veient els avantatges d'utilitzar sals de diazoni com a electròfils en aquesta reacció, recentment s'ha realitzat un estudi de l'aplicabilitat de **5bbc** com a catalitzador en reaccions de Heck amb sals de diazoni. **5bbc** ha resultat ser un excel·lent catalitzador de la reacció entre diferents sals de diazoni amb acrilats i estirens per donar els corresponents (*E*)-cinamats i (*E*)-estilbens amb rendiments excel·lents (**Esquema II-12**). Cal destacar que el catalitzador s'ha pogut recuperar quantitativament del medi de reacció i reutilitzar en una nova catàlisi sense pèrdua d'activitat.

La importància d'aquest treball radica en el fet que aquest sistema constitueix el primer exemple descrit a la literatura en què s'assoleix una total recuperació i reutilització del catalitzador en reaccions de Heck amb sals de diazoni. La recuperació de l'espècie catalítica utilitzant sals de diazoni com a substrat arilant és especialment important, a causa de les quantitats relativament grans de catalitzador necessàries per a aquesta reacció.¹⁶



Esquema II-12

II.3.3. Propietats redox

La presència de dos tipus de centres redox actius en els complexos de tipus **5** (Pd i Fe) permet realitzar un estudi de les seves propietats electroquímiques mitjançant la tècnica de voltamperometria cíclica (VC). S'ha analitzat comparativament la resposta electroquímica dels complexos **5** i lligands lliures **4** per intentar veure si aquests lligands macrocíclics tenen aplicabilitat en el reconeixement electroquímic del pal·ladi.

A la literatura es troben descrits diversos mecanismes a través dels quals la complexació pot influir en el procés redox del sistema.^{3a} Entre ells, la comunicació entre els dos centres a través d'enllaços químics conjugats o la formació d'un enllaç de coordinació entre el centre redox i la molècula reconeguda no poden tenir lloc en el nostre sistema. Tanmateix, *a priori*, no es poden descartar altres possibles mecanismes, com ara una interacció electrostàtica a través de l'espai¹⁷ o una pertorbació conformacional del centre redox induïda per la complexació.¹⁸

¹⁶ Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559.

¹⁷ Saji, T. *Chem. Lett.* **1986**, 275.

¹⁸ Beer, P. D.; Chen, Z.; Grieve, A.; Haggitt, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2413.

Els lligands macrocíclics ferrocenílics, **4bbc**, **4bcc** i **4ccc**, mostren una ona reversible aproximadament a $E_{1/2} = 0.7$ V en medi acetonitril, que s'associa a la parella redox Fe(III/II) de les unitats de ferrocenil. Els corresponents complexos de pal·ladi(0), **5bbc**, **5bcc** i **5ccc**, presenten, a més de l'ona Fe(III/II), un nou procés químicament irreversible a $E_{p,a} = 1.3$ V que s'assigna a l'oxidació irreversible de l'àtom de Pd(0). Es tracta d'un procés a dos electrons, si considerem que el Pd(0) s'oxida a Pd(II). En el cas del complex **5bcc**, les dues ones presenten una intensitat similar, com caldria esperar, ja que ambdós processos estan associats al mateix nombre d'electrons.

Superposant les voltamperometries cícliques de lligand i complex per al cas **4-5bcc** es pot observar que en presència del pal·ladi l'ona del ferrocè es manté invariada (**Figura II-2**). Aquesta observació indica malauradament que en aquests complexos no hi ha acoblament entre el procés de complexació i la reacció redox i, per tant, que els macrocicles de tipus **4** no tenen aplicabilitat en el camp dels sensors electroquímics.

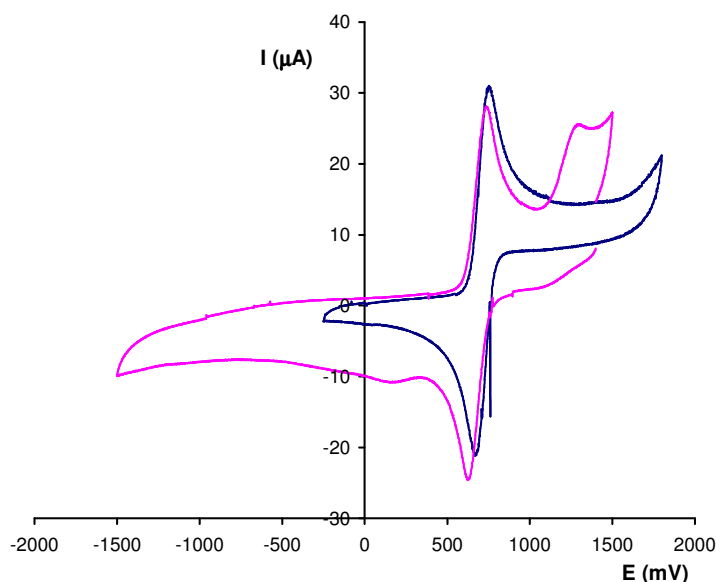


Figura II-2. Voltamperometries cícliques del lligand **4bcc** (en blau) i del corresponent complex de pal·ladi(0) **5bcc** (en rosa).

Cal destacar que en la literatura no es troba descrit cap sistema capaç de reconèixer electroquímicament el pal·ladi. Tanmateix, sí que existeixen un parell d'estudis de canvis electrònics en compostos olefínics produïts per efecte de la coordinació amb pal·ladi i platí¹⁹ i la seva implicació en la reactivitat d'aquests.

Per intentar estudiar si la/les unitat/s de ferrocè tenen algun efecte en els sistemes macrocíclics, s'ha realitzat un estudi comparatiu per VC dels complexos ferrocenílics que ens

¹⁹ (a) Ito, N.; Saji, T.; Aoyagui, S. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *144*, 153. (b) Ito, N.; Saji, T.; Aoyagui, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2323.

ocupen amb un complex relacionat que no conté unitats de ferrocè en l'estructura. La **Figura II-3** mostra la superposició de les VC dels complexos **5bcc** i **5aaa** (on Ar = 2,4,6-triisopropilfenil).

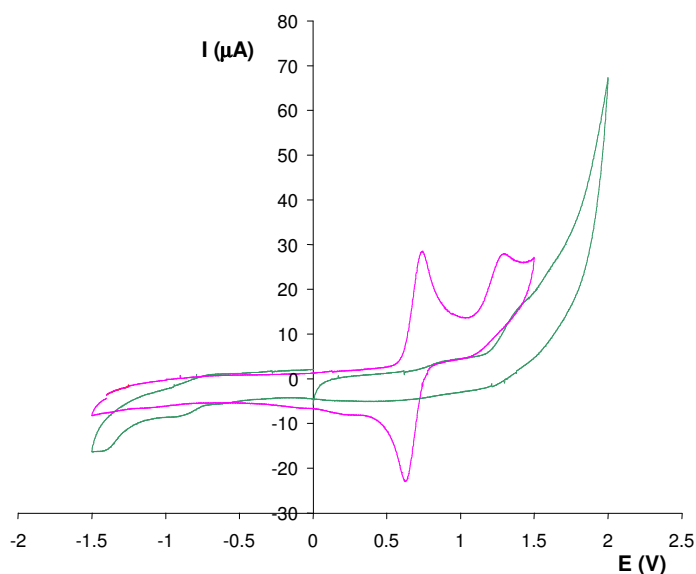


Figura II-3. Voltamperometries cícliques dels complexos **5bcc** (en rosa) contenint dues unitats de ferrocè i **5aaa** (en verd) sense cap unitat ferrocènica.

Es pot observar que el complex no ferrocenílic, **5aaa**, gairebé no presenta l'ona corresponent al pal·ladi. Així, es pot concloure que el/s grup/s ferrocenil en **5bbc**, **5bcc** i **5ccc** són responsables d'induir un augment de la constant heterogènia de transferència electrònica en l'ona del pal·ladi.²⁰ D'aquesta manera, malgrat que el ferrocè no veu alterades les seves propietats electroquímiques degut a la presència del Pd, sí que influeix en les propietats redox del metall (Pd), convertint-se en un lligand no merament espectador.

²⁰ Els electrons es transfereixen més ràpidament des del pal·ladi cap a l'elèctrode, permetent observar millor l'ona d'oxidació a la VC.

II.4. Conclusions

- ❖ S'han preparat satisfactòriament els lligands macrocíclics ferrocenílics **4bbc** i **4bcc**, així com els respectius complexos de pal·ladi(0), **5**. L'estudi electroquímic per voltamperometria cíclica d'aquests compostos ha permès afirmar que els lligands **4** no tenen aplicabilitat en el camp dels sensors electroquímics, però s'ha pogut determinar que el ferrocè influeix en les propietats redox del pal·ladi complexat en la cavitat macrocíclica.
- ❖ El complex ferrocenílic **5bbc** s'ha mostrat catalíticament actiu en la reacció de Suzuki i en l'arilació de Heck amb iodurs d'aril, podent-se recuperar del medi de la reacció per cromatografia en columna. En el cas de la reacció de Suzuki, el complex es recupera completament inalterat, podent ser reutilitzat en una nova reacció. Tanmateix, en la reacció de Heck, només s'ha aconseguit recuperar el 55 % del catalitzador inalterat. L'activitat catalítica de **5bbc** en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki és totalment comparable a la d'altres complexos **5** anàlegs.

II.5. Secció experimental

II.5.1. Instrumentació i mesures

Els Espectres d'Infraroig (IR) s'han enregistrat en un espectrofotòmetre model Mattson-Satellite FT-IR amb transformada de Fourier. Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona*, en un aparell Bruker DPX-200 (^1H (200 MHz) i ^{13}C (50 MHz)), i al *Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona*, en un aparell Bruker AC250 (^1H (250 MHz) i ^{13}C (62.5 MHz)). Gairebé tots els espectres s'han realitzat en CDCl_3 com a dissolvent i tetrametilsilà (TMS) com a referència interna. Els espectres de masses d'ionització per electrospai (ESI-MS) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona* en un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator (FinniganAQA) equipat amb font d'ionització d'electrospai. S'ha treballat en el mode d'ionització positiu (ESI(+)), amb un voltatge de font de 30 kV i emprant àcid fòrmic per protonar les mostres. Els espectres de masses per impacte electrònic (EI) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona* en un aparell ThermoQuest Finnigan, model Trace GC 2000 series. La cromatografia en capa fina (CCF) s'ha realitzat en Cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.20 mm de gruix. Per a les cromatografies en columna s'ha emprat gel de sílice SDS amb una mida de gra de 35-70 μm . Les cromatografies de gasos (GC) s'han enregistrat en un cromatògraf model Hewlett-Packard 5890 acoblat a un integrador Hewlett-Packard 3396, contenint una columna HP-5 (*cross-linked* 5 % Ph Me silicona) de 25 m \times 0.2 mm \times 0.33 μm . El programa utilitzat és el següent: T. injector = 250 $^\circ\text{C}$, T. detector = 270 $^\circ\text{C}$, T. inicial del forn = 100 $^\circ\text{C}$, temps inicial = 1 minut, gradient = 12 $^\circ\text{C}/\text{min}$ i T. final del forn = 250 $^\circ\text{C}$. Les anàlisis elementals (AE) s'han realitzat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona* en un analitzador

CHNS-O EA-1108 de Fisons. Els punts de fusió (P.f.) s'han mesurat emprant un aparell IA9200 de la marca Electrothermal, i en cap cas no han estat corregits.

Les mesures electroquímiques s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G. Les voltamperometries cícliques (VC) ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$) s'han realitzat a temperatura ambient, amb dissolvents cuidadosament anhidritzats i emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball s'ha utilitzat un disc de grafit ($\Phi = 3$ mm, $S = 0.0707$ cm²) polit sistemàticament amb pasta de diamant d'1 μm , i com a elèctrode auxiliar un fil de platí. Tots els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE. Les mostres s'han dissolt en el dissolvent escollit (clorur de metilè, acetonitril o mescles de tots dos), contenint la quantitat necessària d'electròlit suport (nBu₄NPF₆ (TBAH)) per assegurar una força iònica de 0.1 M, de manera que la concentració d'analit sigui aproximadament d'1 mM.

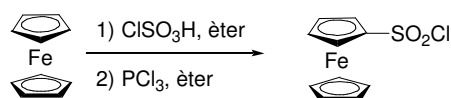
II.5.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i s'han utilitzat directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q.

II.5.3. Preparació de lligands i complexos²¹

II.5.3.1. Ferrocenilsulfonamida, 1c¹⁰

Preparació de clorur de ferrocenilsulfonil

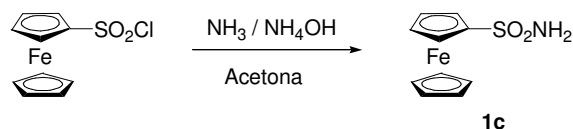


En un baló de reacció de 250 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera de N₂, s'addicionen 6.01 g (31.7 mmol) de ferrocè i 150 mL d'èter dietílic anhidre. Es refreda la mescla en un bany d'aigua-gel fins a 0 °C i a continuació s'hi addicionen molt lentament 3.0 mL (44.7 mmol) d'àcid clorosulfònic. Es deixa evolucionar la reacció a temperatura ambient durant 40 hores, fent-ne el seguiment per cromatografia en capa fina (CCF). A continuació s'hi afegeixen lentament 8.0 mL (89.9 mmol) de triclorur de fòsfor i es deixa la reacció de nou a temperatura ambient, seguint-la per CCF. S'atura al cap de 24 hores, s'evapora el dissolvent i l'excés de triclorur de fòsfor a pressió reduïda. El residu es redissol en acetat d'etil (75 mL) i es renta amb aigua (3 × 50 mL). La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el

²¹ Els espectres de tots els compostos d'aquest capítol es recullen en el material suplementari que es troba en el CD adjunt.

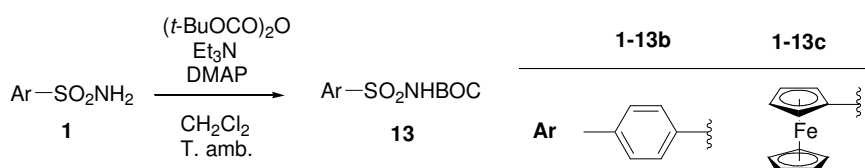
dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 6.45 g (**72 % rend.**) d'un sòlid taronja fosc, que s'identifica com a clorur de ferrocenilsulfonil (producte poc estable i sensible a la llum). **Fórmula molecular:** $C_{10}H_9ClFeO_2S$; **Pm:** 284.543 g/mol; **1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 4.49 (s, 5H), 4.63 (m, 2H), 4.89 (m, 2H); **GC-MS (m/z, %):** 284 (62, M^+), 220 (33), 184 (46), 158 (43), 156 (100).

Preparació de ferrocenilsulfonamida, 1c



En un baló de reacció de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'addicionen 6.45 g (22.7 mmol) de clorur de ferrocenilsulfonil dissolts en la mínima quantitat d'acetona. A continuació s'hi afegeixen lentament 65 mL (863.5 mmol) d'amoníac aquós i es porta la mescla de reacció a reflux. El seguiment de la reacció es realitza per CCF i es dona per acabada al cap de 2 hores. Es deixa refredar el cru de reacció a temperatura ambient, s'evapora el dissolvent a pressió reduïda i s'addiciona H_2O al baló de reacció per fer precipitar la ferrocenilsulfonamida, **1c**. S'obtenen 4.05 g (**67 % rend.**) de ferrocenilsulfonamida, **1e**. **Fórmula molecular:** $C_{10}H_{11}FeNO_2S$; **Pm:** 265.112 g/mol; **P.f.:** 174-175 °C (etanol) [Lit. P. f. 175 °C]^{10b}; **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 3330, 3253, 2920, 1327, 1139; **1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 4.44 (s, 5H), 4.45 (t ap, $J = 1.5$ Hz, 2H), 4.67 (s. ample, 2H), 4.74 (t ap, $J = 1.9$ Hz, 2H); **^{13}C -RMN (50 MHz, DMSO) δ (ppm):** 67.5, 69.5, 70.2, 93.2; **GC-MS (m/z, %):** 265 (100, M^+), 137 (50).

II.5.3.2. Preparació de *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)sulfonamides, 13



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, 13c

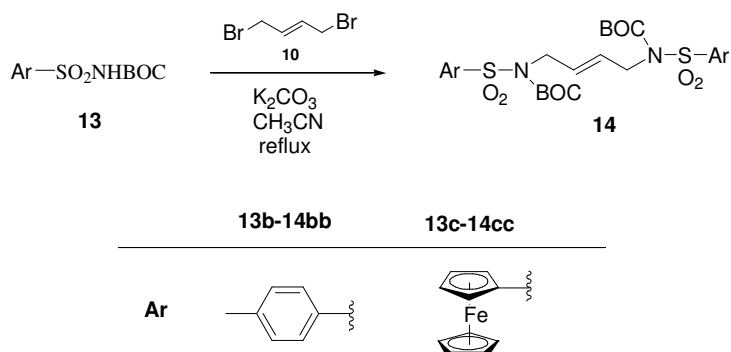
En un baló de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, s'introdueixen 0.80 g (3.0 mmol) de ferrocenilsulfonamida, **1c**, 0.47 mL (3.3 mmol) de trietilamina, 0.04 g (0.3 mmol) de 4-dimetilaminopiridina i 20 mL de diclorometà. A continuació s'hi addicionen 0.81 g (3.6 mmol) de $(t-BuOCO)_2O$ dissolts en 10 mL de diclorometà. La reacció se segueix per CCF i es dona per acabada al cap de 3 hores. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el residu resultant es redissol en 10 mL d'acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb HCl 1N (2×10 mL), amb solució saturada de NaCl (aq) (10 mL) i amb H_2O (10 mL). La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 1.06 g (**96 %**

rend.) d'un sòlid taronja, identificat com a *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, **13c**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₁₅H₁₉FeNO₄S; **Pm:** 365.228 g/mol; **P.f.:** 149-151 °C (Hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3247, 3103, 2977, 1730, 1435, 1339, 1243, 1133; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.42 (s, 9H), 4.39 (s, 5H), 4.42-4.45 (m, 2H), 4.80-4.82 (m, 2H), 7.05 (s. ample, 1H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 27.9, 69.8, 70.9, 83.5, 85.8, 149.5; **ESI-MS (m/z):** 365 [M]⁺, 383 [M+NH₄]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 3.83; C, 49.33; H, 5.24; S, 8.78. Experimental: N, 3.68 i 3.65; C, 49.32 i 49.47; H, 5.25 i 5.31; S, 8.38 i 8.31.

N-(*tert*-butiloxicarbonil)(4-metilfenil)sulfonamida, **13b**

Rendiment: 92 %; **Fórmula molecular:** C₁₂H₁₇NO₄S; **Pm:** 271.329g/mol; **P.f.:** 115-116 °C [Lit. P. f. 117-119 °C]¹¹; **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3225, 2979, 1750, 1596, 1439, 1395, 1370, 1340, 1234, 1149, 1089; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.47 (s, 9H), 2.46 (s, 3H), 7.38 (part A, sistema AA'BB', J = 8.2Hz, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.93 (part B, sistema AA'BB', J = 8.4Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.6, 27.7, 84.0, 128.1, 129.4, 135.9, 144.6, 149.4; **EI-MS (m/z, %):** 171 (85, M-COOC(CH₃)₃), 155 (80), 91 (100).

II.5.3.3. Preparació de (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis(arilsulfonyl)-2-buten-1,4-diamines, **14**



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil) sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **14bb**

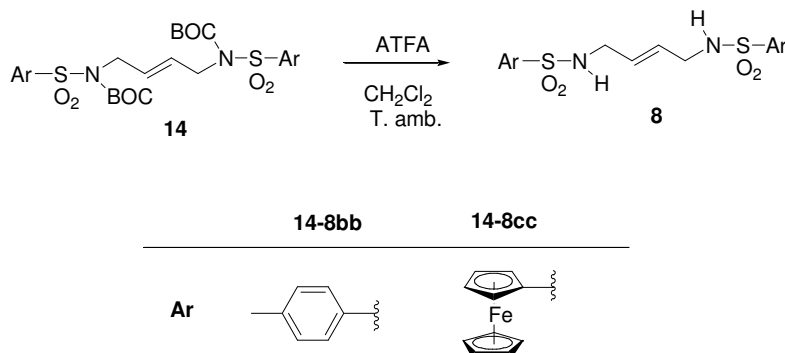
En un baló de 500 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'introdueixen 8.16 g (30.0 mmol) de *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)(4-metilfenil)sulfonamida, **13b**, 12.36 g (89.4 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 180 mL d'acetonitril. S'escalfa la suspensió a 70-80 °C durant 20 minuts i llavors s'hi addicionen 3.12 g (15.0 mmol) de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**. La reacció es porta a reflux i se segueix per CCF i es dona per acabada al cap de 16 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 8.38 g (**94 % rend.**) d'un sòlid blanc que s'identifica com a (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **14bb**, mitjançant les seves dades espectroscòpiques. **Fórmula molecular:** C₂₈H₃₈N₂O₂S₂; **Pm:** 594.734g/mol; **P.f.:** 148-149 °C (acetat d'etil) [Lit. P. f.

130-132 °C]^{9b}, **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2985, 1732, 1348, 1288, 1153, 1086; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.32 (s, 18H), 2.43 (s, 6H), 4.50 (d, J = 4.6 Hz, 4 H), 5.92 (s.a, 2H), 7.30 (part A, sistema AA'BB', J = 7.8Hz, 4H), 7.80 (part B, sistema AA'BB', J = 8.4Hz, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.4, 27.7, 47.3, 84.2, 128.0, 128.9, 129.2, 136.9, 144.0, 150.5; **ESI-MS (m/z):** 595 [M+H]⁺.

(E)-N,N'-bis(tert-butiloxicarbonil)-N,N'-bis(ferrocenil-sulfonil)-2-buten-1,4-diamina, 14cc

Rendiment: 70 %; **Fórmula molecular:** C₃₄H₄₂Fe₂N₂O₈S₂; **Pm:** 782.530g/mol; **P.f.:** 159-161 °C [Lit. P. f.: 160-161 °C]²²; **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2978, 1713, 1350, 1143; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.41 (s, 18H), 4.26 (s ample, 4H), 4.41 (s, 10H), 4.39-4.43 (m, 4H); 4.76 (t ap, J = 2.0 Hz, 4H), 5.61(m, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, DMSO) δ (ppm):** 28.0, 47.8, 70.2, 70.6, 70.9, 83.6, 87.0, 128.4, 150.9. **ESI-MS (m/z):** 782 [M]⁺, 800 [M+NH₄]⁺, 805 [M+Na]⁺.

II.5.3.4. Preparació de (E)-N,N'-bis-(arilsulfonil)-2-buten-1,4-diamines, 8



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 8bb

En un baló de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, s'introdueixen 3.74 g (6.3 mmol) de (E)-N,N'-bis(tert-butiloxicarbonil)-N,N'-bis[(4-metilfenil) sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **14bb**, i 30 mL d'una mescla d'àcid trifluoroacètic i diclorometà en proporció 1:1. La reacció se segueix per CCF i es dóna per acabada al cap de 3 hores. A continuació s'evapora el dissolvent a pressió reduïda, i el cru es redissol en acetat d'etil (10 mL) i es renta amb solució saturada de NaHCO₃ (fins a pH neutre) (2 × 10 mL) i amb H₂O (10 mL). S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 1.90 g (**77 % rend.**) d'un sòlid cristal·lí blanc que s'identifica com a (E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **8bb**, a partir de les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₁₈H₂₂N₂O₄S₂; **Pm:** 394.502g/mol; **P.f.:** 148-149 °C (etanol) [Lit. P. f. 148-149 °C]^{9b}; **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3275, 1430, 1324, 1156, 1089, 1037; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):**

²² Blanco, B.; Christensen, J.; Maurel, I.; Pleixats, R.; Serra, A.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Benet-Buchholz, J. *Synthesis* **2005**, 374.

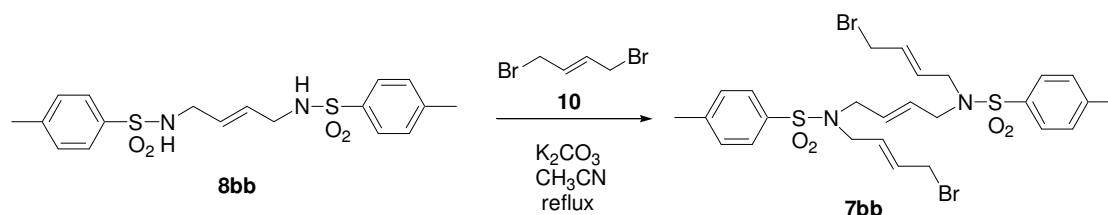
2.47 (s, 6H), 3.50-3.53 (m, 4H), 4.49 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 5.50-5.53 (m, 2H), 7.35 (part A, sistema AA'BB', J = 8.0 Hz, 4H), 7.75 (part B, sistema AA'BB', J = 8.2 Hz, 4H); $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, DMSO) δ (ppm): 21.0, 43.8, 126.6, 127.7, 129.6, 137.7, 142.6; **ESI-MS** (m/z): 395 [M+H]⁺, 789 [2M+H]⁺

(E)-N,N'-bis(ferrocenilsulfonil)-2-buten-1,4-diamina, 8cc

Rendiment: 50 %; **Fórmula molecular:** C₂₄H₂₆Fe₂N₂O₄S₂; **Pm:** 582.300g/mol; **P.f.:** 200-202 °C [Lit. P. f.: 200-202 °C]²²; **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3267,3096, 1322, 1135. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.45-3.48 (m, 4H), 4.10 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.39 (s, 10H), 4.37-4.40 (m, 4H), 4.60 (t ap, J = 1.8 Hz, 4H), 5.40-5.44 (m, 2H); $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 44.4, 68.6, 70.5, 70.8, 87.4, 128.4; **ESI-MS** (m/z): 582 [M]⁺, 583 [M+H]⁺.

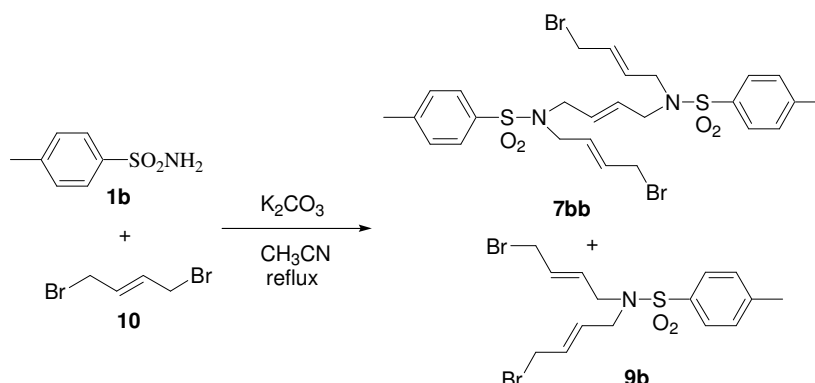
II.5.3.5. Preparació de (E,E,E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetra deca-2,7,12-triè, 7bb

Preparació de 7bb a partir de 8bb



En un baló de reacció de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'addicionen 1.00 g (2.5 mmol) de (E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **8bb**, i 1.39 g (10.0 mmol) de carbonat potàssic anhidre en 20 mL d'acetonitril. La suspensió resultant s'escalfa a 70 °C durant 20 minuts i llavors s'hi afegeixen 4.30 g (20.1 mmol) de (E)-1,4-dibromo-2-butè, **10**. La reacció es porta a reflux, se segueix per CCF i es dóna per acabada al cap de 17 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu oliós es cromatografia a pressió a través de gel de sílice, emprant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil en proporció 8:2 i augmentant la polaritat gradualment. S'elueix, per aquest ordre: (1) l'excés de (E)-1,4-dibromo-2-butè, **10**. (2) 0.77 g (47 % rend.) d'un sòlid blanc que s'identifica mitjançant les seves dades espectroscòpiques, com a (E,E,E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7bb**. **Fórmula molecular:** C₂₆H₃₂Br₂N₂O₄S₂; **Pm:** 660.477g/mol; **P.f.:** 112-113 °C (hexà) [Lit. P. f. 112 °C]^{9b}; **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2898, 1340, 1158, 1092; $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.48 (s, 6H), 3.73-3.80 (m, 8H), 3.92 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 5.47-5.49 (m, 2H), 5.48-5.64 (m, 2H), 5.73-5.84 (m, 2H), 7.32 (part A, sistema AA'BB', J = 8.4 Hz, 4H), 7.71 (part B, sistema AA'BB', J = 8.4 Hz, 4H); $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.4, 31.4, 48.1, 48.3, 127.0, 129.0, 129.5, 129.7, 130.4, 136.6, 143.5; **ESI-MS** (m/z): 661 [M+H]⁺, 678 [M+NH₄]⁺, 683 [M+Na]⁺.

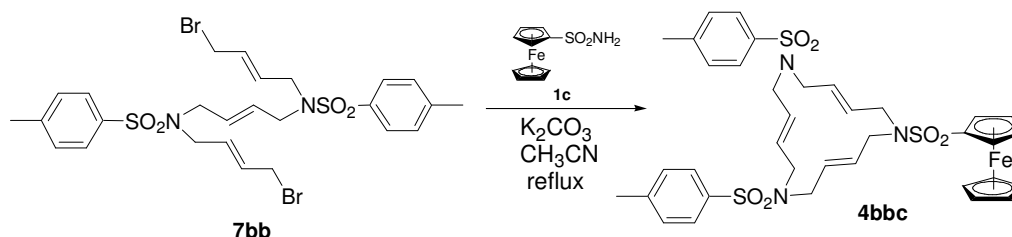
Preparació de 7bb juntament amb N,N'-bis[(E)-4-bromo-2-butenil]-((4-metilfenil)sulfonamida, 9b, per al·lació directa de la (4-metilfenil)sulfonamida, 1b



En un baló de reacció de 250 mL, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'addicionen 2.51 g (10.0 mmol) de (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, 4.15 g (30.0 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 60 mL d'acetonitril. S'escalfa la mescla de reacció a 70 °C durant 30 minuts i seguidament s'hi afegeixen 8.57 g (40.0 mmol) de (E)-1,4-dibromo-2-butè, **10**. La reacció es porta a reflux, se segueix per CCF i es dona per acabada al cap de 23 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda.

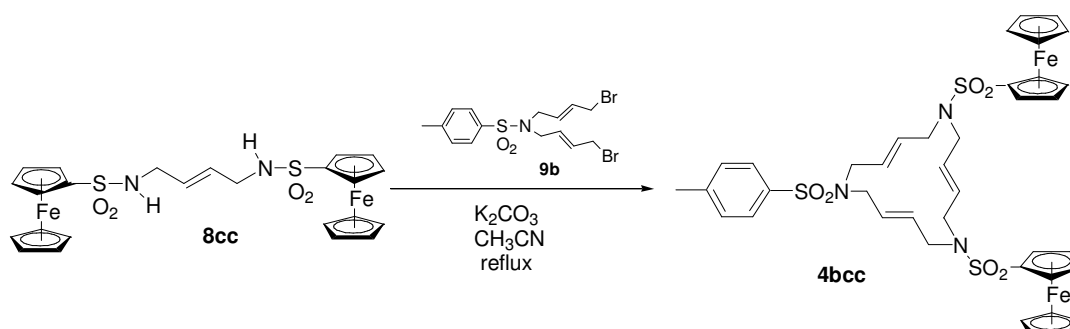
El residu oliós obtingut es purifica mitjançant cromatografia a pressió a través de gel de sílice, utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil (8:2). S'elueixen per aquest ordre les següents fraccions següents: (1) l'excés de (E)-1,4-dibromo-2-butè, **10**. (2) 2.93g (**46 % rend.**) d'un oli que s'identifica com a N,N'-bis[(E)-4-bromo-2-butenil]-((4-metilfenil)sulfonamida, **9b**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₁₅H₁₉Br₂NO₂S; **Pm:** 437.188 g/mol; oli incolor^{9b}; **IR (film) ν(cm⁻¹):** 2960, 1597, 1338, 1159, 1094; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.44 (s, 3H), 3.80 (d, J = 6.2 Hz, 4H), 3.89 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 5.50-5.64 (m, 2H), 5.74-5.89 (m, 2H), 7.30 (part A, sistema AA'BB', J = 8.2 Hz, 2H), 7.71 (part B, sistema AA'BB', J = 8.2Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.5, 31.4, 48.2, 127.1, 129.5, 129.8, 130.7, 136.7, 143.6; **ESI-MS (m/z):** 438 [M+H]⁺, 455 [M+NH₄]⁺, 476 [M+K]⁺. (3) 0.58g (**12 % rend.**) d'un sòlid blanc, que s'identifica, mitjançant les seves dades espectroscòpiques, com a (E,E,E)-N,N'-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetredeca-2,7,12-triè, **7bb**.

II.5.3.6. Preparació dels lligands macrocíclics, 4

Preparació de (*E,E,E*)-6,11-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1-ferrocenilsulfonyl-1,6,11-triaza ciclo-pentadeca-3,8,13-triè, **4bbc**.

En un baló de 250 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'introdueixen 0.06 g (0.23 mmol) de ferrocenilsulfonamida, **1c**, 0.13 g (0.93 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 16 mL d'acetonitril. La suspensió s'escalfa a 70 °C durant 30 minuts i a continuació s'hi addicionen 0.15 g (0.23 mmol) de (*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetredeca-2,7,12-triè, **7bb**. Es porta la mescla a reflux, se segueix la reacció per CCF i es dona per acabada al cap de 20 hores. A continuació es deixa refredar a temperatura ambient, es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice, utilitzant com a eluent mesclades d'hexà i acetat d'etil de polaritat creixent (de 8:2 fins a 6:4). S'obtenen 0.13 g (**72 % rend.**) d'un sòlid groc que s'identifica mitjançant les seves dades espectroscòpiques com a (*E,E,E*)-6,11-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1-(ferrocenilsulfonyl)-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bbc**.

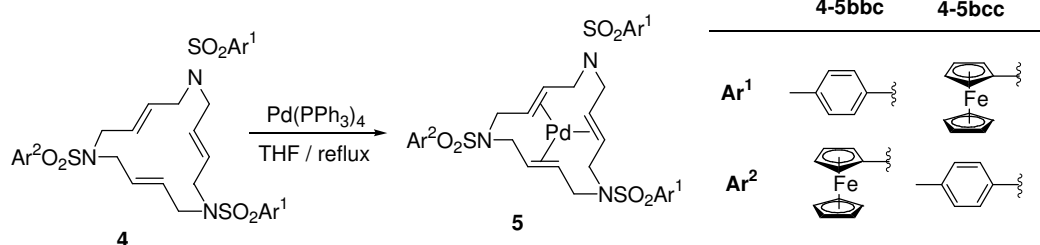
Fórmula molecular: C₃₆H₄₁FeN₃O₆S₃; **Pm:** 763.771 g/mol; **P.f.:** 195-197 °C (acetat d'etil / hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2922, 2859, 1338, 1151; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.44 (s, 6H), 3.55-3.66 (m, 12H), 4.39 (t ap, J = 1.8Hz, 2H), 4.41 (s, 5H), 4.57 (t ap, J = 1.8 Hz, 2H), 5.53-5.55 (m, 6H), 7.31 (part A, sistema AA'BB', 4H), 7.65 (part B, sistema AA'BB', 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.5, 50.5, 50.6, 50.7, 68.6, 70.6, 70.8, 86.2, 127.2, 129.0, 129.4, 129.6, 129.8, 136.1, 143.5; **ESI-MS (m/z):** 786 ([M+Na]⁺), 781 ([M+NH₄]⁺), 764 ([M+H]⁺), 763 ([M]⁺); **Anàlisi Elemental:** calculat: C, 56.61; H, 5.41; N, 5.50; S, 12.59. Experimental: C, 56.57 i 56.47; H, 5.29 i 5.39; N, 5.50 i 5.42; S, 12.21 i 12.22.

Preparació de (*E,E,E*)-1,6-bis[ferrocenilsulfonyl]-11-[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triaza ciclo-pentadeca-3,8,13-triè, **4bcc**.

En un baló de 250 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'introdueixen 0.06 g (0.12 mmol) de (*E*)-*N,N'*-bis(ferrocenilsulfonyl)-2-buten-1,4-diamina, **8cc**, 0.061 g (0.44 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 5 mL d'acetonitril. La suspensió s'escalfa a 70 °C durant 20 minuts i s'hi addicionen 0.058 g (0.13 mmol) de *N,N'*-bis[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-4-metilfenilsulfonamida, **9b**. Es porta la mescla a reflux, se segueix per CCF i es dona per acabada al cap de 16 hores i mitja. A continuació es deixa refredar a temperatura ambient, es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda.

El residu sòlid obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice, utilitzant com a eluent mesclades d'hexà i acetat d'etil de polaritat creixent (de 9:1 fins a 7:3). S'obtenen 0.042 g (**44 % rend.**) d'un sòlid groc que s'identifica mitjançant les seves dades espectroscòpiques com a (*E,E,E*)-1,6-bis[ferrocenilsulfonyl]-11-[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bcc**. **Fórmula molecular:** C₃₉H₄₃Fe₂N₃O₆S₃; **Pm:** 857.667 g/mol; **P.f.:** 103-105 °C (acetat d'etil / hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2921, 2853, 1338, 1187, 1157, 1135; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.44 (s, 3H), 3.55-3.64 (m, 12H), 4.39 (s, 10H), 4.10-4.42 (m, 4H), 4.56 (t ap, J = 1.9 Hz, 4H), 5.50-5.52 (m, 6H), 7.31 (part A, sistema AA'BB', 2H), 7.64 (part B, sistema AA'BB', 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.9, 50.5, 50.6, 50.7, 68.6, 70.6, 70.8, 86.2, 127.1, 128.9, 129.2, 129.6, 129.8, 136.0, 143.5; **ESI-MS (m/z):** 880 ([M+Na]⁺), 857 ([M]⁺); **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 4.90; C, 54.62; H, 5.05; S, 11.22. Experimental: N, 4.54 i 4.57; C, 54.74 i 54.78; H, 5.43 i 5.44; S, 10.13 i 10.26.

II.5.3.7. Preparació dels complexos de Pd(0), 5.



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (*E,E,E*)-6,11-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1-ferrocenilsulfonyl-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5bbc**.

En un baló de 25 mL proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueixen 0.04 g (0.05 mmol) de (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-ferrocenilsulfonyl-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bbc**, 0.08 g (0.07 mmol) de tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0) i 10 ml de tetrahidrofuran. La mescla s'escalfa a reflux i se segueix la reacció per CCF. Al cap de 24 h s'hi afegeix 0.03 g (0.02 mmol) de tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0) més i es torna a deixar la mescla en agitació a reflux. Passades 48 h de reacció, es deixa refredar la mescla a temperatura ambient. Es filtra el cru de reacció i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu resultant es cromatografia a pressió a través de gel de sílice, emprant com a eluent mesclades d'hexà i acetat d'etil (8:2). S'obtenen 0.04 g (**95 % rend.**) d'un sòlid de color taronja

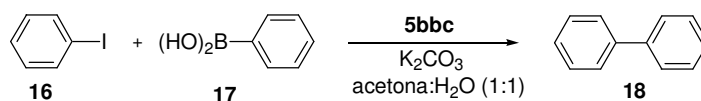
que s'identifica a partir de les seves dades espectroscòpiques com a (*E,E,E*)-6,11-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1-ferrocenilsulfonyl-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5bbc**. **Fórmula molecular:** C₃₆H₄₁FeN₃O₆PdS₃; **Pm:** 870.171 g/mol; **P.f.:** 127-129 °C (dec) (acetat d'etil / hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2918, 1333, 1157, 901, 655; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.50-1.70 (m, 4H), 2.38 (s, 6H), 2.76 (t ap, J = 12 Hz, 2H), 3.03 (q ap, J = 12Hz, 2H), 3.70 (m, 2H), 3.93 (m, 2H), 4.41 (s, 5H), 4.32-4.80 (m, 10H), 7.26 (m, 4H), 7.68 (m, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.4, 45.1, 48.1, 48.2, 49.3, 49.4, 68.3, 68.4, 70.6, 70.7, 78.1, 78.2, 78.3, 78.4, 78.6, 78.7, 82.5, 82.6, 82.9, 85.4, 85.8, 126.9, 127.1, 129.7, 129.8, 135.3, 136.0, 143.3, 143.5; **ESI-MS (m/z):** 892 ([M+Na]⁺), 887 ([M+NH₄]⁺), 869 ([M]⁺), 781 ([M-Pd+NH₄]⁺), 764 ([M-Pd+H]⁺), 763 ([M-Pd]⁺); **Anàlisi Elemental:** calculat: C, 49.69; H, 4.75; N, 4.83; S, 11.05. Experimental: C, 49.50 i 49.66; H, 4.84 i 4.87; N, 4.45 i 4.47; S, 10.03 i 10.12.

(*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonyl)-11-[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), 5bcc.

Rendiment: 98 %; **Fórmula molecular:** C₃₉H₄₃Fe₂N₃O₆PdS₃; **Pm:** 964.067 g/mol; **P.f.:** 144-146 °C (dec) (acetat d'etil / hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2920, 1337, 1136, 900, 614; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.48-1.70 (m, 4H), 2.38 (s, 3H), 2.73 (t ap, J = 12 Hz, 2H), 3.02 (q ap, J = 12 Hz, 2H), 3.02 (q ap, J = 11 Hz, 2H), 3.68 (m, 2H), 3.89 (m, 2H), 4.41 (s, 10H), 4.30-4.80 (m, 14H), 7.26 (m, 2H), 7.67 (m, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.5, 45.1, 48.1, 48.2, 49.4, 49.5, 68.4, 68.5, 70.5, 70.6, 70.8, 78.0, 78.2, 78.3, 78.4, 78.7, 82.4, 82.7, 82.8, 85.5, 85.9, 127.0, 127.1, 129.7, 129.8, 135.4, 136.1, 143.3, 143.5; **ESI-MS (m/z):** 963 [M]⁺, 857 [M-Pd]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: C, 48.59; H, 4.50; N, 4.36; S, 9.98. Experimental: C, 48.91 i 49.06; H, 4.68 i 4.65; N, 4.11 i 4.09; S, 8.98 i 9.11.

II.5.4. Activitat catalítica de 5bbc

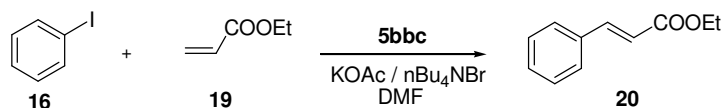
II.5.4.1. Acoblament creuat de Suzuki entre l'àcid benzenborònic i el iodobenzè



En un baló de dues boques de 50 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, es pesen 0.21 g (0.99 mmol) de iodobenzè, **16**, 0.15 g (1.22 mmol) d'àcid benzenborònic, **17**, i 1.23 g (8.84 mmol) de carbonat potàssic anhidre. La mescla de reacció es desgasifica i s'hi afegeix una mescla d'aigua (5 mL) i acetona (2.5 mL) a través d'una cànula i sota corrent de nitrogen. En un Schlenk es pesen 0.04 g (0.05 mmol) de (*E,E,E*)-6,11-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1-ferrocenilsulfonyl-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5bbc** i es dissolen en 2.5 mL d'acetona. Un cop desgasificada la solució es transvasa a través d'una cànula, sota corrent de nitrogen, fins al baló de reacció. S'escalfa la mescla a 60 °C durant 5 hores (fent el seguiment per GC). A continuació es deixa refredar fins a temperatura ambient i

s'extreu amb èter dietílic (3 x 5 ml). Es renten els extractes orgànics amb una solució aquosa saturada de clorur sòdic, s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice amb mesclures d'hexà i acetat d'etil de polaritat creixent (9:1 a 7:3), s'aïllen 0.11 g (70 % rend.) del producte **18** (P.f.: 68-69 °C (Lit.: 69 °C)²³ pur segons GC i ¹H-RMN, i es recuperen 0.04 g (recuperació total) del catalitzador **5bbc** (puresa superior al 95 % segons ¹H-RMN).

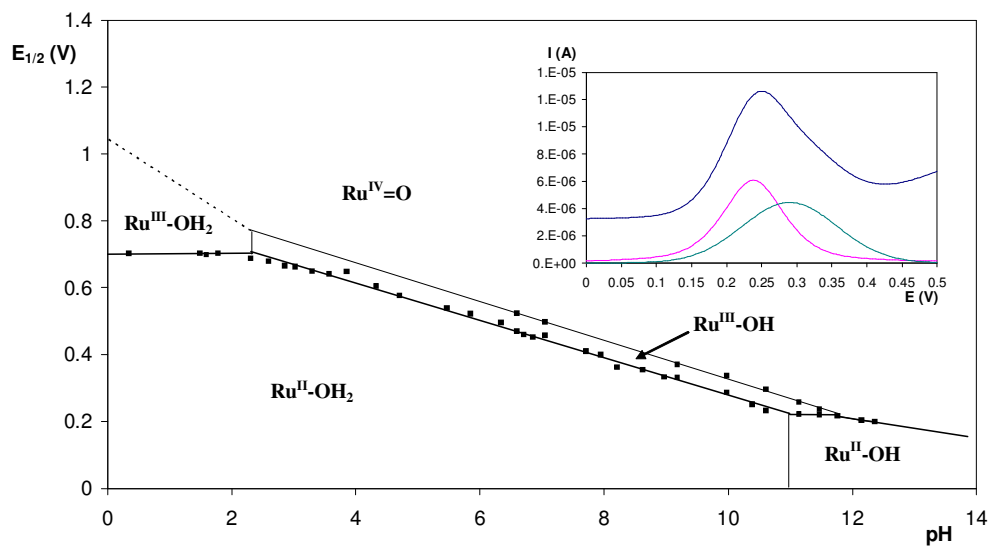
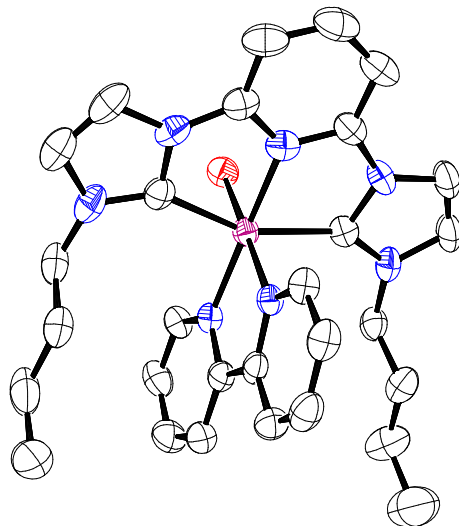
II.5.4.2. Reacció de Heck entre l'acrilat d'etil i el iodobenzè



En un baló de dues boques de 50 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux es pesen 0.18 g (0.87 mmol) de iodobenzè, **16**, 0.18 g (1.83 mmol) d'acrilat d'etil, **19**, 0.18 g (1.76 mmol) d'acetat potàssic, 0.32 g (0.96 mmol) de bromur de tetrabutilamoni i 0.04 g (0.05 mmol) de (*E,E,E*)-6,11-bis[4-metilfenil]sulfonil]-1-ferrocenilsulfonil-1,6,11-triazaciclo pentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5bbc**. Es desgasifica la mescla i es dissol en 10 mL de DMF també prèviament desgasificada. Es porta la mescla a 60 °C durant 2.5 h (fent el seguiment per GC). A continuació es deixa refredar la mescla de reacció fins a temperatura ambient, es transvasa el cru sobre 15 mL d'aigua i s'extreu amb clorur de metilè (5 mL) i èter dietílic (2 x 10 mL). Es renten els extractes orgànics amb una solució aquosa saturada de clorur sòdic, s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice amb mesclures d'hexà i acetat d'etil de polaritat creixent (9:1 a 7:3), s'aïllen 0.16 g (100 % rend.) del producte **20** pur segons GC i ¹H-RMN. El producte **20** s'identifica per comparació amb una mostra comercial (GC, ¹H-RMN, CCF). Es recuperen 0.05 g d'una mescla formada en un 55 % pel complex de pal·ladi(0), **5bbc**, i en el 45 % restant pel lligand descomplexat, **4bbc** (determinat per ¹H-RMN).

²³ *Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition*. Ed.: Lide, D. R.; CRC Press Inc., Boca Raton, 1999.

CAPÍTOL III



Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Cl i Ru-OH₂ Contenint Lligands Carbènics i Polipiridílics

TAULA DE CONTINGUTS

III.1. Introducció	83
III.1.1. Carbens metàl·lics	83
III.1.2. Carbens <i>N</i> -heterocíclics (NHC)	85
III.1.3. Lligands fosfina vs carbens <i>N</i> -heterocíclics	87
III.1.4. Carbens <i>N</i> -heterocíclics en catàlisi	88
III.2. Objectius	94
III.3. Resultats i discussió	95
III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid.....	95
III.3.2. Propietats espectroscòpiques.....	103
III.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN	103
III.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis	105
III.3.3. Química redox	110
III.3.3.1. Estudi electroquímic de 2(PF₆)₂ , 3(PF₆) i 4(PF₆)₂	110
III.3.3.2. Estudi electroquímic de 5(PF₆)₂ : diagrama de Pourbaix	112
III.3.4. Comparació amb altres aquocomplexos relacionats.....	114
III.3.5. Activitat catalítica	119
III.3.5.1. Reaccions de transferència d'hidrogen	119
III.3.5.2. Catàlisi d'oxidació	122
III.4. Conclusions	126
III.5. Secció experimental	127
III.5.1. Instrumentació i mesures.....	127
III.5.2. Materials	128
III.5.3. Preparacions.....	128
III.5.3.1. [Ru(CNC)CO(bpy)](PF ₆) ₂ , 2(PF₆)₂	129
III.5.3.2. [RuCl(CNC)(bpy)](PF ₆)·H ₂ O, 3(PF₆)·H₂O	129
III.5.3.3. [Ru(CNC)(bpy)(CH ₃ CN)](PF ₆) ₂ ·H ₂ O, 4(PF₆)₂·H₂O	130
III.5.3.4. [Ru(CNC)(bpy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ ·C ₃ H ₆ O, 5(PF₆)₂·C₃H₆O	130
III.5.3.5. <i>trans</i> -1,3-difenilpropè	131
III.5.3.6. Òxid del <i>trans</i> -1,3-difenilpropè.....	132
III.5.3.7. Activitat catalítica homogènia	132
III.5.4. Cristal·lització dels complexos.....	132

III. Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Cl i Ru-OH₂ Contenint Lligands Carbènics i Polipiridílics

III.1. Introducció

III.1.1. Carbens metàl·lics

Els complexos carbènics metàl·lics¹ $L_nM=CR_2$ presenten, almenys formalment, un doble enllaç entre un àtom metàl·lic i un àtom de carboni. Tradicionalment els complexos carbènics es divideixen en dos grans grups: els de tipus Fischer² i els de tipus Schrock³ en funció de la naturalesa del doble enllaç formal metall-carboni.

Carbens de Fischer. En general, la coordinació $L_nM=CR_2$ posseeix caràcter de Fischer en complexos de metalls de transició situats a la dreta del bloc *d*, en baix estat d'oxidació i amb lligands L π -acceptors (CO) i substituents R π -donors (-OR, -NR₂) sobre el carboni del carbè.

Carbens de Schrock. En general, la coordinació $L_nM=CR_2$ posseeix caràcter de Schrock en complexos de metalls de transició situats a l'esquerra del bloc de transició, en estat d'oxidació elevat i amb lligands L amb poc caràcter π -acceptor (Cl, Cp, alquils) i substituents R sobre el carboni del carbè amb poc caràcter π -donor (-H, alquils).

Per establir els criteris que determinen les propietats electròniques dels complexos carbènics, es detallarà breument la natura del carboni carbènic en ambdós tipus de carbens esmentats, sabent que la càrrega sobre aquest dependrà en gran mesura de l'energia dels orbitals d_π del metall. Cal recordar que l'estabilitat dels orbitals *d* augmenta en desplaçar-nos d'esquerra a dreta al llarg de la sèrie de transició. Així doncs, els metalls situats a l'esquerra presenten orbitals *d* de major energia que els de la dreta i, conseqüentment, els metalls de la dreta de la sèrie de transició són més electronegatius. L'energia relativa dels orbitals del metall i del carbè condicionarà la formació de l'enllaç M-C, així com la seva polaritat (**Figura III-1**).

¹ Bourissou, D.; Guerret, O.; Gavia, O. G.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

² Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.

³ Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.

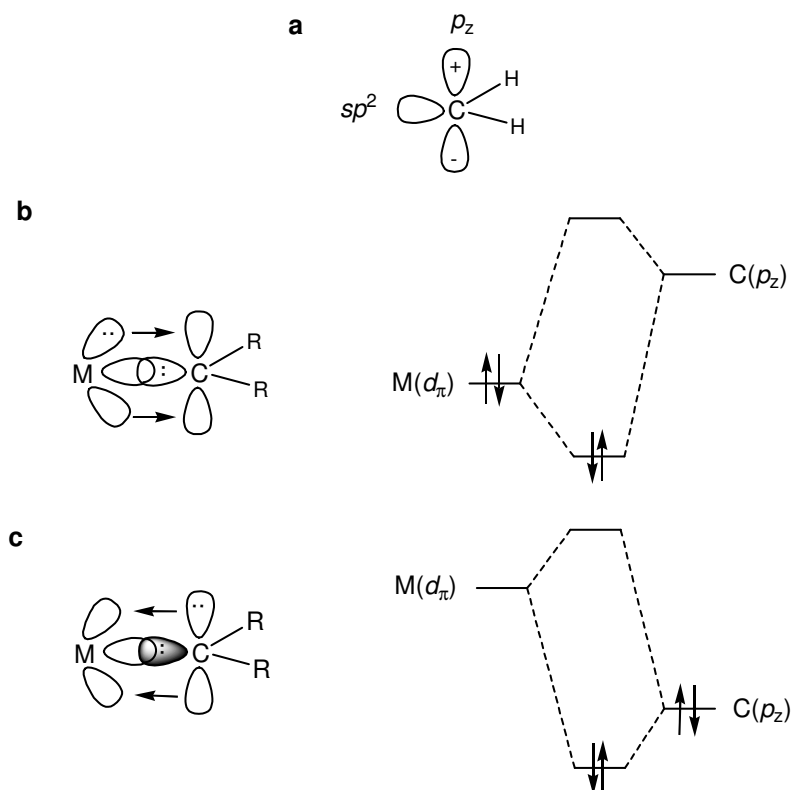


Figura III-1. (a) Orbitals del grup CH_2 lliure (carbè més simple). (b) Carbè de Fischer: energia de l'orbital $M(d_\pi)$ menor que la de l'orbital $C(p_z)$. (c) Carbè de Schrock: energia de l'orbital $M(d_\pi)$ major que la de l'orbital $C(p_z)$.

El parell d'electrons del lligand carbènic $C(sp^2)$, en formar-se l'enllaç σ $M-CR_2$, se cedeix de la mateixa manera al metall en els dos tipus de carbens.

En complexos amb carbens de tipus Fischer l'enllaç $M-C$ és un enllaç donor-acceptor i formalment és el resultat de la superposició de la donació σ des del carbè cap al metall i la retrodonació π des de l'orbital $M(d_\pi)$ fins a l'orbital $C(p_z)$ del carbè. El parell d'electrons roman preferentment sobre el metall ja que el nivell $M(d_\pi)$ és considerablement més estable que el $C(p_z)$, cosa que provoca que el carboni del carbè sigui deficient en densitat electrònica. Aquest tipus de carbens es comporten com si tinguessin una càrrega parcial positiva δ^+ , per tant tenen caràcter electrofílic. Per aquesta raó, el carboni carbènic queda estabilitzat quan presenta substituents π -donors.

En el cas dels carbens de Schrock, l'enllaç metall-carboni carbènic es troba polaritzat de la forma M^+-C^- , ja que en aquests casos els orbitals $M(d_\pi)$ són més energètics que els $C(p_z)$ del carbè. Es pot entendre si es considera que el parell d'electrons originàriament sobre $M(d_\pi)$ es transfereixen a $C(p_z)$ en ser aquest més estable. Es pot interpretar com si el metall s'oxidés en dues unitats i el carbè actués com a lligand CR_2^{2-} . Així doncs, aquests carbens posseeixen caràcter nucleofílic.

Cal destacar que aquests dos tipus de carbens constitueixen casos extrems, i que el més freqüent és trobar situacions intermèdies entre ambdós models. Un tipus específic de carbens que està atraient molta atenció actualment són els carbens *N*-heterocíclics.

Els complexos amb carbens *N*-heterocíclics (NHC)⁴ del tipus imidazol-2-ilidè són compostos de tipus Fischer, ja que el carbè s'hi troba estabilitzat per dos substituents π -donors del tipus $-\text{NR}_2$ (**Figura III-2**).

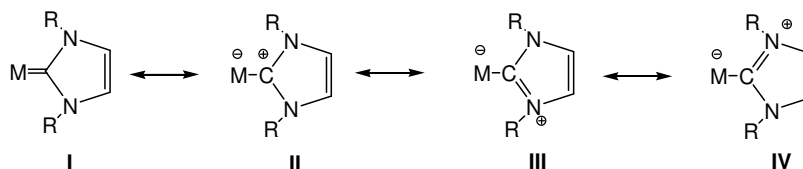


Figura III-2

Els carbens d'aquest tipus es caracteritzen pel fet de ser bons donadors σ i amb molt poc caràcter acceptor π . Els dos àtoms de nitrogen cedeixen densitat electrònica a l'orbital buit de l'àtom de carboni del carbè, $\text{C}(p_z)$, i l'estabilitzen. Aquest efecte es pot explicar en termes de l'enllaç de valència: de les representacions **I-IV** que mostra la **Figura III-2**, les formes ressonants **III** i **IV** són probablement les més importants, mentre que la representació **I** és la que menys contribueix a l'híbrid de ressonància. A la **Figura III-3** es mostren dues representacions utilitzades per representar aquest tipus d'estructures a la pràctica, essent la representació **B** la més exacta.



Figura III-3

Els complexos que se sintetitzen en aquest capítol i que contenen aquest tipus de lligands són complexos de ruteni, metall situat a la dreta de la sèrie de transició, cosa que reforça més encara la classificació d'aquests complexos dins el grup dels compostos de tipus Fischer.

III.1.2. Carbens *N*-heterocíclics (NHC)

Els primers carbens *N*-heterocíclics derivats de sals d'azol i triazol foren descrits per Öfele.⁵ La **Figura III-4** esquematitza alguns d'aquests carbens.

⁴ (a) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162. (b) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.

⁵ Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.

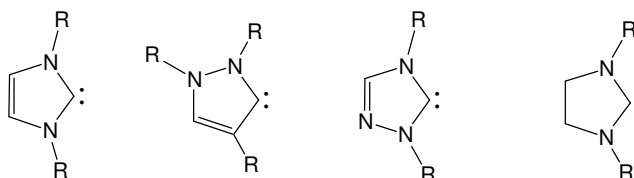


Figura III-4

Tot i que en estat lliure els NHC són espècies molt reactives, la seva coordinació amb certs metalls de transició va permetre obtenir complexos estables que es pogueren aïllar i caracteritzar,^{5,6} però mai no s'havia pogut aïllar el carbè lliure. Per aquest motiu es va pensar que els NHC eren intermedis de reacció molt inestables, inservibles per obtenir complexos de metalls de transició que poguessin suportar les condicions de reacció d'un sistema catalític. És per això que el seu ús en el disseny de catalitzadors no va arribar fins anys després.

El 1991 Arduengo va aconseguir aïllar el primer carbè lliure, suficientment estable per ser caracteritzat per difracció de raigs X (**Figura III-5**).⁷ L'estabilitat d'aquest compost s'explica per factors tant electrònics com estèrics. Per una part, la presència de grups R molt voluminosos (grups adamantil) sobre els N de l'anell d'imidazole, minimitza l'aproximació d'espècies que puguin reaccionar amb el parell d'electrons solitari del carbè, i, pel que fa als factors electrònics, el sistema N-C=N cedeix densitat electrònica via π a l'orbital vacant del carboni del carbè, donant lloc a estructures ressonants en les quals la càrrega positiva està deslocalitzada en l'anell d'azole.

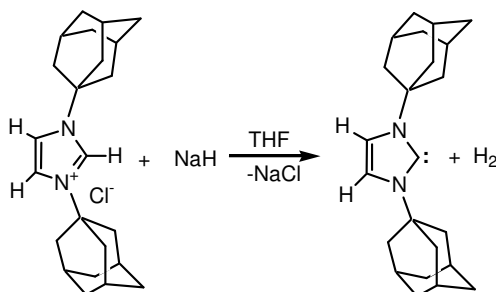


Figura III-5. Primer carbè lliure estable aïllat per Arduengo.

Un cop demostrada l'estabilitat d'aquestes estructures i la seva elevada versatilitat estructural, el salt d'aquests lligands a l'àmbit de la catàlisi fou pràcticament immediat de la mà de Herrmann.

⁶ Wanzlick, H. W.; Schonher, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.

⁷ Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

III.1.3. Lligands fosfina vs carbens *N*-heterocíclics

En els darrers anys, els carbens de Fischer i, més concretament, els lligands de tipus carbè *N*-heterocíclics (NHC) derivats de sals d'imidazoli han atret un gran interès a causa de l'elevada eficiència catalítica que han mostrat els seus complexos en catàlisi homogènia. Tot i que foren descoberts als anys seixanta, els NHC no han estat aplicats com a lligands en catàlisi homogènia fins molt més recentment (mitjans dels anys noranta) perquè fins a aquest moment eren els lligands fosfina (PR_3) els que jugaven un paper predominant i gairebé exclusiu en aquest camp.

Herrmann, a inicis dels anys noranta, va realitzar un estudi comparatiu entre els carbens *N*-heterocíclics i els lligands fosfina.⁸ Recentment s'ha revisat aquesta comparació entre els dos tipus de lligands.⁹ La utilització d'un tipus o altre presenta un conjunt d'avantatges i inconvenients, els més rellevants dels quals es comenten a continuació.

Les fosfines terciàries (PR_3) es caracteritzen pel fet de ser un dels pocs tipus de lligands en els quals les propietats electròniques i estèriques poden ser modulades de manera sistemàtica i predible canviant els grups R, gràcies a la classificació realitzada per Tolman al 1977.¹⁰ A més, poden actuar com a lligands quelats (difosfines i trifosfines). Tanmateix, la preparació d'aquest tipus de lligands és complexa (tot i que molts són avui dia comercials) i requereix la utilització de precursors altament tòxics. Per altra banda, la seva coordinació al metall té lloc de forma simple i no requereix una activació prèvia. Pel que fa a la seva aplicació en el camp de la catàlisi, és important mencionar que sovint cal afegir lligand en excés i que la labilitat de l'enllaç P-C en limita l'aplicabilitat, ja que impedeix la utilització de temperatures de reacció elevades.

Els lligands NHC són fàcils d'obtenir a partir de precursors no tòxics. A més, són fàcilment modificables i poden actuar com a lligands bidentats i tridentats. Per altra banda, no és necessària l'addició de lligand en excés per induir activitat catalítica i, com que són donadors σ (són més donadors que cap lligand fosfina tradicional),¹¹ formen enllaços M-C molt forts, fet que genera catalitzadors molt més estables a l'aire i a la temperatura que els que contenen lligands fosfina. Tanmateix, i a diferència d'aquests últims, la coordinació dels lligands NHC al metall requereix una activació prèvia. Així, quan s'utilitzen sals d'imidazoli com a precursors dels lligands carbènics, la coordinació es realitza per activació de l'enllaç C2-H (**Figura III-6**).

⁸ (a) Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Öfele, K.; Kiprof, P.; Belmedjahed, F. *Chem. Ber. Recl.* **1992**, *125*, 1795. (b) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Elison, M.; Kuhn, F. E.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7. (c) Herrmann, W. A.; Runte, O.; Artus, G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C1. (d) Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Priemeier, T.; Kiprof, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1.

⁹ Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815.

¹⁰ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

¹¹ Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239.

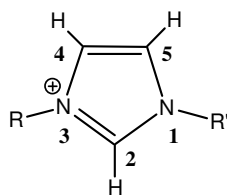


Figura III-6

Existeixen molts mètodes d'activació utilitzats per obtenir complexos metàl·lics amb NHC. Per al cas dels complexos sintetitzats en aquesta memòria, el mètode emprat ha estat sempre el mateix i consisteix en la desprotonació de la sal d'imidazoli emprant una base feble (en el nostre cas Et_3N , però també NaOAc o Cs_2CO_3) i posterior reacció *in situ* amb el precursor metàl·lic.¹²

III.1.4. Carbens *N*-heterocíclics en catàlisi

Herrmann, el 1995, va posar de manifest l'extraordinària estabilitat que confereixen els lligands NHC a l'estructura d'una gran varietat de complexos metàl·lics,¹³ establint així un nou punt de partida per al disseny de catalitzadors homogenis. Recentment han aparegut dos articles de revisió on es tracta amb profunditat l'estabilitat i la reactivitat dels complexos carbènics *N*-heterocíclics.^{11,14}

Donat que els NHC es consideren carbens de tipus Fischer i aquests es formen preferentment amb metalls de la dreta de la sèrie de transició, els primers intents en la preparació de catalitzadors contenint aquests lligands es van basar en metalls del Grup 10 com són el Ni i el Pd. Així, no és estrany que els primers complexos descrits amb finalitats catalítiques fossin aplicats a reaccions d'acoblament C-C. En aquest sentit, el complex dicarbènic, la preparació del qual es representa a la **Figura III-7**, va donar molt bons resultats en acoblaments emprant bromurs i clorurs d'aril (conversions superiors al 99 %), mostrant una activitat totalment comparable a altres complexos amb fosfines.¹⁵

¹² (a) Poyatos, M.; Mas-Marza, E.; Mata, J. A.; Sanau, M.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1215. (b) Cetinkaya, B.; Demir, S.; Ozdemir, I.; Toupet, L.; Semeril, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2323. (c) Albrecht, M.; Miecznikowski, J. R.; Samuel, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3596.

¹³ Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C. P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.

¹⁴ Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.

¹⁵ Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.

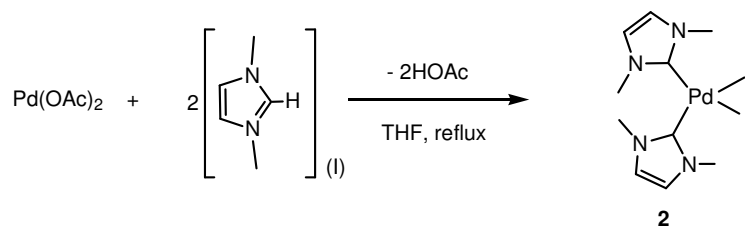


Figura III-7

Paral·lelament al desenvolupament dels catalitzadors de pal·ladi, la coordinació de lligands NHC amb ruteni ha permès obtenir una nova generació de catalitzadors per a la metàtesi d'olefines. El ràpid desenvolupament d'aquesta àrea és degut principalment a Grubbs¹⁶ i Fürstner.¹⁷ En el precursor per a la metàtesi d'olefines $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$, la substitució d'un lligand fosfina per lligands NHC, més electró-donors i impeditos estèricament, no només estableix els complexos sinó que també n'incrementa l'activitat catalítica.¹⁸ A la **Figura III-8** es mostren alguns exemples d'aquests catalitzadors de ruteni anomenats de segona generació.

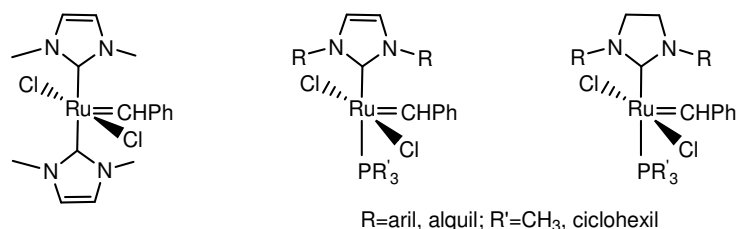


Figura III-8

El pas següent en la preparació de catalitzadors basats en lligands NHC es va realitzar per comparació amb els lligands fosfina. L'estabilitat tèrmica dels catalitzadors amb fosfines es pot incrementar incorporant les fosfines com a lligands que coordinin en forma quelat,¹⁹ mètode amb què, a més, s'obtenen resultats excel·lents en catàlisi homogènia. Així doncs, els estudis següents amb carbens *N*-heterocíclics es van basar en el disseny de carbens capaços de coordinar en forma bidentada i tridentada. La gran quantitat de treballs que es troben en la literatura en aquest sentit, la majoria posteriors al 2002, reflecteix l'extraordinari interès que ha dipositat la comunitat científica en aquest camp.¹¹

L'any 1995 Herrmann va descriure el primer complex amb un lligand biscarbènic coordinat en forma quelat (**Figura III-9**). Es tracta d'un complex de pal·ladi(II), del qual destaca l'elevada

¹⁶ (a) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. (b) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903. (c) Louie, J.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 2153.

¹⁷ Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.

¹⁸ (a) Arduengo, A. J.; Gamper, S. F.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391. (b) Huang, J. K.; Schanz, H. J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370. (c) Huang, J. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.

¹⁹ (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. (b) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345. (c) Doucet, H.; Ohkuma, H.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A. F.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703.

estabilitat a l'aire i a la temperatura, que es va mostrar molt actiu en reaccions d'acoblament C-C de Heck i Suzuki.^{15,20}

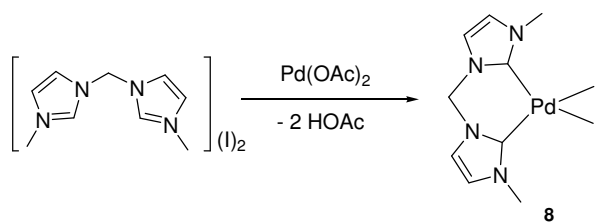


Figura III-9

A partir de l'obtenció d'aquest complex s'han preparat altres complexos basats en metalls com el pal·ladi(II),²¹ el níquel(II),²² el rodi,^{12a,23} l'iridi(III),^{12c,23g,24} o el ruteni;²⁵ que han mostrat bona activitat catalítica en les reaccions corresponents, així com elevada estabilitat.

L'any 1997, Jensen va descriure un complex d'iridi amb un lligand difosfina tridentat, PCP, coordinat en forma meridional (coordinació *mer* que en l'actualitat es coneix com de tipus *pinça*) (Figura III-10). La coordinació d'aquest lligand va permetre obtenir un complex altament estable i actiu en reaccions de deshidrogenació d'alcans.²⁶

²⁰ Herrmann, W. A.; Reisinger, C. P.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93.

²¹ (a) Gardiner, M. G.; Herrmann, W. A.; Reisinger, C. P.; Schwarz, J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239. (b) Strassner, T.; Muehlhofer, M.; Zeller, A.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1418. (c) Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Silcock, P. J.; Gomes, P. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1386.

²² Douthwaite, R. E.; Haussinger, D.; Green, M. L. H.; Silcock, P. J.; Gomes, P. T.; Martins, A. M.; Danopoulos, A. A. *Organometallics* **1999**, 18, 4584.

²³ (a) Albrecht, M.; Crabtree, R. H.; Mata, J.; Peris, E. *Chem. Commun.* **2002**, 32. (b) Poyatos, M.; Sanau, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2572. (c) Burling, S.; Field, L. D.; Li, H. L.; Messerle, B. A.; Turner, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3179. (d) Burling, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A. *Organometallics* **2000**, 19, 87. (e) Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, 23, 4846. (f) Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2004**, 23, 323. (g) Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2213.

²⁴ (a) Miecznikowski, J. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2004**, 23, 629. (b) Viciano, M.; Mas-Marza, E.; Poyatos, M.; Sanau, M.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 444.

²⁵ (a) Poyatos, M.; Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1793. (b) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C. *Organometallics* **2004**, 23, 2519.

²⁶ (a) Gupta, M.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 461. (b) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840. (c) Hagen, C.; Hoffman, S.; Kasaka, W. C.; Jensen, C. M. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1997**, 214, 34. (d) Hagen, C.; Gupta, M.; Kasaka, W. C.; Jensen, C. M. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1997**, 213, 221. (e) Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, 2443.

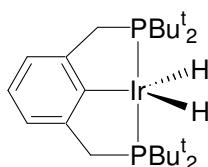


Figura III-10

Tenint en compte aquests antecedents, un gran nombre de grups d'investigació han centrat la seva atenció en el disseny de nous lligands de tipus NHC capaços de coordinar metalls amb disposició pinçada. La importància d'aquests lligands tridentats radica en el fet de combinar l'estabilitat de l'enllaç M-C_{carbè} i l'estabilitat entròpica conferida per l'efecte quelat. La **Figura III-11** recull l'estructura general de les dues sals precursors dels lligands biscarbènics N-heterocíclics pinçats més utilitzats. La modificació dels grups R en aquestes estructures permet modular les propietats estèriques i electròniques dels lligands.

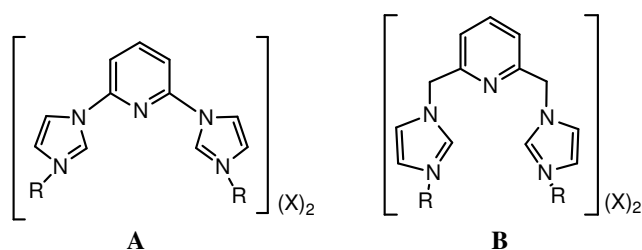


Figura III-11

Tot i que la sal de 2,6-bis(1-alquilimidazol-3-il)piridina (**Figura III-11A**) fou descrita per Chen l'any 2000 i fins i tot coordinada amb anterioritat amb metalls de transició, el primer complex format en què el biscarbè corresponent actua com a lligand tridentat amb coordinació pinçada data de l'any 2001 i fou descrit per Peris i Crabtree.²⁷ Es tracta d'un complex de pal·ladi(II) obtingut per reacció de la sal precursora amb una font habitual de pal·ladi com el Pd(OAc)₂ (**Figura III-12**). Aquest complex presenta, tal i com calia esperar, una elevada estabilitat a l'aire i a la temperatura i és efectiu com a catalitzador en la reacció de Heck, assolint conversions superiors al 99 % en l'acoblament de iodurs i bromurs d'aril. Per altra banda, la seva eficàcia en l'activació d'enllaços C-Cl figura entre les més elevades descrites fins al moment.

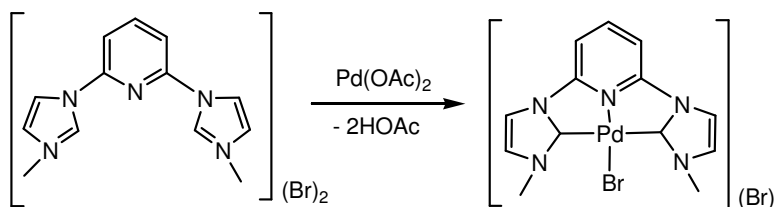


Figura III-12

²⁷ Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201.

Per altra banda, les sals de [2,6-bis(1-(alquilimidazol-3-il)metil)piridina] (Figura III-11B), que només difereixen de les anteriors en el fet que presenten un grup metilè entre l'anell de piridina i cada un dels anells d'imidazole, també han estat àmpliament emprades. Tots els complexos que es poden trobar a la literatura són de pal·ladi,²⁸ llevat d'un compost dimetàl·lic de Rh(I) en què el carbè no actua en forma pinça.²⁹ La coordinació d'aquests lligands amb pal·ladi dóna lloc a dos possibles conformòmers que s'intercanvien a una velocitat dins de l'escala d'adquisició de la RMN (Figura III-13).

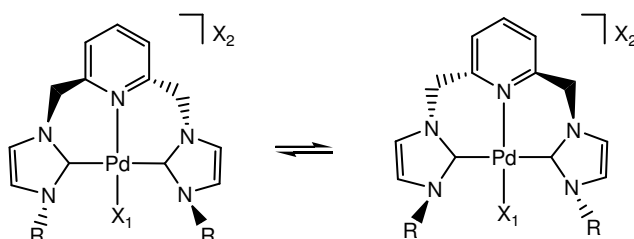


Figura III-13

En aquest capítol es preparen aquocomplexos biscarbènics de ruteni per coordinació d'una sal de tipus **A** (Figura III-11) amb el metall. Així doncs, resulta interessant fer un breu repàs dels treballs existents a la literatura que combinen biscarbèns pinça d'aquest tipus i ruteni com a metall de transició.

L'any 2002, Danopoulos va descriure la síntesi i caracterització estructural del biscarbè derivat d'una sal **A** lliure, així com la seva coordinació amb $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ obtenint el compost pinça que s'il·lustra a la Figura III-14.³⁰

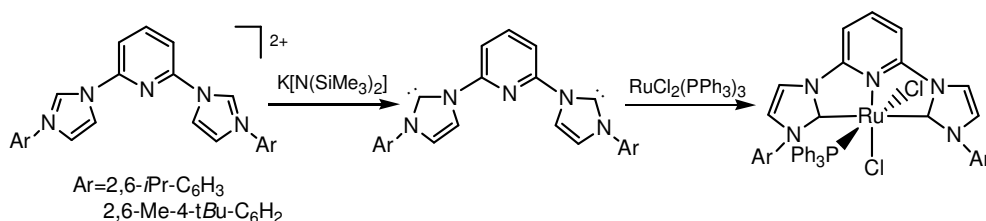


Figura III-14

La caracterització del lligand lliure per difracció de raigs X sosté la idea que els NHC multidentats són molècules estables i, a vegades, fins i tot aïllables. L'estructura mostra l'elevada coplanarietat entre els tres anells que el constitueixen i com els anells d'imidazole es disposen de manera que la repulsió entre parells electrònics solitaris és mínima. Per altra

²⁸ (a) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741. (b) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5485. (c) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Hay-Motherwell, R. S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1270. (d) Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 116. (e) Miecznikowski, J. R.; Grundemann, S.; Albrecht, M.; Megret, C.; Clot, E.; Faller, J. W.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 831.

²⁹ Simons, R. S.; Custer, P.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1979.

³⁰ Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 1376.

banda, l'estructura molecular del complex de ruteni corresponent mostra el biscarbè coordinat en forma pinça, amb una geometria pseudo-octaèdrica entorn de l'àtom metàl·lic. Aquest complex va mostrar una elevada activitat catalítica en reaccions de transferència d'hidrogen de cetones a imines.

Posteriorment, Peris i col·l. han reportat la preparació del complex tetracarbènic de ruteni $[\text{Ru}(\text{CNC})_2]^{2+}$ ($\text{CNC}=2,6\text{-bis}(\text{butilimidazol-2-ildè})\text{piridina}$), així com del complex biscarbènic neutre $[\text{RuBr}_2(\text{CNC})(\text{CO})]$, a partir de desprotonació amb Et_3N de la sal precursora corresponent (**Figura III-15**).³¹ El complex biscarbènic és efectiu com a catalitzador en la reacció d'hidrogenació de cetones via transferència d'hidrogen des de l'*i*-PrOH/KOH a 80 °C, convertint quantitativament cetones alquíliques i aríliques als corresponents alcohols. També mostra bona activitat en la reacció de trencament oxidatiu d'olefines per donar aldehids de forma selectiva. Tanmateix, el complex tetracarbènic es va mostrar totalment inactiu, cosa que s'explica per l'elevada força d'unió dels lligands biscarbènics que bloquegen les posicions de coordinació del ruteni, fins i tot en condicions dràstiques de reacció.

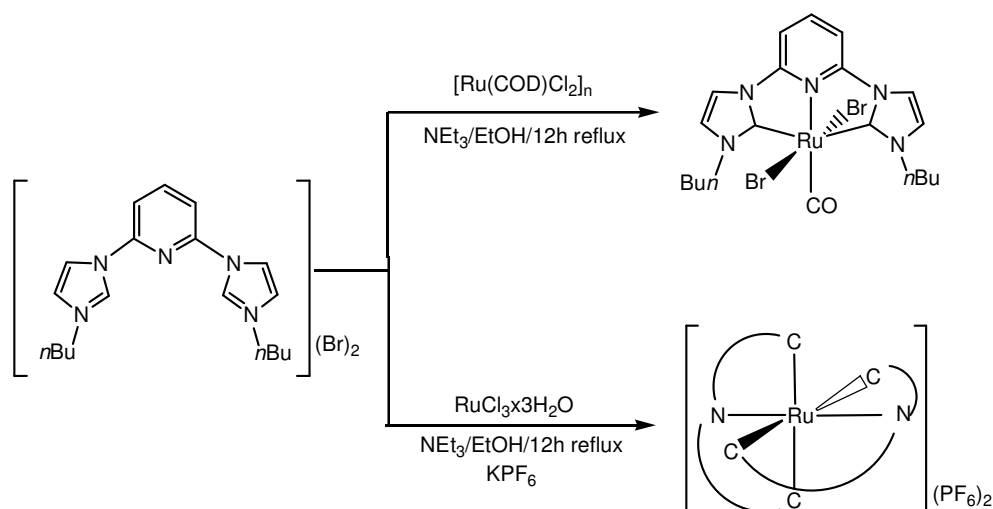


Figura III-15

Finalment, un dels exemples més recents que es pot trobar a la literatura descriu la síntesi i caracterització del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})_2]^{2+}$, anàleg al de Peris excepte per als grups R dels anells d'imidazole (**Figura III-11**). La importància d'aquest treball radica en l'estudi de les propietats fotoquímiques del complex, basant-se en la similitud estructural amb $\text{Ru}(\text{trpy})_2^{2+}$. A diferència del complex $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, el complex $\text{Ru}(\text{trpy})_2^{2+}$ no ha atret interès com a conseqüència de les seves pobres propietats fotoelectròniques. Tot i això, els autors conclouen que el compost tetracarbènic presenta propietats fotoluminescents molt prometedores en aigua, i pot ser un complement o un substitut del compost $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en molts sistemes.³²

³¹ Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1110.

³² Son, S. U.; Park, K. H.; Lee, Y. S.; Kim, B. Y.; Choi, C. H.; Lah, M. S.; Jang, Y. H.; Jang, D. J.; Chung, Y. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896.

III.2. Objectius

La preparació de complexos polipiridílics del tipus Ru-Cl i Ru-OH₂ és interessant des d'un punt de vista reductiu i oxidatiu respectivament. La capacitat del grup Ru^{II}-OH₂ per perdre protons i electrons de forma seqüencial fa possible arribar a assolir estats d'oxidació elevats del metall dins un rang relativament estret de potencial. Aquesta propietat els converteix en catalitzadors potencials per a catàlisis d'oxidació.

Les propietats redox dels complexos Ru-OH₂ i de les seves espècies en estat d'oxidació elevat es poden controlar escollint els lligands auxiliars adequats. Com a exemple, el valor d' $E_{1/2}$ de la parella Ru(III/II) en els complexos [Ru^{II}(NH₃)₅(H₂O)]²⁺ i [Ru^{II}(trpy)(dppene)(H₂O)]²⁺ (dppene = *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etilè) difereixen en 1.50 V a pH = 7.0 V en condicions similars. Aquesta diferència tan important és deguda a les diferents propietats estèriques i electròniques que els lligands són capaços de transmetre al centre metàl·lic via interaccions σ i π .

En el capítol I s'ha comentat la importància de preparar un aquocomplex de ruteni en què l'espècie Ru(III) sigui inestable a la desproporció, és a dir, un complex en què la zona bieletrònica del diagrama de Pourbaix es trobi en un rang ampli de valors del pH i no només en medi molt bàsic. Per aconseguir-ho, segons la representació de Meyer de $\Delta E_{1/2}$ vs ΣE_L (veure **Figura I-9**, capítol I), cal trobar un lligand que sigui menys σ -donor que el lligand *tmen* en [Ru(trpy)(*tmen*)(OH₂)]²⁺ i menys π -acceptor que el lligand *bpy* en [Ru(trpy)(*bpy*)(OH₂)]²⁺. Per dir-ho d'una altra manera, cal introduir en l'esfera de coordinació del metall una unitat menys donadora de densitat electrònica que una amina primària alifàtica i menys acceptora que un anell de piridina. Fent una recopilació de les propietats electròniques dels lligands que apareixen en la literatura, ens va semblar que una bona opció serien els lligands carbènics *N*-heterocíclics del tipus que es mostren a la **Figura III-16**, ja que, com s'ha vist en la introducció, es consideren bons donadors de densitat electrònica σ , però menys que una amina alifàtica, amb retrodonació pràcticament negligible.

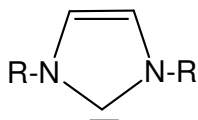


Figura III-16. Lligand carbènic *N*-heterocíclic derivat de la imidazole.

Davant els excel·lents resultats mostrats en processos catalítics per sistemes metàl·lics carbènics, i atès que no es troba descrit a la literatura cap aquocomplex de ruteni que contingui aquest tipus de lligands, ens va interessar estudiar la influència dels lligands biscarbènics quelats del tipus (CNC) en l'estabilitat dels diferents estats d'oxidació del ruteni, així com l'efecte d'aquests lligands en la seva capacitat catalítica.

L'objectiu d'aquest capítol és, doncs, la preparació de nous complexos de ruteni contenint el lligand biscarbènic tridentat pinça 2,6-bis(butilimidazol-2-ilidè)piridina (CNC) i el lligand

polipiridílic bidentat 2,2'-bipiridina (*bpy*) amb la fórmula general $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy})\text{X}]^{\text{n}+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$) (**Figura III-17**). Una vegada sintetitzats i caracteritzats, s'avaluarà la seva activitat catalítica en reaccions d'oxidació de substrats orgànics i reaccions de transferència d'hidrogen de l'isopropanol a cetones.

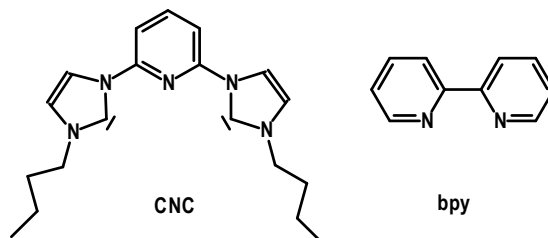
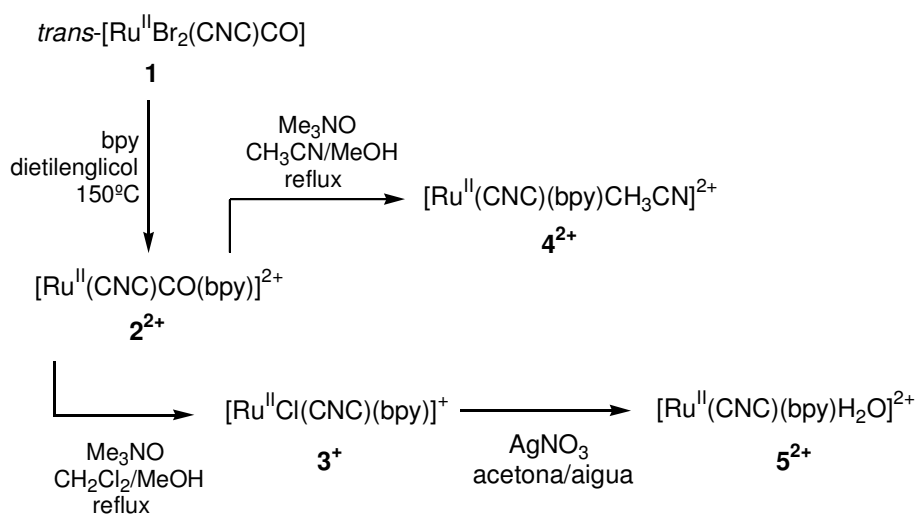


Figura III-17

III.3. Resultats i discussió

III.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid

L'estratègia sintètica seguida per a la preparació dels complexos es resumeix en l'**Esquema III-1**.



Esquema III-1

La preparació del complex Ru-aquo, 5^{2+} , s'ha realitzat utilitzant com a material de partida el complex neutre de Ru^{II} , $\text{trans}[\text{RuBr}_2(\text{CNC})\text{CO}]$, **1**, descrit a la literatura³¹ i que conté ja el lligand biscarbènic CNC en l'esfera de coordinació del metall. L'addició del lligand 2,2'-bipiridina sobre una dissolució de **1** en dietilenglicol a 150 °C genera el complex carbonílic 2^{2+} després de 24 hores de reacció, en què els lligands *trans*-Br en **1** han estat substituïts per la *bpy*, mentre que el lligand CO es troba fortament unit al centre metàl·lic i no se substitueix sota aquestes condicions.

Aquesta fortalesa de l'enllaç M-CO queda corroborada pel baix nombre d'ona de l'*stretching* CO (1997 cm^{-1}) en l'IR del complex 2^{2+} , indicatiu de la forta retrodonació π en l'enllaç Ru-CO, i per les seves propietats redox. En acetonitril, el complex 2^{2+} mostra una ona redox a potencial anòdic molt elevat ($E_{1/2} = 1.650\text{ V}$; $E_{p,a} = 1.723\text{ V}$, $E_{p,c} = 1.576\text{ V}$, $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.147\text{ V}$), indicatiu també de la forta acidesa π del lligand carbonil. Una vegada s'ha substituït un dels lligands bromo, té lloc un procés d'isomerització, en què el lligand Br restant i el CO intercanvien les posicions, amb substitució concomitant del segon lligand Br per generar el complex carbonílic 2^{2+} (**Figura III-18**).

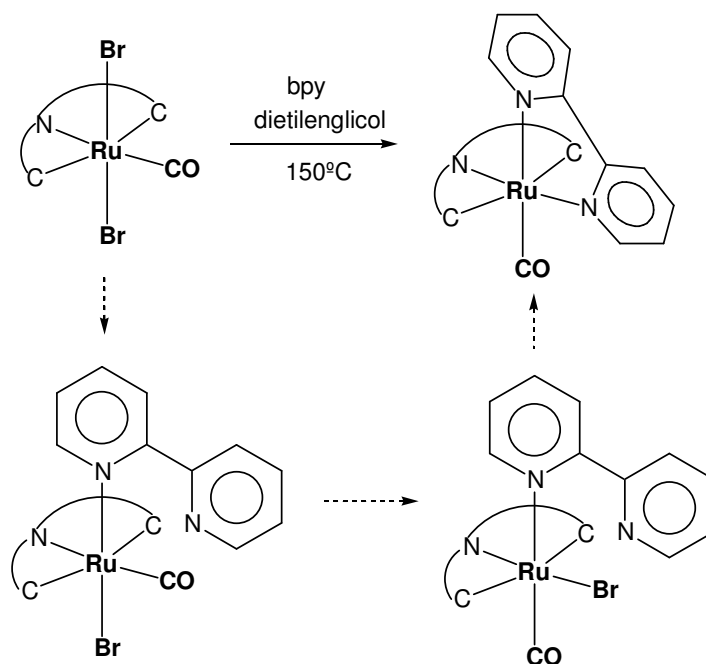


Figura III-18. Mecanisme postulat per a l'obtenció del complex 2^{2+} a partir de **1**.

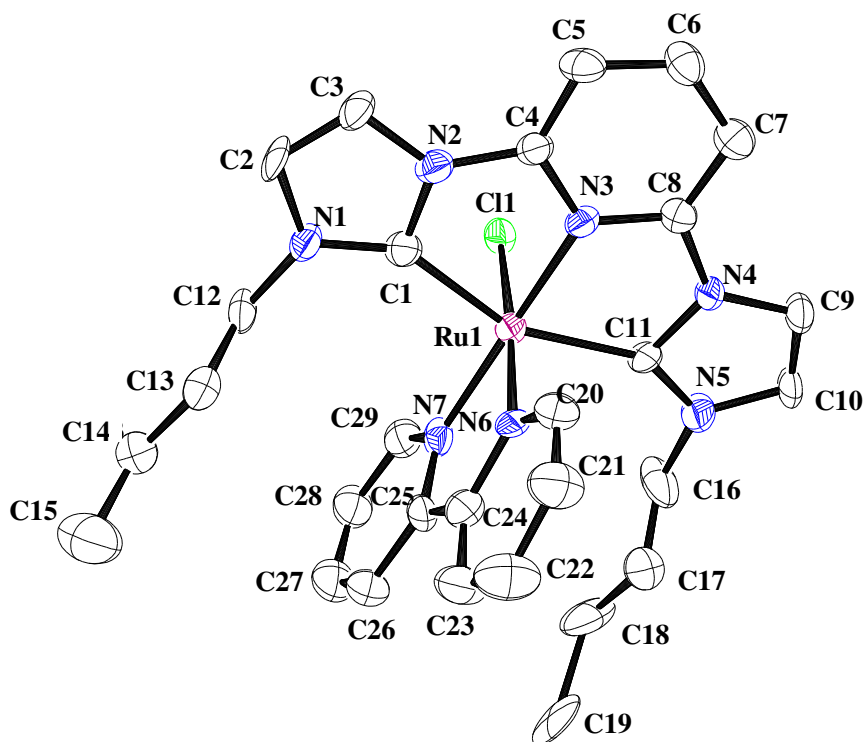
El lligand CO coordinat en 2^{2+} pot ser oxidat a CO_2 amb Me_3NO ,³³ donant lloc a la descoordinació del centre metàl·lic. En presència d'un dissolvent coordinant com l'acetonitril, aquesta oxidació dóna lloc a l'eliminació del CO i a la coordinació del dissolvent, per generar el complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, 4^{2+} . Ara bé, en una barreja $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ es genera el clorocomplex corresponent, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CNC})(\text{bpy})]^+$, 3^+ . En ambdós casos el rendiment és gairebé quantitatiu. La font del lligand Cl en 3^+ és el mateix dissolvent CH_2Cl_2 .

Finalment, el complex Ru-aquo 5^{2+} s'obté, amb rendiment elevat, per substitució simple del lligand Cl en el complex 3^+ , a reflux, en una mescla 3 : 1 (v : v) d'acetona i aigua, i en presència d'una quantitat estequiomètrica d'una sal de plata (I).

³³ (a) Chin, S. C.; Oh, M.; Won, G.; Cho, H.; Shin, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 85. (b) Park, J-S.; Kim, D-H; Ko, J.; Kim, S. H.; Cho, S.; Lee, C-H.; Kang, S. O. *Organometallics* **2001**, *20*, 4632.

Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtingut cristalls adequats per realitzar la difracció de raigs X de monocristall per als complexos 3^+ i 5^{2+} . Els diagrames ORTEP, juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms, es mostren a la **Figura III-19**. Les dades cristal·logràfiques i alguns angles i distàncies d'enllaç per als complexos $3(\text{PF}_6)\cdot\text{Et}_2\text{O}$ i $5(\text{ClO}_4)_2$ es presenten a la **Taula III-1** i a la **Taula III-2**.

A



B

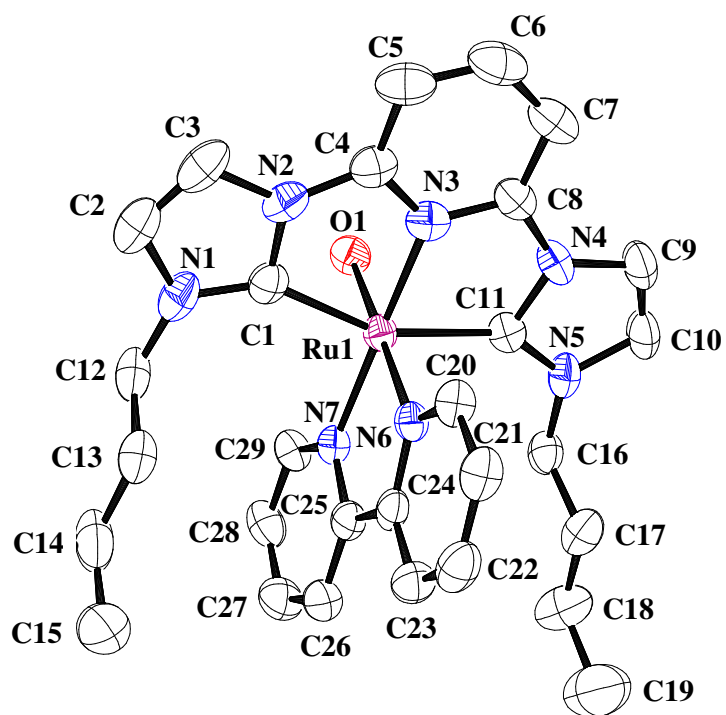


Figura III-19. Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat) de l'estructura molecular de 3⁺ (A) i 5²⁺ (B).

Taula III-1. Dades cristal·logràfiques per als complexos [Ru(Cl)(CNC)(bpy)](PF₆)·Et₂O, **3(PF₆)·Et₂O**, i [Ru (CNC)(bpy)(OH₂)](ClO₄)₂, **5(ClO₄)₂**.

	3(PF₆)·Et₂O	5(ClO₄)₂
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₈ ClF ₆ N ₇ OPRu	C ₂₉ H ₃₆ Cl ₂ N ₇ O ₉ Ru
Pes molecular	806.17	798.62
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Triclínic
Grup espacial	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
a, Å	21.7372(10)	11.0790(5)
b, Å	12.0148(5)	12.0148(5)
c, Å	14.8266(7)	14.8266(7)
α, deg	90	85.691(2)
β, deg	109.307(2)	70.108(2)
γ, deg	90	66.546(2)
V, Å ³	7172.6(6)	1698.35(13)
Unitat / cel·la	2	2
Temperatura, K	153(2)	153(2)
λ(Mo-K _α), Å	0.71073	0.71073
ρ _{calc.} , g cm ⁻³	1.493	1.562
μ, mm ⁻¹	0.623	0.681
R ₁ ^a	0.0809	0.0634
wR ₂ ^b	0.1464	0.1365

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_d|| / \sum |F_o|.$$

$$^b wR_2 = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{1/2}, \text{ on } w = 1 / [\sigma^2 F_o^2 + (0.0377P)^2 + 1.65P] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Taula III-2. Selecció d'angles (°) i distàncies d'enllaç (Å) per a **3(PF₆)-Et₂O** i **5(ClO₄)₂**.

3(PF₆)-Et₂O		5(ClO₄)₂	
Ru(1)-N(3)	1.994(5)	Ru(1)-N(3)	2.005(4)
Ru(1)-N(6)	2.039(5)	Ru(1)-N(6)	2.011(4)
Ru(1)-N(7)	2.060(5)	Ru(1)-N(7)	2.037(4)
Ru(1)-C(1)	2.039(6)	Ru(1)-C(1)	2.061(5)
Ru(1)-C(11)	2.045(6)	Ru(1)-C(11)	2.066(5)
Ru(1)-O(1)	2.442(14)	Ru(1)-Cl(1)	2.142(3)
N(3)-Ru(1)-N(6)	96.87(18)	N(3)-Ru(1)-N(6)	97.47(15)
N(3)-Ru(1)-N(7)	175.82(19)	N(3)-Ru(1)-N(7)	176.76(16)
N(6)-Ru(1)-N(7)	79.14(19)	N(6)-Ru(1)-N(7)	79.40(15)
N(3)-Ru(1)-C(1)	77.8(2)	N(3)-Ru(1)-C(1)	77.91(18)
N(6)-Ru(1)-C(1)	92.3(2)	N(6)-Ru(1)-C(1)	90.10(16)
N(7)-Ru(1)-C(1)	101.1(2)	N(7)-Ru(1)-C(1)	102.84(16)
N(3)-Ru(1)-C(11)	77.6(2)	N(3)-Ru(1)-C(11)	77.59(18)
N(6)-Ru(1)-C(11)	92.3(2)	N(6)-Ru(1)-C(11)	93.73(16)
N(7)-Ru(1)-C(11)	103.6(2)	N(7)-Ru(1)-C(11)	101.66(17)
C(1)-Ru(1)-C(11)	155.3(2)	C(1)-Ru(1)-C(11)	155.49(19)
N(3)-Ru(1)-O(1)	89.37(13)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	87.51(14)
N(6)-Ru(1)-O(1)	173.76(14)	N(6)-Ru(1)-Cl(1)	174.32(14)
N(7)-Ru(1)-O(1)	94.63(14)	N(7)-Ru(1)-Cl(1)	95.65(14)
C(1)-Ru(1)-O(1)	89.08(15)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.27(15)
C(11)-Ru(1)-O(1)	88.92(17)	C(11)-Ru(1)-Cl(1)	89.99(15)

La **Figura III-19A** mostra la unitat catiònica del complex **3⁺**. En aquest complex, el lligand biscarbènic de tipus pinça CNC coordina en forma meridional, amb els tres anells en una disposició gairebé coplanar, de manera anàloga a altres estructures similars descrites a la literatura.^{30,31} Els angles d'enllaç involucrats en el lligand CNC són de 77.8 ° (N(3)-Ru(1)-C(1)) i 77.6 ° (N(3)-Ru(1)-C(11)), cosa que indica el grau de distorsió imposat per aquest lligand sobre la coordinació octaèdrica ideal. Les distàncies Ru-C(imidazol) són de 2.039 i 2.045 Å, suggerint que es tracta essencialment d'enllaços σ , amb retrodonació π molt poc important o negligible.^{30,31} El lligand bidentat *bpy* es troba situat perpendicularment al lligand CNC, i la darrera posició de coordinació disponible es troba ocupada pel lligand clor.

Hi ha un pseudopla de simetria definit pels àtoms de N dels grups piridílics del lligand *bpy* i l'àtom de clor. Aquest pla biseca el lligand CNC i conté el lligand *bpy*. Totes les distàncies i angles d'enllaç són comparables als trobats per a altres complexos similars.^{30,31}

Resulta interessant comentar el tipus d'empaquetament que mostra el complex **3⁺**. A nivell supramolecular, l'existència d'enllaços per pont d'hidrogen entre molècules de complex adjacents dona lloc a la formació d'estructures helicoïdals (**Figura III-20**).³⁴ En concret, és l'enllaç intermolecular C(7)-H(7)···Cl(1) (2.668 Å) el que dirigeix la formació de l'hèlix, tal i com es mostra a la **Figura III-20**. Aquestes hèlixs creixen en la direcció de l'eix *b*. El camí seguit per l'hèlix es pot endevinar clarament a partir de la posició dels plans definits pel lligand *bpy*. Una volta d'hèlix mesura 13.114 Å. Finalment, cal destacar que, a causa de l'absència de quiralitat en l'estructura del complex **3⁺**, a nivell supramolecular és possible trobar hèlixs girant en els dos sentits (seguint les agulles del rellotge i en sentit contrari) (**Figura III-21**). En els espais existents entre les hèlixs és on es col·loquen els contraions.

³⁴ (a) Prabhakar, M.; Zacharias, P. S.; Das, S. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2585. (b) Balamurugan, V.; Hundal, M. S.; Mukherjee, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1683.

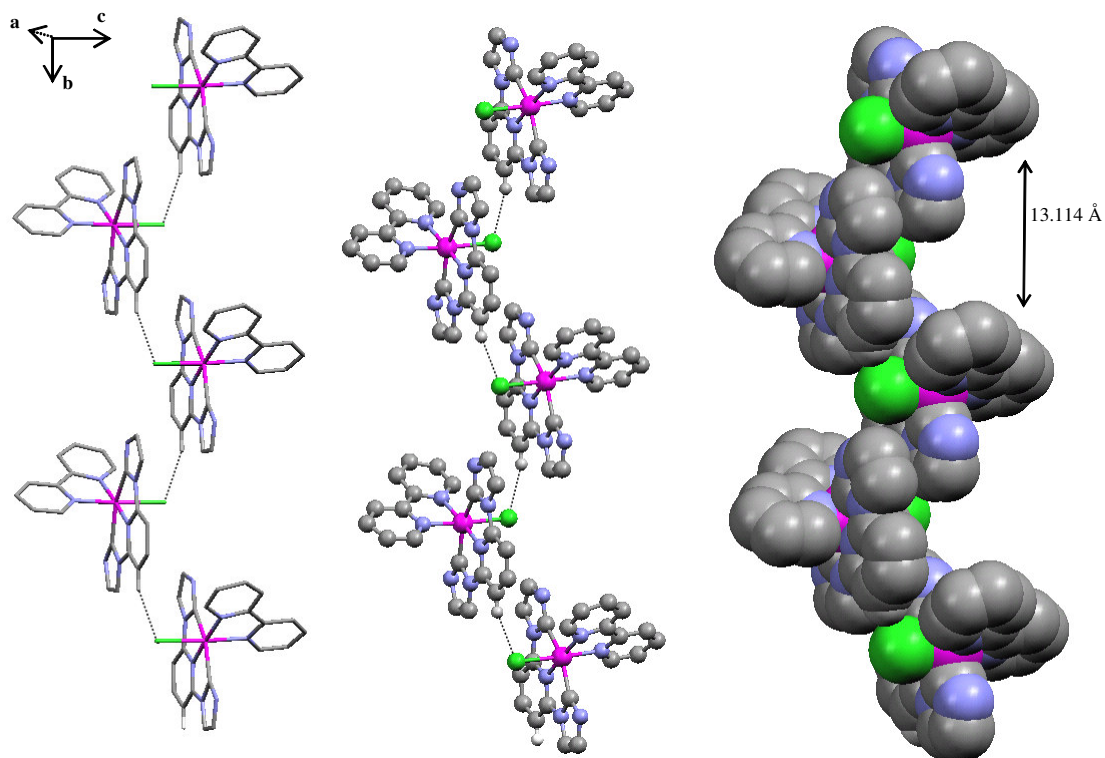


Figura III-20. Diagrames que il·lustren les interaccions intermoleculars per pont d'hidrogen C-H...Cl entre molècules adjacents, responsables de la generació d'hèlixs supramoleculares. S'han omès tots els àtoms d'hidrogen excepte els que es troben involucrats en l'enllaç per pont d'hidrogen, així com totes les cadenes alifàtiques *n*-butíliques, per clarificar. A l'esquerra, representació *capped sticks*; al centre, representació *ball-and-sticks*; i a la dreta, representació *space-filling*.

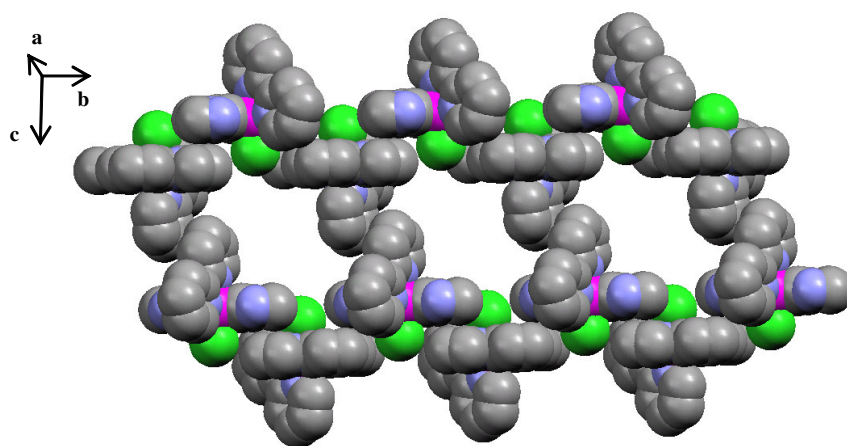


Figura III-21. Orientació relativa de dues cadenes helicoïdals adjacents en l'estructura tridimensional del complex 3^+ .

L'aquocomplex 5^{2+} presenta una estructura totalment equivalent, amb les distàncies Ru-C(imidazol) essent ara de 2.061 i 2.066 Å. A nivell supramolecular només destaca el fet que els

protons del lligand aqua de cada molècula de complex interaccionen via enllaços per pont d'hidrogen amb àtoms d'oxigen de dos contraanions ClO_4^- (1.876 i 2.355 Å).

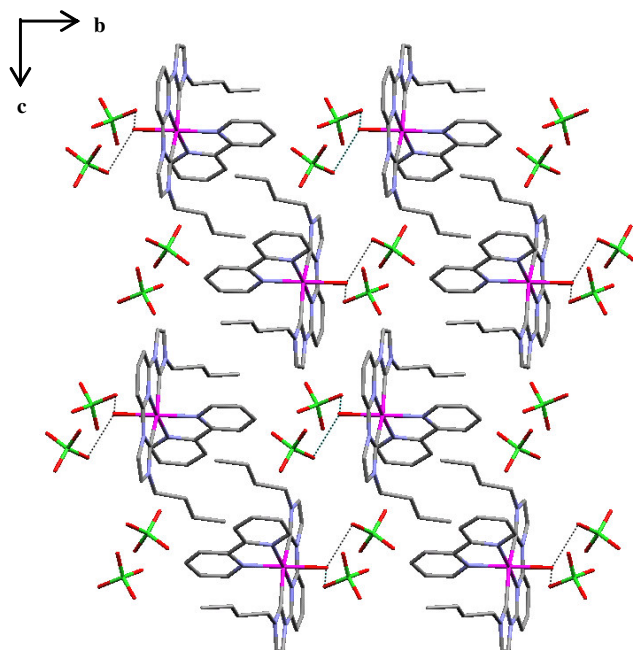


Figura III-22. Visió de l'empaquetament existent en el cristall de l'aquocomplex 5^{2+} , en què les línies discontinües indiquen els enllaços per pont d'hidrogen entre el lligand aqua i els contraanions perclorat.

III.3.2. Propietats espectroscòpiques

III.3.2.1. Espectroscòpia ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN de tots els complexos descrits en aquest capítol han estat enregistrats en acetona (d^6) i se'n detalla l'assignació a la secció experimental. Tots els senyals que apareixen en els espectres respectius han pogut ser assignats de manera inequívoca tenint en compte la pseudosimetria de la molècula i amb l'ajuda dels espectres RMN 2D. Per als quatre complexos preparats, en diferenciar-se només en el lligand monodentat que completa l'esfera de coordinació del ruteni, l'espectre és totalment equivalent pel que fa al nombre de senyals. A la **Figura III-23** es mostra com a exemple l'espectre per al complex carbonílic $2(\text{PF}_6)_2$. La resta d'espectres de RMN per a aquest compost, així com els espectres per als altres tres compostos, es recullen en el material suplementari.³⁵ En la regió compresa entre 0 i 4 ppm apareixen els protons alifàtics corresponents a les cadenes de *n*-Bu del lligand CNC. En la zona aromàtica, es poden observar vuit senyals corresponents al lligand *bpy* (en

³⁵ El material suplementari es troba en el CD adjunt.

blau) i només quatre per al lligand CNC (en rosa) com a conseqüència del pseudopla de simetria que biseca el lligand CNC tot contenint el lligand *bpy*.

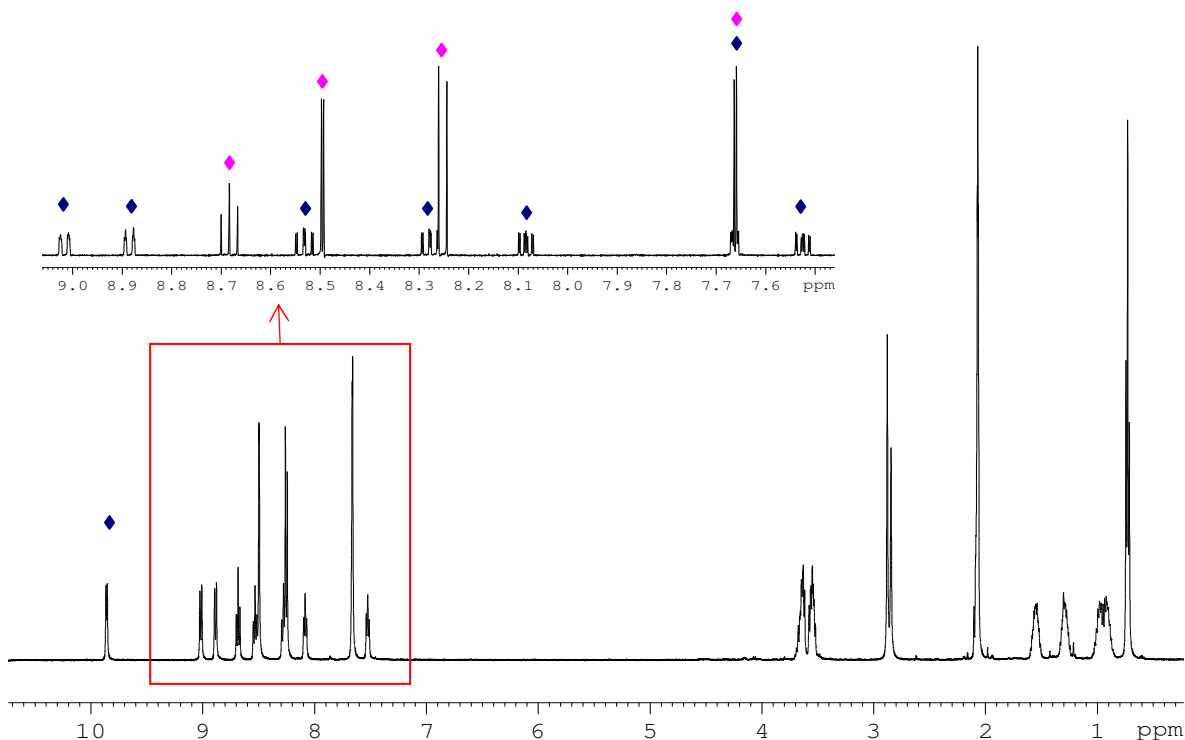


Figura III-23. Espectre de ^1H -RMN del complex $2(\text{PF}_6)_2$.

La **Taula III-3** recull els desplaçaments químics de protó per als quatre complexos, per motius de comparació. Com es pot veure, el tret més destacable en aquestes estructures és la gran diferència en el desplaçament químic del protó H29, que varia des de 9.79 fins a 10.44 ppm en funció del complex. Si mirem l'esquema numerat que es representa a la **Figura III-19**, el protó H29 pertany al lligand *bpy* i és el que es troba més proper a l'espai respecte al lligand variable que se situa en la sisena posició de coordinació. Aquesta major proximitat espacial fa que aquest sigui el protó que es vegi més afectat per la variació en la naturalesa d'aquest lligand, i més en concret per la variació en les seves propietats electròniques. L'increment més acusat en el desplaçament químic d'aquest protó té lloc en el clorocomplex (10.44 ppm). L'àtom de clor és un àtom electronegatiu que té tendència a estirar densitat electrònica cap a si mateix. Aquesta propietat provoca que H29 quedi més desapantallat i es desplaci a camps més baixos.

Taula III-3. Desplaçaments químics de ^1H -RMN per als complexos 2-5.

Protó	Complex			
	2(PF ₆) ₂	3(PF ₆)	4(PF ₆) ₂	5(PF ₆) ₂
H2, H10	7.66	7.40	7.55	7.49
H3, H9	8.49	8.30	8.43	8.40
H5, H7	8.25	7.98	8.19	8.08
H6	8.67	8.17	8.43	8.30
H12, H16	3.55-3.63	3.38-3.47	3.47-3.58	3.50-3.55
H13, H17	1.29-1.54	1.11-1.44	1.14-1.44	0.98-1.39
H14, H18	0.92-0.96	0.83-0.89	0.86-0.90	0.75-0.84
H15, H19	0.73	0.70	0.70	0.64
H20	7.66	7.63	7.59	7.53
H21	7.52	7.09	7.24	7.10
H22	8.27	7.83	8.00	7.87
H23	8.88	8.58	8.70	8.62
H26	9.00	8.79	8.90	8.89
H27	8.53	8.23	8.38	8.34
H28	8.08	7.89	7.97	8.02
H29	9.85	10.44	9.96	9.79

III.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis

La **Taula III-4** conté les característiques espectrals més rellevants per als complexos descrits en aquest capítol. Els complexos presenten bandes amples a la regió visible que corresponen a processos MLCT, és a dir, bandes de transferència de càrrega metall-ligand $d\pi-\pi^*$. Per altra banda, s'observen transicions intenses a la zona ultraviolada atribuïbles a excitacions intraligand $\pi-\pi^*$, com és típic en els complexos polipiridílics de ruteni.³⁶

Si comparem les longituds d'ona màximes de les bandes MLCT per al clorocomplex amb les de l'aquocomplex anàleg, veiem que per al primer aquestes presenten valors més elevats. El desplaçament a energies més baixes de les bandes MLCT després de la substitució del lligand

³⁶ Sondaz, E.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 79.

neutre aqua per un lligand clor, aniònic, està ben descrita a la literatura,³⁷ i s'atribueix a la major capacitat π -donora del lligand Cl^- respecte al lligand aqua. Conseqüentment, la diferència d'energia entre els orbitals d plens del metall i els orbitals π^* dels lligands disminueix, i les bandes MLCT apareixen a longituds d'ona majors.

Taula III-4. Característiques espectrals més rellevants dels complexos descrits.

Complex	Solvent	Assgn	λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})\text{CO}](\text{PF}_6)_2, 2(\text{PF}_6)_2$	CH_3CN	$\pi \rightarrow \pi^*$	259 (30892), 289 (34846)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	390 (4740)
$[\text{RuCl}(\text{CNC})(\text{bpy})](\text{PF}_6), 3(\text{PF}_6)$	CH_2Cl_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	294 (40894)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	365 (8107), 469 (6451), 491 (6755)
$[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6), 4(\text{PF}_6)_2$	CH_2Cl_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	287 (36407)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	334 (7087), 378 (4807), 443 (5180)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2, 5(\text{PF}_6)_2$	CH_2Cl_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	282 (sh 41799), 289 (45834)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	349 (8034), 458 (6886)
	pH 1 (H_2O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	288 (37616)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	348 (7761), 459 (7761)
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	pH 1 (H_2O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	289 (31679), 310 (10267)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	347 (6721), 457 (4981)
$[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CNC})(\text{bpy})]^{2+}$	pH 1 (H_2O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	288 (22233)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	312 (15606)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{CNC})(\text{bpy})]^+$	pH 12.2 (H_2O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	291 (40669)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	371 (7808), 484 (8541)

³⁷ (a) Kubow, S. A.; Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2761. (b) Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 119, 61.

III.3.2.2.1. Efecte del pH en l'espectre UV-Vis: valoració espectrofotomètrica àcid-base de $5(\text{PF}_6)_2$

Dels quatre complexos sintetitzats, tan sols l'aquocomplex $5(\text{PF}_6)_2$ mostra un comportament espectroquímic dependent del pH a causa de les propietats àcid-base del lligand aqua. Aquest comportament dels aquocomplexos resulta particularment interessant i ens ha permès calcular la constant d'acidesa de l'estat d'oxidació II del ruteni.

La **Figura III-24** mostra els diferents espectres UV-Vis obtinguts per variació del pH d'una solució inicial de complex $5(\text{PF}_6)_2$ mitjançant addicions consecutives de NaOH 5M. Es pot observar que en anar augmentant el pH des de 9.90 fins a 12.71 es produeix un decreixement progressiu de les bandes de l'aquocomplex inicial i un increment paral·lel de noves bandes a longituds d'ona més elevades, corresponents a l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}$. La modificació espectral va acompanyada de l'aparició de cinc punts isosbèstics (257, 306, 361, 404, i 460 nm) que indiquen que té lloc una interconversió neta entre les dues espècies. Aquests canvis corresponen a la desprotonació del lligand aqua.

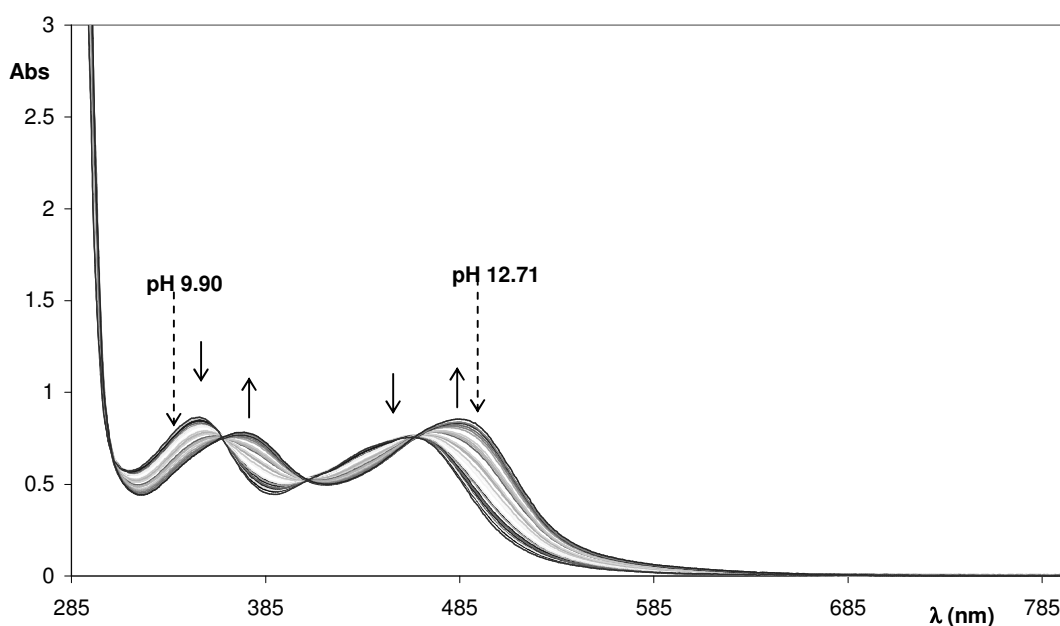


Figura III-24. Valoració espectrofotomètrica àcid-base per al complex 5^{2+} (1.10^{-4} M) per addicions consecutives de 50 μL de NaOH 5M. Els valors de pH avaluats són 9.90, 10.22, 10.72, 10.85, 11.03, 11.29, 11.41, 11.73, 11.92, 12.18, 12.49 i 12.71.

El desplaçament cap a la zona del vermell que té lloc en la desprotonació del lligand aqua, s'atribueix a una desestabilització dels orbitals d del metall a causa d'un augment de la

capacitat π -donora dels lligands en la seva forma desprotonada.³⁸ El raonament és totalment anàleg al realitzat anteriorment per comparar les característiques espectroscòpiques del cloro i de l'aquocomplex.

El valor de pK_a s'ha calculat fent servir l'equació III-1,³⁹

$$\log \frac{A - A_0}{A_f - A} = \text{pH} - pK_a \quad (\text{III-1})$$

on A_0 , A_f i A corresponen a les absorbàncies als valors de pH inicial, final i intermedi, a una longitud d'ona donada. Aquesta longitud s'escull de manera que optimitzi la sensibilitat de la mesura, essent aquesta la λ a la qual els canvis espectrals són majors per a una variació donada del pH. En el cas que ens ocupa la λ escollida ha estat 486 nm. La **Figura III-25** mostra la recta obtinguda, essent el pK_a (ordenada en l'origen) de 10.9.

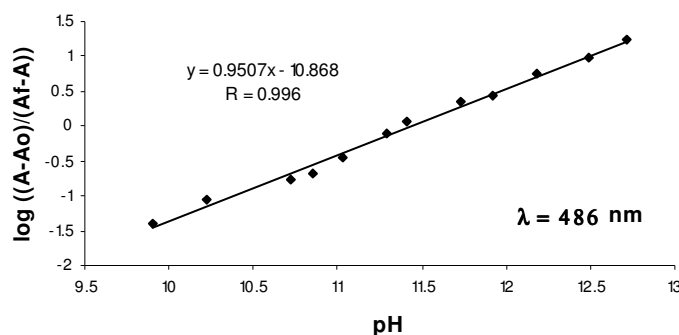
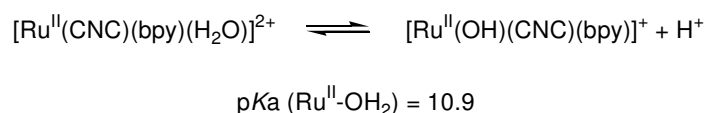


Figura III-25

Aquest valor de pK_a representa l'equilibri àcid-base que es mostra a continuació:



La **Taula III-5** (veure *apartat III.3.4*) conté els valors de pK_a i les dades electroquímiques per al complex 5^{2+} i per a aquocomplexos relacionats. És particularment interessant observar que la substitució del lligand *trpy* pel lligand biscarbènic CNC en el complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($pK_a = 9.7$) fa disminuir l'acidesa del complex en més d'un ordre de magnitud. Aquest fet és degut tant a la més forta capacitat σ -donora com a la menor retrodonació π del lligand CNC en comparació amb el lligand *trpy*.

³⁸ (a) Passaniti, P.; Browne, W. R.; Lynch, F. C.; Hughes, D.; Nieuwenhuyzen, M.; James, P.; Maestry, M.; Vos, J. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1740. (b) Bell-Loncella, E. T.; Bessel, C. A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 199. (c) Llanguri, R.; Morris, J. J.; Stanley, W. C.; Bell-Loncella, E. T.; Turner, M.; Boyko, W. J.; Bessel, C. A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 53.

³⁹ Baitalik, S.; Flörke, U.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3296.

III.3.2.2.2. Valoració espectrofotomètrica redox de 5^{2+}

La **Figura III-26** mostra l'espectre UV-Vis del complex 5^{2+} a pH 1.0 i de les espècies generades *in situ*, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ i $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$, utilitzant Ce(IV) com a oxidant. L'addició gradual de 2 equivalents de Ce(IV) a una solució del complex en HClO_4 0.1 M dóna lloc a una sèrie de canvis en l'espectre UV-Vis a mesura que el complex inicial es va oxidant. La valoració redox corresponent a l'oxidació de Ru(II) a Ru(III) realitzada sota aquestes condicions mostra quatre punts isobèstics (272, 296, 327, i 517 nm), cosa que evidencia una conversió quantitativa entre les dues espècies (veure figura interior **Figura III-26**). L'oxidació de Ru(III) a Ru(IV) també permet observar quatre punts isobèstics nets (271, 297, 330 i 526 nm). Per altra banda, l'oxocomplex de Ru generat químicament és incolor i no presenta bandes en la regió compresa entre 300-800 nm (**Figura III-27**), cosa que està d'acord amb altres complexos $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ relacionats descrits a la literatura.⁴⁰

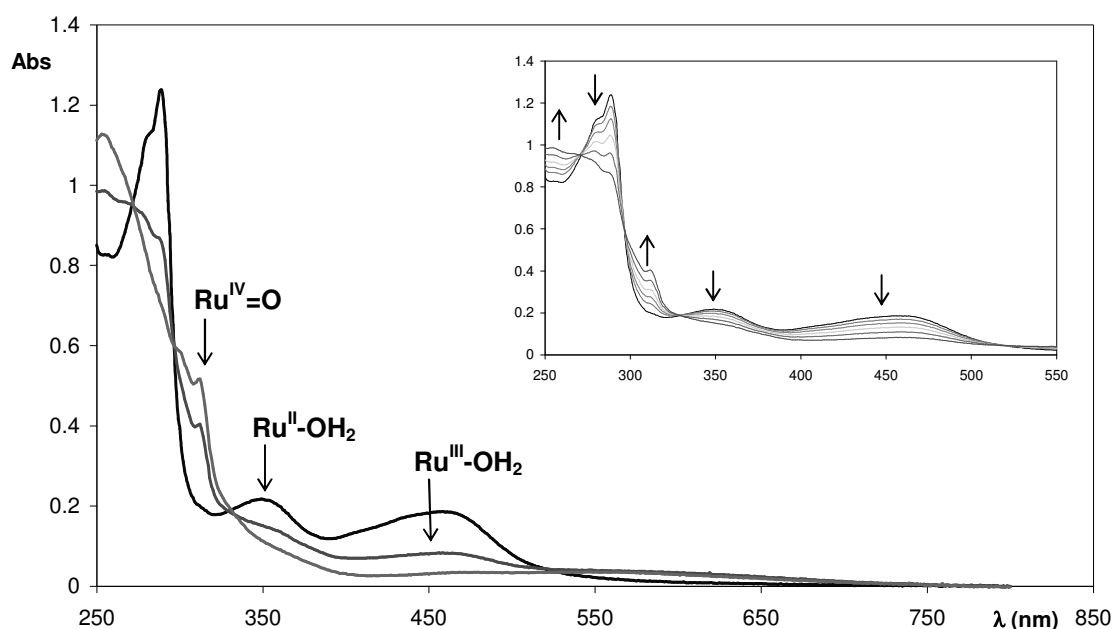


Figura III-26. Canvis espectrofotomètrics associats a l'oxidació del complex 5^{2+} , mitjançant l'addició gradual de 2 equivalents de Ce^{4+} sobre 25 mL d'una solució $5 \cdot 10^{-5}$ M de complex, en HClO_4 0.1 M. La figura interior mostra la valoració redox per obtenir l'espècie $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2$ a partir de 5 addicions de 50 μL de Ce^{4+} 5 mM (1 equivalent) sobre la solució inicial de complex.

⁴⁰ (a) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1845. (b) Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283. (c) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 514. (d) Cheng, W. C.; Yu, W. Y.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 57.

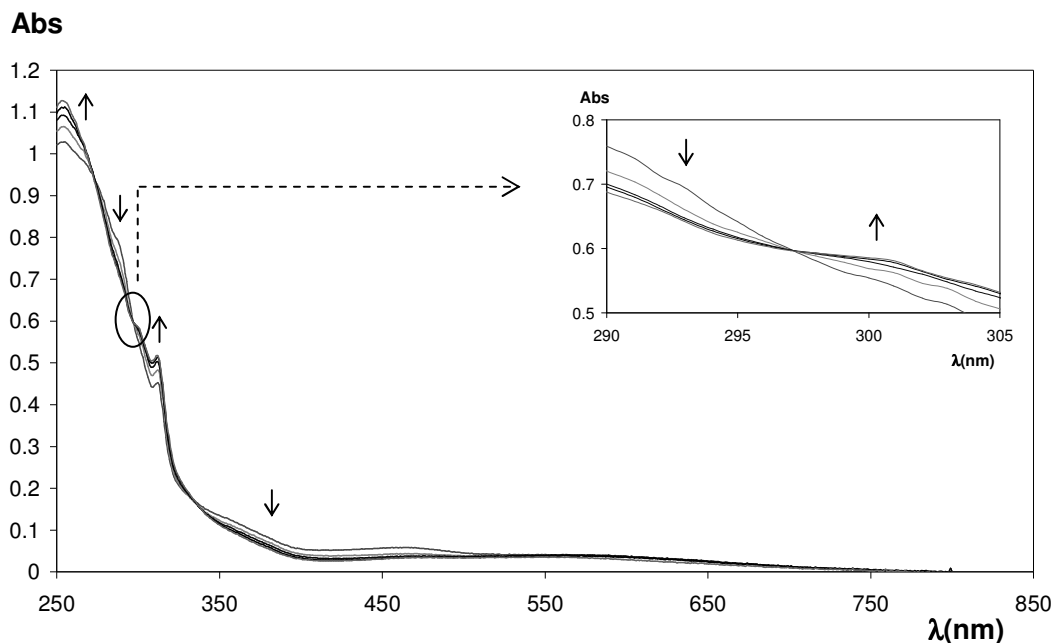


Figura III-27. Oxidació de l'espècie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ a partir de 5 addicions de $50 \mu\text{L}$ de Ce^{4+} 5 mM (1 equivalent) sobre 25 mL d'una solució $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de complex, en HClO_4 0.1 M , per obtenir l'oxocomplex de ruteni corresponent. La figura interior mostra que la interconversió és neta entre les dues espècies.

També s'ha realitzat la valoració redox espectrofotomètrica mitjançant oxidació electroquímica i s'han obtingut resultats totalment equivalents als obtinguts per oxidació química amb Ce(IV) .

III.3.3. Química redox

III.3.3.1. Estudi electroquímic de $2(\text{PF}_6)_2$, $3(\text{PF}_6)$ i $4(\text{PF}_6)_2$

A la **Figura III-28** es poden observar les voltamperometries cícliques del complex $2(\text{PF}_6)_2$ en acetonitril/TBAH i dels complexos $3(\text{PF}_6)$ i $4(\text{PF}_6)_2$ en diclorometà/TBAH (potencials referits a un elèctrode de referència SSCE). Tots els voltamperograms mostren una ona reversible monoelectrònica corresponent a la parella redox Ru(III/II) . El tret més destacable és, com s'ha comentat anteriorment, l'elevat potencial d'ona mitja que presenta el complex carbonílic com a conseqüència de l'elevat caràcter π -acceptor del lligand CO.

Comparant el potencial d'ona mitja en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAH}$ del clorocomplex $3(\text{PF}_6)$ ($E_{1/2} = 0.75 \text{ V}$) amb el valor per al complex $[\text{RuCl}(\text{trpy})(\text{bpy})]^+$ ($E_{1/2} = 0.90 \text{ V}$),⁴¹ s'observa una disminució del potencial en substituir el lligand *trpy* pel lligand CNC. Aquest comportament és degut a la major

⁴¹ Preparat segons el mètode descrit a la referència 40a.

capacitat donadora σ i a la menor retrodonació del lligand biscarbènic CNC, respecte al lligand *trpy*.

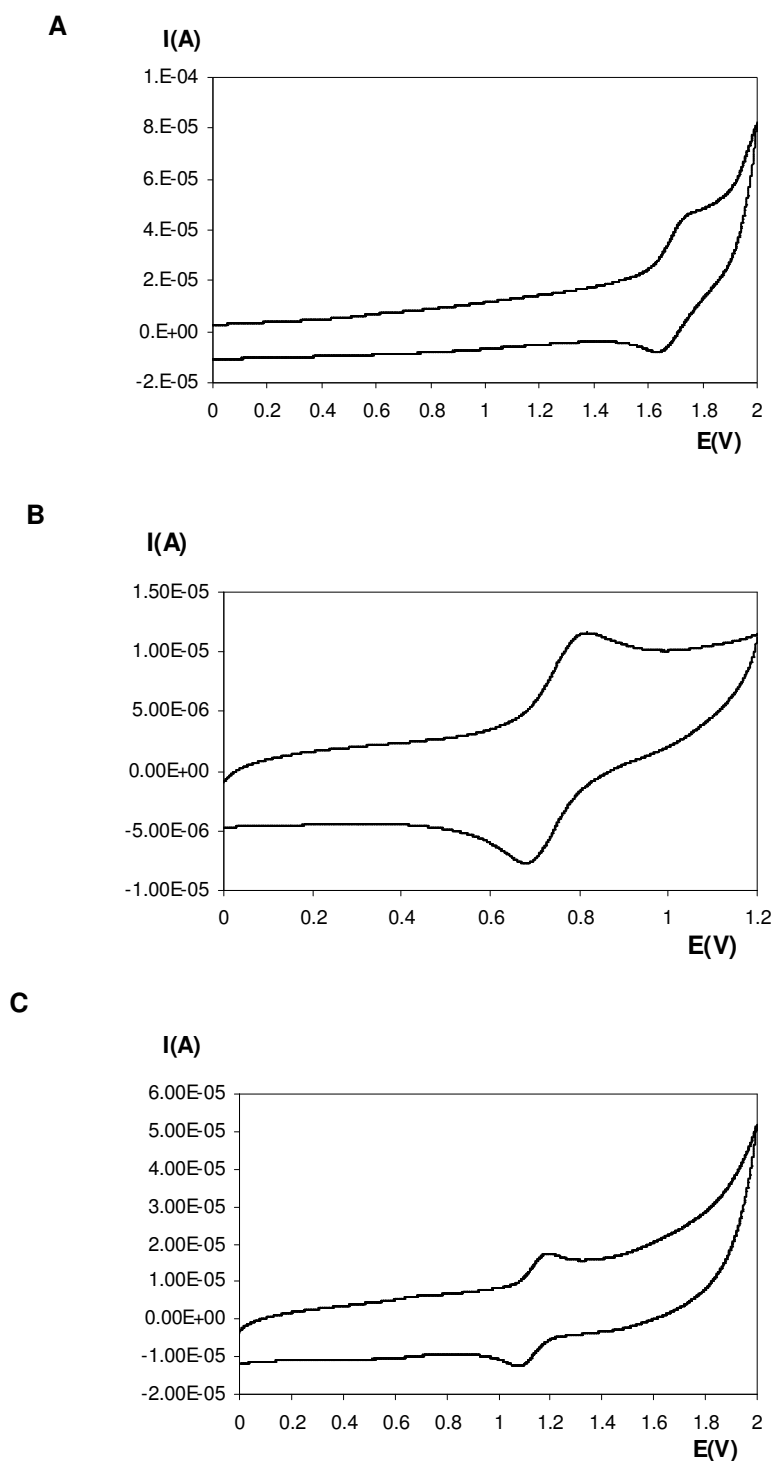


Figura III-28. Voltamperometries cíclicues dels complexos **2-4** enregistrades a 100 mV/s: (A) **2(PF₆)₂** en acetonitril + 0.1 M TBAH, (B) **3(PF₆)** en diclorometà + 0.1 M TBAH i (C) **4(PF₆)₂** en acetonitril + 0.1 M TBAH.

III.3.3.2. Estudi electroquímic de $5(\text{PF}_6)_2$: diagrama de Pourbaix

L'aquocomplex $5(\text{PF}_6)_2$ presenta un comportament electroquímic dependent del pH. Aquest comportament ha estat estudiat, en solució aquosa, per voltamperometria cíclica (VC) i per voltamperometria de puls diferencial (DPV). A la **Figura III-29** es mostra el diagrama de Pourbaix obtingut.

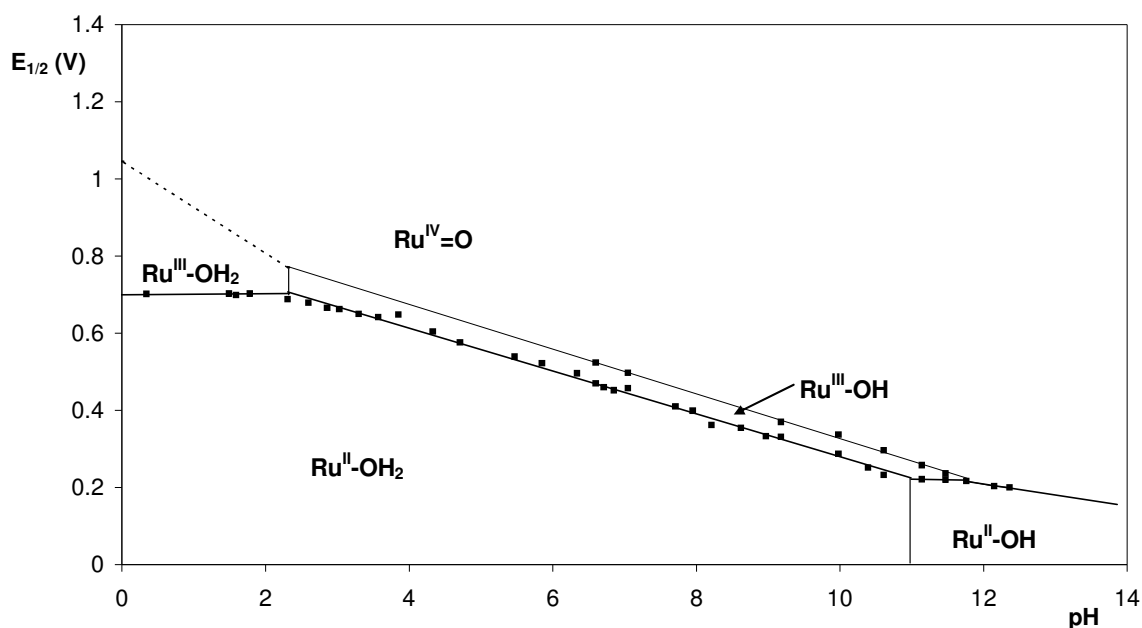
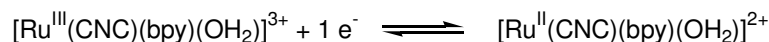
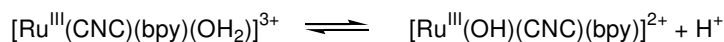


Figura III-29. Diagrama de Pourbaix per al complex $5(\text{PF}_6)_2$.

A pH 1.5 només s'observa una ona electroquímica a $E_{1/2} = 0.702$ V vs SSCE ($E_{p,a} = 0.742$ V; $E_{p,c} = 0.663$ V; $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.079$ V), que s'assigna a la parella Ru(III)/Ru(II). Aquesta ona és independent del pH en la zona compresa entre 0 i 2.3, i segueix l'equilibri que es mostra a continuació:



A partir d'un valor de pH de 2.3, l'ona Ru(III)/Ru(II) comença a dependre del pH (canvi en el pendent de la línia que representa aquest procés redox). Aquest valor de pH representa el pKa de l'espècie Ru(III)-OH₂.



$$\text{pKa}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2) = 2.3$$

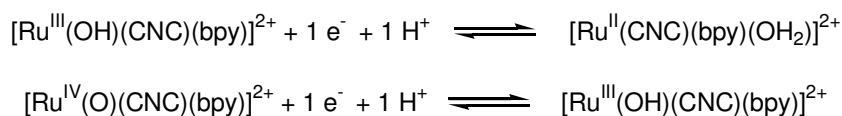
A valors de pH menors de 6.0 la segona oxidació del ruteni, des de Ru(III) fins a Ru(IV), no s'observa. El fet que la parella redox Ru(IV)/Ru(III) s'observi només a valors de pH bàsics és habitual en aquest tipus de complexos i s'atribueix a problemes cinètics deguts a requeriments

mecanístics imposats per la transferència electró-protó.⁴² Des de pH neutre i fins a bàsic, es poden detectar dos processos electroquímics molt propers per VC i DPV. La deconvulsió de les DPV obtingudes a diferents valors de pH ha permès determinar els valors d' $E_{1/2}$ per als dos processos. Per exemple, a pH 10.60 s'observen dues ones químicament reversibles a $E_{1/2} = 0.241$ V i $E_{1/2} = 0.296$ V degudes a les parelles Ru(III)/Ru(II) i Ru(IV)/Ru(III), respectivament.

Per a ambdues ones, el potencial d'ona mitja decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 56 mV per unitat de pH per al procés Ru(III)/Ru(II) i de 60 mV per al segon procés redox, Ru(IV)/Ru(III). Aquesta variació, segons la predicció de Nernst,

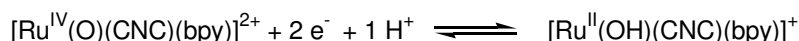
$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - 0.059 (m/n) \text{ pH} \quad (\text{III-2})$$

on $E_{1/2}$ = potencial d'ona mitja, $E_{1/2}^0$ = potencial d'ona mitja a pH 0, m = nombre de protons transferits i n = nombre d'electrons transferits, és consistent amb un procés en què s'intercanvien un protó i un electró, amb un pendent teòric de 59 mV per unitat de pH. Els processos que tenen lloc s'indiquen en les equacions següents:



Es pot observar en el diagrama que a partir de pH 10.90 el potencial d'ona mitja de la parella Ru(III)/Ru(II) deixa de dependre del pH. Aquest valor de 10.90 representa el pK_a ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$) i coincideix amb el valor calculat espectrofotomètricament.

Finalment, a pH al voltant de 12 les dues ones monoelectròniques passen a donar lloc a un sol procés redox bielectrònic. Per exemple, a pH 12.15 només s'observa una ona redox a $E_{1/2} = 0.214$ V ($E_{p,a} = 0.245$ V; $E_{p,c} = 0.183$ V; $\Delta E_{1/2} = 0.062$ V). Ara el potencial d'ona mitja depèn del pH amb un valor de pendent de 33 mV per unitat de pH, proper al valor teòric de 30 mV per unitat de pH predit per l'equació de Nernst per a un procés bielectrònic amb intercanvi d'un protó.



Com a exemple, la **Figura III-30** mostra les voltamperometries cícliques del complex 5^{2+} als tres valors de pH comentats.

⁴² Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283.

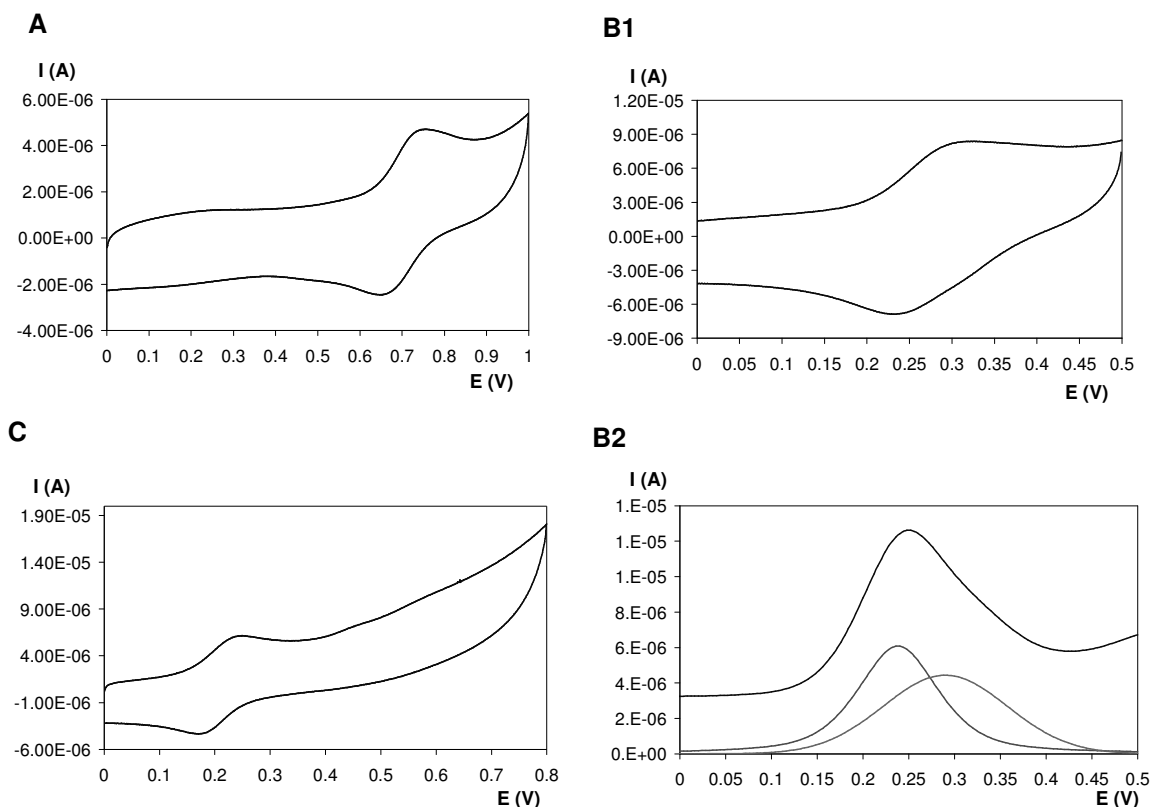


Figura III-30. Comportament redox del complex 5^{2+} : (A) VC a pH 1.50, (B1) VC a pH 10.60, (B2) DPV i deconvolució a pH 10.60, i (C) VC a pH 12.15. VC enregistrades a 100 mV/s.

III.3.4. Comparació amb altres aquocomplexos relacionats

La **Taula III-5** recull els valors de pK_a i les dades electroquímiques de l'aquocomplex 5^{2+} juntament amb les d'altres aquocomplexos polipiridílics de ruteni relacionats, amb la finalitat de realitzar una comparació.

Com es pot observar a la taula, el potencial redox de les parelles Ru(IV)/Ru(III) i Ru(III)/Ru(II) pot variar gairebé en 1 V en funció de la naturalesa dels lligands auxiliars que completen l'esfera de coordinació del centre metàl·lic. Segons les dades tabulades es pot concloure que lligands fortament σ -donors (a dalt de la taula) o fortament π -acceptors (últimes entrades) produeixen un increment en la zona d'estabilitat de l'estat d'oxidació III, mentre que en la part central de la taula aquesta zona es redueix (veure capítol I, *apartat I.3.3*, per a més detall).

Taula III-5. Dades electroquímiques a pH 7.0 en solució aquosa tamponada amb fosfats ($\mu = 0.1$ M) i pK_a per al complex 5^{2+} i altres complexos Ru-aquo relacionats.

Complex ^a	$E_{1/2}$ (V)			$\Delta E_{1/2}$ ^b	$pK_a(II)$ ^c	$pK_a(III)$ ^c	ΣE_L ^d
	IV/III	III/II	IV/II				
1 [Ru(trpy)(acac)(OH ₂) ⁺	0.56	0.19	0.38	370	11.2	5.2	0.59
2 cis-[Ru(trpy)(pic)(OH ₂) ⁺	0.56	0.38	0.47	220	10.0	3.7	0.75
3 [Ru(trpy)(tmen)(OH ₂) ²⁺	0.59	0.36	0.48	130	10.8	0.9	0.87
4 [Ru(CNC)(bpy)(OH ₂) ²⁺ , 5^{2+}	0.50	0.45	0.48	50	10.9	2.3	1.14
5 [Ru(bpea)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.46	0.34	0.40	120	11.1	1.2	1.19
6 [Ru(bpy) ₂ (py)(OH ₂) ²⁺	0.53	0.42	0.48	110	9.7	1.7	1.27
7 [Ru(trpy)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.62	0.49	0.56	130	9.7	1.7	1.27
8 [Ru(bpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.76	0.50	0.63	260	-	-	1.39
9 [Ru(trpy)(dppene)(OH ₂) ²⁺	1.53	1.17	1.35	360	-	-	1.45

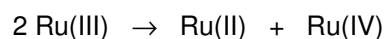
^a Abreviatura dels lligands: *trpy* = 2,2':6',2''-terpiridina, *bpy* = 2,2'-bipiridina, *bpea* = *N,N*-bis(2-piridilmetil)etilamina, *tmen* = *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina, *dppene* = bis(difenilfosfino)etè, *phen* = 1,10-fenantrolina, *acac* = anió acetilacetona.

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

^c $pK_a(II)$ i $pK_a(III)$ representen el pK_a de les espècies Ru^{II}-OH₂ i Ru^{III}-OH₂ corresponents, respectivament.

^d ΣE_L (V vs NHE).

Aquest comportament del valor de $\Delta E_{1/2}$ en funció de les propietats electròniques dels lligands en els complexos es visualitza en la representació de $\Delta E_{1/2}$ vs ΣE_L feta per Meyer i col·l. (**Figura III-31**, línies sòlides).⁴³ En el gràfic s'han inclòs els punts corresponents a les entrades de la **Taula III-5** que ens han semblat més interessants respecte als complexos carbènics estudiats en aquest capítol. En la representació es veu que els complexos s'alineen clarament en dues línies diferents en funció de la seva capacitat donadora o acceptora de densitat electrònica. El gràfic suggereix que valors de ΣE_L entre 0.9 i 1.1 haurien de generar un complex amb un estat d'oxidació III inestable pel que fa a la desproporció ($\Delta E_{1/2} \approx 0$):



⁴³ Doveloglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4120.

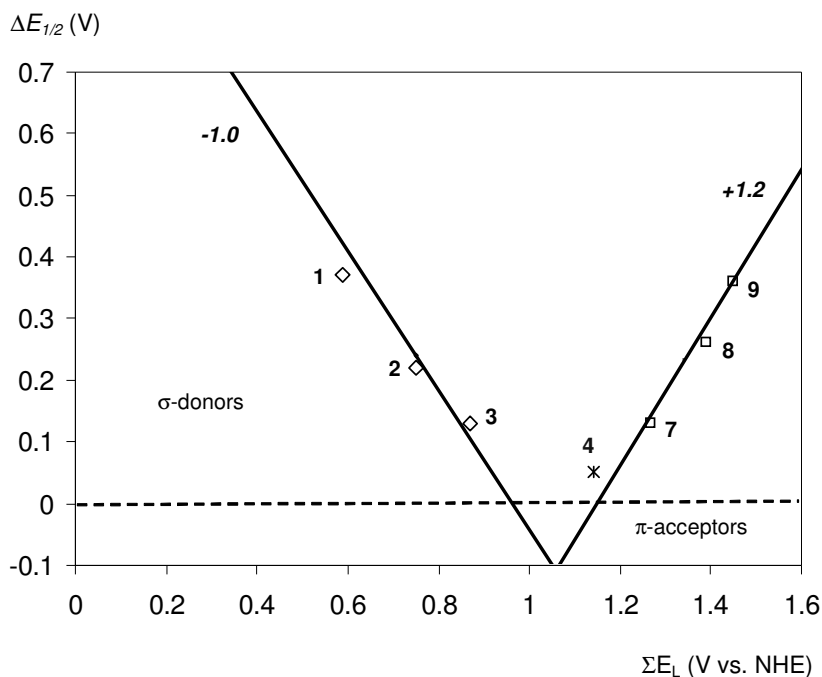


Figura III-31. Gràfic dels valors $\Delta E_{1/2}$ observats experimentalment vs ΣE_L . La numeració assignada als punts es correspon amb les entrades de la **Taula III-5**.

Fins el dia d'avui no s'ha reportat cap aquocomplex de ruteni que caigui en la regió de ΣE_L compresa entre 0.9 i 1.2, rang en el qual es prediu que la desproporció de l'espècie de Ru(III) és termodinàmicament afavorida.

L'aquocomplex 5^{2+} preparat en aquest capítol, contenint el lligand biscarbènic CNC, presenta una combinació d'efectes electrònics σ i π que el situa a un valor de $\Sigma E_L = 1.14$. Aquest valor ha estat calculat segons els articles de Lever⁴⁴ i Meyer.⁴³ En primer lloc ha calgut calcular la contribució a ΣE_L del nou lligand CNC (no tabulat per Lever), tal com es detalla a continuació.

La majoria de complexos de ruteni emprats per Lever per calcular el valor E_L dels diferents lligands són complexos RuN_5X , en què X és un lligand monodentat de tipus halur, CH_3CN , NH_3 , PEt_3 , etc. Així doncs, per calcular la contribució del lligand CNC hem utilitzat els complexos sintetitzats més similars als emprats per Lever, és a dir, el complex acetonitril 4^{2+} i el clorocomplex 3^+ . A continuació es descriu de manera detallada el procediment seguit per al càlcul d' $E_L(CNC)$ per al complex $4(PF_6)_2$ ($[Ru(CNC)(bpy)(CH_3CN)]^{2+}$). Aquest complex presenta, en acetonitril i vs SSCE, un potencial redox Ru(III)/Ru(II) de 1.14 V. En acetonitril, Lever descriu l'expressió teòrica III-3:

$$E_{1/2} (III/II) = 0.97 [\Sigma E_L] + 0.04 \quad (III-3)$$

⁴⁴ Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271.

on $E_{1/2}$ (III/II) és el valor experimental referit a l'elèctrode de referència NHE. Per canviar de referència SSCE a NHE cal sumar 0.246 V al potencial obtingut respecte a SSCE.⁴⁵ Així, $E_{1/2}$ (III/II) = 1.386 V per a **4**(PF₆)₂ vs NHE.

Si es desenvolupa el ΣE_L segons els lligands presents en el complex tenim:

$$\Sigma E_L = E_L(\text{bpy}) + E_L(\text{CH}_3\text{CN}) + E_L(\text{CNC})^{46} \quad (\text{III-4})$$

Els paràmetres E_L per als lligands diferents del CNC són coneguts.⁴⁴ Així doncs, introduint tots els valors coneguts a l'expressió III-3, es pot calcular el valor de $E_L(\text{CNC})$:

$$1.386 = 0.97 [E_L(\text{bpy}) + E_L(\text{CH}_3\text{CN}) + E_L(\text{CNC})] + 0.04$$

$$1.386 = 0.97 [2 \times 0.259 + 0.34 + E_L(\text{CNC})] + 0.04$$

↓

Lligand bidentat

$$E_L(\text{CNC}) = 0.530$$

Cal considerar que el lligand CNC és un lligand tridentat, que conté dos grups coordinants carbènics equivalents i un grup coordinant de tipus piridina. Sabent que la piridina contribueix en 0.25,⁴⁴ es pot calcular fàcilment la contribució dels grups carbènics de la manera següent:

$$E_L(\text{CNC}) = 0.530 = 0.25 + 2 \times E_L(\text{C})$$

$$E_L(\text{C}) = 0.14$$

Així doncs, cada carbè contribueix en 0.14.

Per calcular ara el valor del ΣE_L per a l'aquocomplex **5**²⁺, s'agafa el criteri establert per Meyer i col·l., segons el qual en els aquocomplexos només es consideren els lligands diferents del lligand aqua.⁴³ D'aquesta manera, tenim:

$$\Sigma E_L(\mathbf{5}^{2+}) = 2 \times E_L(\text{bpy}) + E_L(\text{CNC}) = 2 \times 0.259 + 0.530 = 1.048$$

Si es realitza el mateix càlcul però emprant el clorocomplex **3**⁺, el valor que s'obté és significativament diferent de l'anterior (veure **Taula III-6**), cosa que evidencia l'error del mètode en basar-se en valors calculats a partir d'un nombre finit de casos. Finalment, s'ha decidit agafar el valor mitjà per als complexos **3**⁺ i **4**²⁺, és a dir, $\Sigma E_L(\mathbf{5}^{2+}) = 1.14$.

Aquest valor situa el complex **5**²⁺ en la zona de la representació de la **Figura III-31** en què no es tenen dades (entre 0.9 i 1.2), i allunyant-se lleugerament de la tendència lineal proposada per Meyer. La situació del punt 4 en el diagrama (complex **5**²⁺) entremig dels punts 3 ([Ru(trpy)(tmen)(OH₂)²⁺] i 7 ([Ru(trpy)(bpy)(OH₂)²⁺]) indica que el CNC és menys σ -donor que el lligand *tmen* i menys π -acceptor que el lligand *bpy*.

⁴⁵ Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.

⁴⁶ La nomenclatura $E_L(\text{CNC})$ fa referència al fet que s'avalua l'aportació global del lligand tridentat, i no la de cada un dels grups que el constitueixen per separat.

Taula III-6. Càlcul dels valors de $\Sigma E_L (5^{2+})$ a partir dels complexos 3^+ i 4^{2+} .

Complex	$E_{1/2} (III/II) (V)$	$E_L(CNC)$	$E_L(C)$	$\Sigma E_L (5^{2+})$
$[Ru(CNC)(bpy)(CH_3CN)]^{2+}, 4^{2+}$	0.75	0.530	0.140	1.048
$[RuCl(CNC)(bpy)]^+, 3^+$	1.14	0.709	0.229	1.227

La **Figura III-32** mostra el diagrama de Latimer del complex 5^{2+} . Experimentalment, s'observa que el lligand CNC produeix, respecte al complex de referència $[Ru(trpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$, una molt més important estabilització del procés redox IV/III (120 mV) que del III/II (40 mV). Com a conseqüència, el complex 5^{2+} presenta el menor valor de $\Delta E_{1/2}$ (50 mV) mai descrit a la literatura fins al moment, disminuint de forma molt important la zona d'estabilitat de l'estat d'oxidació III. Aquesta reducció de la zona d'estabilitat de l'estat d'oxidació intermedi implica que en aquest sistema és gairebé tan fàcil observar transferències monoelectròniques com bielectròniques.

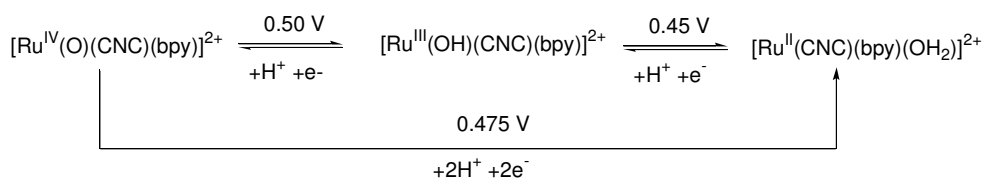
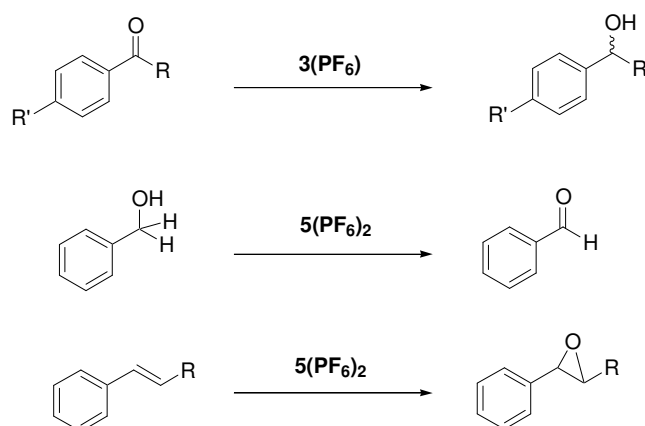


Figura III-32. Diagrama de Latimer del complex 5^{2+} .

La implicació positiva que aquest fet té de cara a l'aplicació de l'aquocomplex 5^{2+} en catàlisi d'oxidació és evident si pensem que les transferències monoelectròniques solen implicar menors selectivitats en les oxidacions, i per tant subproductes no desitjats. El cas ideal seria obtenir un sistema en què l'estat d'oxidació III no fos estable, és a dir, un sistema bielectrònic ($\Delta E_{1/2} = 0$) en tot el rang de pH, ja que en teoria donaria lloc a processos d'oxidació concertats, per tant, molt selectius. L'avenç realitzat en aquest sentit en utilitzar carbens com a lligands ha estat notable, ja que s'ha aconseguit reduir de manera significativa el valor de $\Delta E_{1/2}$ (fins a 50 mV) respecte altres complexos de la literatura. Si el caràcter carbènic introduït en el complex és el responsable d'aquest efecte, semblaria que la introducció de més caràcter carbènic en l'entorn de coordinació del metall podria portar el punt 4 (**Figura III-31**) a una situació encara més propera a $\Delta E_{1/2} = 0$.

III.3.5. Activitat catalítica

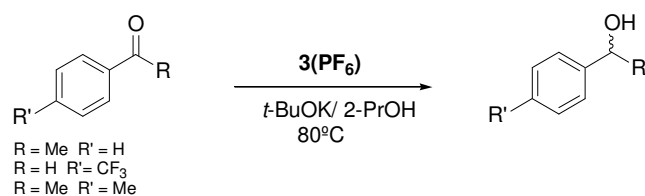
L'activitat catalítica dels complexos **3(PF₆)** i **5(PF₆)₂** ha estat avaluada en reaccions de transferència d'hidrogen entre cetones i alcohols, i en l'oxidació de substrats orgànics, respectivament (**Esquema III-2**).



Esquema III-2. Reaccions catalítiques assajades.

III.3.5.1. Reaccions de transferència d'hidrogen

El complex **3(PF₆)** catalitza la reacció d'hidrogenació dels grups CO de diferents acetofenones via transferència d'hidrogen des del 2-propanol, que s'empra a la vegada com a dissolvent i com a donador d'hidrogen, a 80 °C (**Esquema III-3**).⁴⁷ Els resultats es mostren a la **Taula III-7**.



Esquema III-3

⁴⁷ (a) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40. (b) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res* **1997**, *30*, 97. (c) Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931.

Taula III-7. Resultats de les reaccions de transferència d'hidrogen emprant **3(PF₆)** com a catalitzador.

Entrada	Substrat (mM)	Cat:Subs: <i>t</i> -BuOK	Temps (h)	Rend (%)
1	Ph(CO)CF ₃ (13.2)	1:100:50	0.5	100
2	Ph(CO)CF ₃ (13.2)	1:100:50	0.5	100
3	Ph(CO)Me (12.8)	1:100:50	31.5	40
4	Ph(CO)Me (12.8)	1:100:500	31.5	79
5	(<i>p</i> -Me)Ph(CO)Me (12.0)	1:100:50	24	46
6	(<i>p</i> -Me)Ph(CO)Me (12.0)	1:100:500	24	96

El sistema "0.13 mM **3(PF₆)** / 13.2 mM Ph(CO)CF₃ / 6.5 mM *t*-BuOK / 15 mM PhPh / 10 mL 2-propanol" a 80 °C proporciona una concentració 13.2 mM de l'alcohol corresponent, com a únic producte de reacció, en només mitja hora (**Taula III-7**, entrada 1). Aquest valor representa la conversió total del substrat introduït i >99 cicles catalítics per part del complex metàl·lic. Si s'afegeix més substrat a la mescla de reacció, el sistema continua convertint (**Taula III-7**, entrada 2). Amb acetofenones menys reactives les catàlisis són més lentes i, sota les mateixes condicions de reacció, el complex **3(PF₆)** només és capaç d'assolir conversions al voltant del 30-40 % de la cetona inicial, en temps llargs (**Taula III-7**, entrades 3 i 5), formant-se els corresponents alcohols com a únics productes de reacció. Per incrementar la velocitat de la reacció, així com les conversions fins al voltant del 90 % (veure **Taula III-7**, entrades 4 i 6) ha estat necessari augmentar la concentració de base (*t*-BuOK) en el medi. Les gràfiques que es mostren a continuació representen com evoluciona la concentració de cetona i alcohol amb el temps durant les reaccions de transferència d'hidrogen en funció de la concentració de base, per a l'acetofenona (**Figura III-33a**) i la *p*-metilacetofenona (**Figura III-33b**). La velocitat inicial (*v*₀) corresponent també s'indica a la figura.

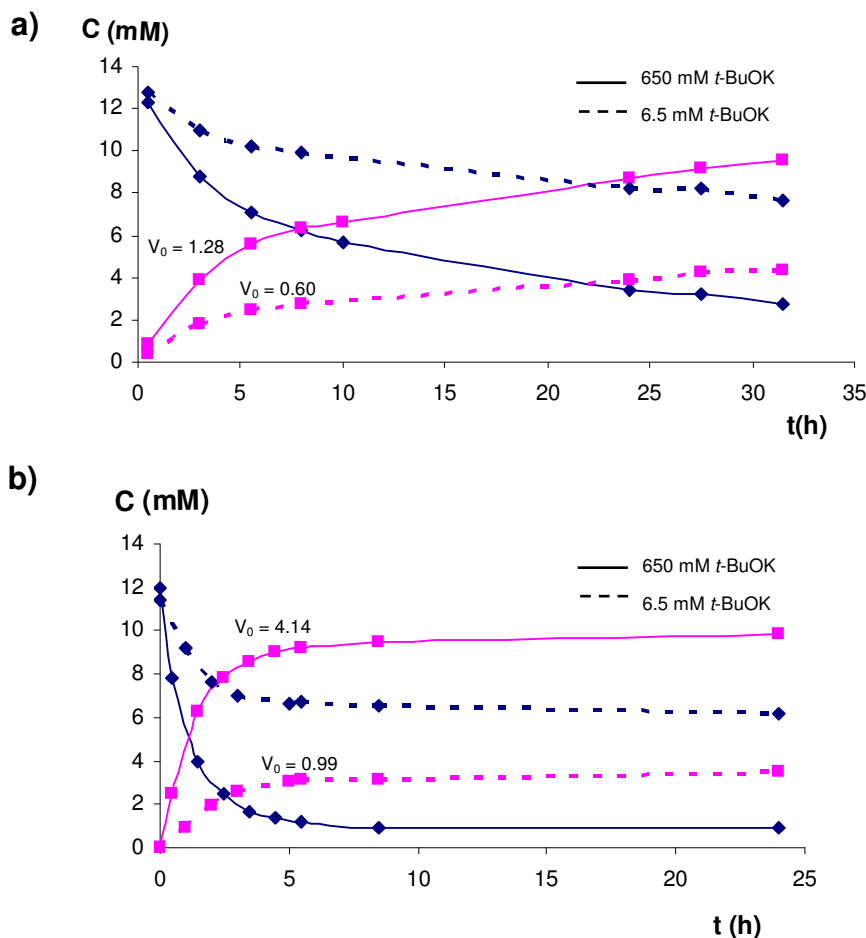
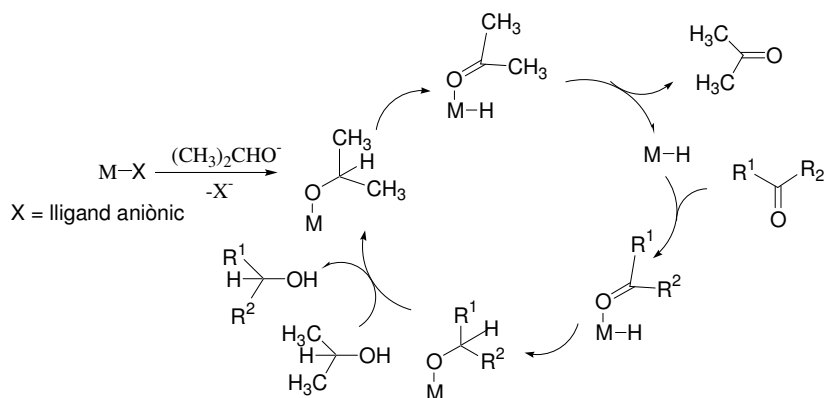


Figura III-33. Perfil de reacció per a la catàlisi de transferència d'hidrogen: (a) acetofenona i (b) *p*-metilacetofenona. En color blau, desaparició de la cetona de partida; i en color rosa, generació del producte hidrogenat.

Es pot veure que a concentració de base 100 vegades superior (concentració no optimitzada) la velocitat inicial és significativament més important, podent-se obtenir conversions més elevades en el mateix temps de reacció. Per al cas concret de la *p*-metilacetofenona la velocitat inicial es quadruplica sota aquestes condicions.

Si observem el mecanisme acceptat actualment per a les reaccions de transferència d'hidrogen emprant un agent reductor orgànic com el 2-propanol (**Esquema III-4**), podem veure que es considera que el paper de la base és incrementar la concentració de 2-propòxid que es coordina al centre metàl·lic en el primer pas del cicle catalític. Així doncs, l'increment en la concentració de base en el medi fa que hi hagi més 2-propòxid disponible, incrementant-se així la velocitat global del procés.^{47c}



Esquema III-4. Mecanisme proposat per a la reacció de transferència d'hidrogen amb 2-propanol catalitzada per complexos de metalls de transició.

En aquest punt, queda pendent la realització d'estudis mecanístics amb aquest sistema per trobar la dependència de la velocitat de la reacció respecte a la base, el catalitzador i el substrat.

III.3.5.2. Catàlisi d'oxidació

És vastament coneguda la capacitat del grup $Ru^{II}-OH_2$ per perdre protons i electrons de manera seqüencial i reversible, fent possible l'estabilització dels estats d'oxidació elevats del metall. Aquesta propietat els converteix en catalitzadors potencials per catàlisi d'oxidació. Tal com s'ha comentat en el capítol I, "Introducció general", aquest tipus de complexos poden oxidar substrats segons el cicle catalític que es mostra a la **Figura III-34**, el qual evidencia la necessitat d'un oxidant terminal o cooxidant per poder regenerar el catalitzador, ja sigui químic o simplement electrons en el cas de les electrocatàlisis.

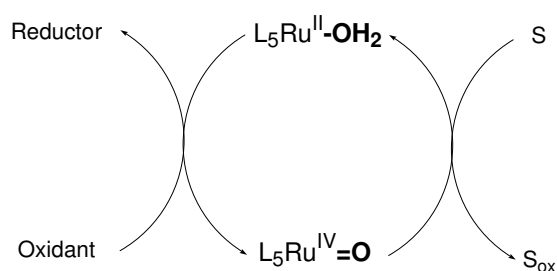


Figura III-34

L'aquocomplex $5(PF_6)_2$ obtingut presenta les dues ones corresponents a les parelles $Ru(III/II)$ i $Ru(IV/III)$ molt properes entre si ($\Delta E_{1/2} = 50$ mV). Aquest resultat és molt interessant de cara a la seva aplicació com a catalitzador en reaccions d'oxidació de substrats orgànics, ja que implica que per al sistema és gairebé tan fàcil seguir un procés bieletrònic com un de monoelectrònic. Per avaluar-ho, s'ha estudiat l'activitat catalítica de $5(PF_6)_2$ en l'electrocatalisi de l'alcohol benzílic i en l'oxidació d'olefines. Els resultats obtinguts es comenten tot seguit.

III.3.5.2.1. Oxidació catalítica de l'alcohol benzílic

Per avaluar la capacitat catalítica del complex $5(\text{PF}_6)_2$ en reaccions d'oxidació electroquímiques, s'ha estudiat el seu comportament per voltamperometria cíclica en presència d'alcohol benzílic. La **Figura III-35** mostra quatre VC realitzades sobre una solució aquosa del complex a pH 7, en presència de diferents concentracions d'alcohol benzílic i en absència d'aquest.

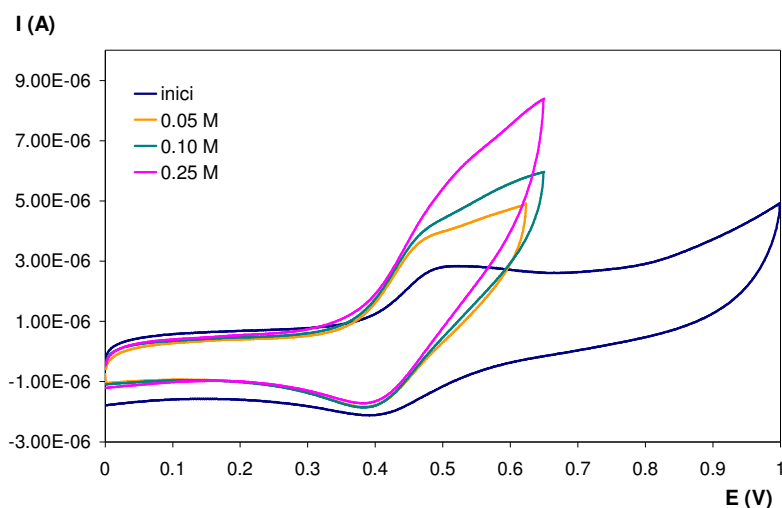
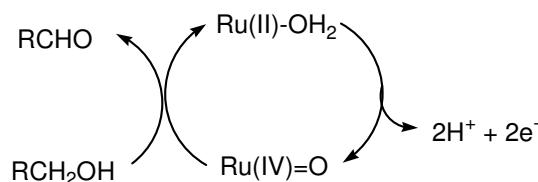


Figura III-35. Voltamperometries cícliques de $5(\text{PF}_6)_2$ (1 mM) a 20 mV/s, en solució aquosa a pH 7 i en presència de diferents concentracions d'alcohol benzílic.

Aquests resultats posen de manifest la reactivitat de l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, ja que, en afegir alcohol benzílic al medi de la VC, s'observa un augment del corrent de pic anòdic. A més, en anar incrementant la concentració del substrat des de 0.05 i fins a 0.25 M, l'increment en el corrent s'accentua de manera proporcional. Aquestes observacions, d'acord amb la bibliografia existent per a complexos similars,⁴⁸ són consistents amb un procés electrocatalític en el qual l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ oxida el substrat a benzaldehid per un procés bieletrònic, d'acord amb l'**Esquema III-5**.



Esquema III-5

⁴⁸ Catalano, V. J.; Heck, R. A.; Immoos, C. E.; Öhman, A.; Hill, M. G. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2150.

III.3.5.2.2. Oxidació d'olefines

S'ha avaluat també el complex **5(PF₆)₂** com a catalitzador en una de les reaccions més rellevants en síntesi orgànica, com és l'epoxidació d'olefines. S'han escollit tres olefines diferents (**Esquema III-6**) i s'han posat inicialment a punt les condicions de reacció pel que fa a cooxidant i a medi òptims utilitzant el *trans*-estilbè (R = Ph) (**Taula III-8**).



Esquema III-6

Taula III-8. Optimització del medi de reacció utilitzant *trans*-estilbè (50 mM) com a substrat.

Entrada	Medi	Cooxidant	Cat:Subs:coox	Temps (h)	Rdt epòxid (%)	Rdt PhCHO (%) ^a
1	Aigua pH 7 T. amb.	Ce ⁴⁺	1:100:200	24	-	Únic producte de reacció ^b
2	CH ₂ Cl ₂ T. amb.	PhI(OAc) ₂	1:100:200	24	17	18
3	CH ₂ Cl ₂ anhidre T. amb.	PhI(OAc) ₂	1:100:200	24	16	3.5

^a Cada molècula de *trans*-estilbè genera dues molècules de benzaldehid.

^b No quantificat en no obtenir-se gens d'epòxid com a producte de reacció.

En medi aquós no s'observa formació d'epòxid, sinó només de benzaldehid (producte de trencament oxidatiu de l'olefina) com a resultat de l'oxidació del substrat per tant, aquest medi queda descartat (**Taula III-8**, entrada 1). La utilització del cooxidant diacetat de iodobenzè en medi orgànic clorat és molt comú en la literatura quan es realitzen epoxidacions d'olefines. Emprant aquestes condicions s'observa formació d'epòxid en el medi de reacció, i de nou es fa evident que resulta importantíssim evitar al màxim la presència d'aigua en el medi, de cara a minimitzar la formació del producte de trencament oxidatiu. A l'entrada 2, en què no s'ha pres la precaució d'anhidritzar el dissolvent clorat, el quocient epòxid/aldehid és aproximadament de 1, mentre que en anhidritzar-lo aquesta relació puja substancialment fins a un valor de 3.5. Així doncs, s'han aplicat les condicions de l'entrada 3 de la **Taula III-8**, que han donat els millors resultats de selectivitat vers l'epòxid, a les altres dues olefines escollides (**Esquema III-6**). El

procediment experimental detallat es descriu a la secció experimental. Els resultats es recullen a la **Taula III-9**.

Taula III-9. Resultats de les reaccions d'epoxidació d'olefines emprant el complex **5(PF₆)₂** com a catalitzador, després de 24 hores de reacció.

Entrada	Subs (mM)	Cat	Cat:Subs:coox	Rend epòxid (%)	Rend PhCHO (%)
1	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	5²⁺	1:100:200	20.5	5
2	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	-	-	5	2.5
3	<i>trans</i> -estilbè (50)	5²⁺	1:100:200	16	3.5 ^a
4	<i>trans</i> -estilbè (50)	-	-	4	3 ^a
5	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	5²⁺	1:100:200	19	6
6	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	-	-	4	6

^a Cada molècula de *trans*-estilbè genera dues molècules de benzaldehid.

^b El substrat conté un 3 % de l'isòmer minoritari (1,1-difenilpropè) (veure la preparació a la secció experimental), el qual no es veu afectat per l'oxidació, quedant intacte al final de la catàlisi.

El sistema "0.5 mM **5(PF₆)₂** / 50 mM *trans*-β-metilestirè / 100 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 2.5 mL diclorometà anhidre", a temperatura ambient i tapat de la llum, proporciona una concentració 10.25 mM de l'epòxid corresponent, després de 24 hores de reacció. Aquest valor representa un 20.5 % de rendiment. Tanmateix, s'obté també un 5 % de benzaldehid com a subproducte, que és el resultat del trencament oxidatiu del doble enllaç (**Taula III-9**, entrada 1). Per a les altres dues olefines estudiades (entrades 3 i 5) els resultats són similars al cap de 24 hores de reacció, obtenint-se rendiments al voltant del 15-20 % pel que fa a l'epòxid i quantitats menors de benzaldehid. En cap cas no s'han observat per GC-MS productes de sobreoxidació de l'aldehid a àcid. Si avaluem la selectivitat respecte a l'epòxid a partir del quocient epòxid/PhCHO, veiem que aquest valor es troba entre 3 i 4.5.

Si es realitzen experiments en blanc de les reaccions, sota les mateixes condicions però en absència de complex de ruteni en el medi per a les tres olefines, s'obté després de 24 hores una certa conversió del substrat, tot i que menor que en les catàlisis, obtenint-se una mescla d'epòxid i aldehid (entrades 2, 4 i 6). En tots els casos, la selectivitat per l'epòxid és significativament major en les catàlisis, tal com s'extreu dels valors entre 0.7 i 2 del quocient epòxid/PhCHO per als blancs.

Si s'observa el percentatge d'aldehid format en el blanc i en la catàlisi (comparació de les entrades 1 i 2, 3 i 4, i 5 i 6), aquest és molt similar. En aquest sentit si s'assumeix que la quantitat d'aldehid generat en les catàlisis és deguda majoritàriament al blanc, es pot afirmar que el catalitzador presenta una selectivitat molt elevada envers l'epòxid.

En general es postulen dos camins de reacció possibles per a la reacció d'epoxidació d'olefines catalitzada per espècies $M=O$: un de radicalari afavorit per la presència de processos monoelèctrics, és a dir per l'estabilitat de l'estat d'oxidació III del ruteni en sistemes $M-OH_2$, que dona lloc a formació de mescles epòxid-aldehid;⁴⁹ i un de concertat on es produeix transferència d'un àtom d'O des del $Ru=O$ al doble enllaç de forma directa. Aquest mecanisme dona lloc a la formació selectiva de l'epòxid i està afavorit per sistemes en què l'estat d'oxidació III del metall no és estable, és a dir, sistemes amb processos bielectrònics.⁵⁰ Així, es deixa entreveure una correlació entre la selectivitat per la formació de l'epòxid i la diferència de potencial existent entre les ones corresponents a les parelles $Ru(III/II)$ i $Ru(IV/III)$ en el sistema catalític.

El complex $5(PF_6)_2$ presenta, tot i que estreta, una certa franja d'estabilitat de l'estat d'oxidació III ($\Delta E_{1/2} = 50$ mV) respecte a la desproporció, cosa que permet que tinguin lloc processos monoelèctrics que explicarien la formació de PhCHO com a subproducte de la reacció d'epoxidació.

En el capítol VII es realitzarà una comparació de la selectivitat per l'epòxid en funció del valor de $\Delta E_{1/2}$ per a complexos diferents, incloent-hi $5(PF_6)_2$.

III.4. Conclusions

- ❖ S'ha preparat satisfactòriament, amb bons rendiments, i s'ha caracteritzat una nova família de complexos de Ru contenint el lligand biscarbènic de tipus *N*-heterocíclic, CNC, com a lligand tridentat pinça. D'entre aquests complexos destaca l'aquocomplex corresponent, 5^{2+} , ja que és el primer aquocomplex de ruteni descrit que conté aquest tipus de lligand.
- ❖ S'ha estudiat l'efecte del nou lligand carbènic introduït en els potencials de les parelles redox $Ru(III/II)$ i $Ru(IV/III)$ en el complex 5^{2+} . Les propietats electròniques del lligand CNC, i en concret dels seus grups coordinants carbènics, han resultat ser les idònies per reduir la zona d'estabilitat de l'espècie de $Ru(III)$. En concret, el lligand CNC ha produït una estabilització molt marcada de la parella redox $Ru(IV/III)$, tenint un efecte molt menor en la parella $Ru(III/II)$, cosa que ha donat lloc al menor valor de $\Delta E_{1/2} = 50$ mV mai descrit per a aquocomplexos de ruteni.

⁴⁹ Arasasingham, R. D.; He, G. X.; Bruce, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985.

⁵⁰ Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Reynolds, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2520.

- ❖ El complex 5^{2+} s'ha mostrat actiu en la reacció d'epoxidació d'olefines en medi orgànic emprant $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ com a cooxidant, mostrant una bona selectivitat cap a l'epòxid.
- ❖ Els resultats obtinguts en aquest capítol constitueixen un avenç molt important de cara a assolir el repte d'aconseguir preparar un complex que presenti un valor de $\Delta E_{1/2} = 0$, ja que semblen indicar que la introducció de més caràcter carbènic en el complex 5^{2+} podria conduir a la buscada inestabilització del Ru(III) pel que fa a la desproporció.
- ❖ El clorocomplex corresponent, 3^+ , ha mostrat activitat en la reacció de transferència d'hidrogen des del 2-propanol fins a diferents acetofenones. L'activitat ha resultat ser funció dels equivalents de base presents en el medi.

III.5. Secció experimental

III.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres d'Infraroig (IR) s'han enregistrat en un espectrofotòmetre model Mattson-Satellite FT-IR amb transformada de Fourier, emprant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR. Els espectres UV-Vis s'han realitzat en un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. Les mesures de pH s'han realitzat utilitzant un aparell Micro-pH-2000 de Crison. Els experiments de voltamperometria cíclica (VC) i voltamperometries de puls diferencial (DPV) s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G, emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball s'ha utilitzat un disc de grafit ($\Phi = 3 \text{ mm}$, $S = 0.0707 \text{ cm}^2$) de BAS, polit sistemàticament amb pasta de diamant de $1 \mu\text{m}$, i com a elèctrode auxiliar un fil de platí. Tots els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE. Totes les VC presentades en aquest treball han estat enregistrades a una velocitat d'escombrat de 100 mV/s , a no ser que s'indiqui el contrari. Els complexos han estat dissolts en el dissolvent adequat contenint la quantitat necessària d'electròlit suport per assegurar una força iònica 0.1 M a la solució. En acetonitril i diclorometà l'electròlit suport emprat ha estat $(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, TBAH, i en solucions aquoses el pH ha estat ajustat de 0 a 2 amb HCl, addicionant clorur potàssic per mantenir una mínima força iònica de 0.1 M . Des de pH 2-10, s'han emprat tampons fosfat i per pH majors de 10, NaOH lliure de CO_2 . Tots els valors del potencial d'ona mitja ($E_{1/2}$) que apareixen en aquest treball s'han estimat a partir de les VC com la mitjana entre els potencials dels pics d'oxidació i reducció ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$). La concentració dels complexos a la solució és d'aproximadament 1 mM . Els experiments d'electròlisi s'han realitzat emprant una cel·la de tres compartiments i emprant feltre de carboni de SOFACEL com a elèctrode de treball. Tots els experiments de DPV s'han enregistrat amb els següents paràmetres específics: *pulse width*: 0.06 seg. , *sampling width*: 0.02 seg. i *pulse period*: 0.2 seg.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona* en un aparell Bruker AC250 (^1H (500 MHz) i ^{13}C (125 MHz)). Tots els espectres han estat realitzats en acetona (d^6) com a dissolvent i tetrametilsilà (TMS) com a referència interna. Els espectres de masses d'ionització per electrospai (ESI-MS) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona* en un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator (FinniganAQA) equipat amb font d'ionització d'electrospai. S'ha treballat en el mode d'ionització positiu (ESI(+)) amb un voltatge de font de 10 kV o 30 kV i emprant àcid fòrmic per protonar les mostres. Les anàlisis elementals (AE) han estat realitzades al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona* en un analitzador CHNS-O EA-1108 de Fisons. La difracció de raigs X s'ha resolt als laboratoris de raigs X BIS-ZAS, Geb. Q18; Raum 490, Bayer AG, D-51368 Leverkusen, Alemanya.

En la valoració espectrofotomètrica àcid-base, s'han utilitzat solucions aquoses tamponades de concentració 1×10^{-4} M de complex. El pH de les diferents solucions s'ha ajustat afegint petits volums (aprox. 10 μL) de solució 4 M NaOH, per produir una variació negligible del volum total. La valoració espectrofotomètrica redox s'ha realitzat per addició seqüencial d'una solució de $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$ 0.1 M en HClO_4 a la solució de complex.

El seguiment dels estudis catalítics de transferència d'hidrogen s'ha realitzat per cromatografia de gasos (GC), mitjançant un cromatògraf Shimadzu GC-2010 equipat amb una columna quiral de β -cyclodex de J&W Scientific. En el cas de les catàlisis d'oxidació, s'han seguit també per GC, amb un aparell Shimadzu GC-17A equipat amb una columna capil·lar d'alta resolució amb fase estacionària del tipus TRB-5 i heli com a gas portador. L'anàlisi dels productes s'ha realitzat per GC amb mostres autèntiques calibrades utilitzant bifenil com a patró intern.

III.5.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i han estat utilitzats directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha estat subministrat per Johnson and Matthey Ltd. i ha estat emprat sense manipulacions prèvies.

III.5.3. Preparacions⁵¹

El lligand biscarbènic CNC ha estat preparat segons el mètode descrit en la literatura,⁵² de la mateixa manera que el complex de partida, *trans*- $[\text{RuBr}_2(\text{CNC})\text{CO}]$, **1** (CNC = 2,6-

⁵¹ Els espectres de tots els compostos d'aquest capítol es recullen en el material suplementari que es troba en el CD adjunt.

⁵² Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 700.

bis(butylimidazol-2-ilidè)piridina).³¹ Totes les síntesis han estat realitzades de manera rutinària sota atmosfera de nitrogen i emprant tècniques Schlenck.

III.5.3.1. [Ru(CNC)CO(bpy)](PF₆)₂, 2(PF₆)₂

Es dissolen 100 mg (0.163 mmol) de **1** en 15 mL de dietilenglicol a 150 °C. Quan està tot completament dissolt s'hi addicionen 31 mg (0.196 mmol) de *bpy* i es deixa la solució resultant a 150 °C durant 24 hores. Per addició d'una solució saturada de NH₄PF₆ i aigua precipita un sòlid de color groc que es recull en una placa filtrant, es renta amb aigua abundant i èter. S'asseca al buit. Rendiment: 114 mg (78 %). **Fórmula molecular:** C₃₀H₃₃N₇ORuP₂F₁₂; **Pm:** 898.63 g/mol; **IR v(cm⁻¹):** 3173 w, 3141 w, 3109 w, 2960 w, 2929 w, 2869 w, 1997 s (v CO), 1631 w, 1491 m, 1266 w, 829 s, 555 m. **¹H-RMN (500 MHz, acetona-d₆) δ (ppm):** 9.85 (d, ³J₂₉₋₂₈ = 5.4 Hz, H29); 9.00 (d, ³J₂₆₋₂₇ = 8.2 Hz, H26); 8.88 (d, ³J₂₃₋₂₂ = 8.4 Hz, H23); 8.67 (t, ³J₆₋₅ = ³J₆₋₇ = 8.3 Hz, H6); 8.53 (pt, ³J₂₇₋₂₆ = 8.2 Hz, ³J₂₇₋₂₈ = 7.9 Hz, H27); 8.49 (d, ³J₃₋₂ = ³J₉₋₁₀ = 2 Hz, H3, H9); 8.27 (pt, ³J₂₂₋₂₃ = 8.4 Hz, ³J₂₂₋₂₁ = 8.0 Hz, H22); 8.25 (d, ³J₅₋₆ = ³J₇₋₆ = 8.3 Hz, H5, H7); 8.08 (pt, ³J₂₈₋₂₉ = 5.4 Hz, ³J₂₈₋₂₇ = 7.9 Hz, H28); 7.66 (pd, ³J₂₋₃ = ³J₁₀₋₉ = 2 Hz, H2, H10, H20); 7.52 (pt, ³J₂₁₋₂₂ = 8.0 Hz, ³J₂₁₋₂₀ = 4.6 Hz, H21); 3.55-3.63 (m, H12, H16); 1.29-1.54 (m, H13, H17); 0.92-0.96 (m, H14, H18); 0.73 (t, ³J₁₅₋₁₄ = ³J₁₉₋₁₈ = 7.3 Hz, H15, H19); **¹³C-RMN (125 MHz, acetona-d₆) δ (ppm):** 194.8 (CO); 182.1 (C1, C11); 155.8 (C25); 155.3 (C24); 154.2 (C29); 153.4 (C4, C8); 149.1 (C20); 145.4 (C6); 140.2 (C22); 139.4 (C27); 128.8 (C21); 128.2 (C28); 125.6 (C26); 125.0 (C2, C10) 124.6 (C23); 119.7 (C3, C9); 109.6 (C5, C7); 51.0 (C12, C16); 33.6 (C13, C17); 19.7 (C14, C18); 13.3 (C15, C19); L'assignació de les RMN s'ha realitzat, en aquest i en tots els altres complexos descrits en aquest treball, emprant el mateix esquema de numeració que per als raigs X (**Figura III-19**). **ESI-MS (m/z):** 660 ([M-PF₆]); **Anàlisi Elemental (C₃₀H₃₃N₇ORuP₂F₁₂):** calculat: N, 10.91; C, 40.10; H, 3.70. Experimental: N, 10.63 i 10.60; C, 40.28 i 40.30; H, 3.85 i 3.87; **UV-Vis (CH₃CN):** λ_{màx}, nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 259 (30892), 289 (34846), 390 (4740); **E_{1/2}(III/II) (CH₃CN)** = 1.65 V vs SSCE.

III.5.3.2. [RuCl(CNC)(bpy)](PF₆)·H₂O, 3(PF₆)·H₂O

0.10 g (0.111 mmol) de **2(PF₆)₂** es dissolen en 10 mL de diclorometà i es porta la solució a reflux a atmosfera oberta. S'hi va addicionant una solució de Me₃NO en metanol fins que no s'observa la banda corresponent al CO per IR (aprox. 10 eq. N-òxid, afegit en petites porcions). A continuació s'evapora el dissolvent a sequedat, es redissol el residu obtingut en diclorometà i s'hi addiciona èter fins a precipitació d'un sòlid vermell-taronja. El sòlid es recull en una placa filtrant i es renta amb aigua abundant, per eliminar les sals, i èter. S'asseca al buit. Rendiment: 85 mg (99.9 %). **Fórmula molecular:** C₂₉H₃₃N₇RuClPF₆; **Pm:** 725.65 g/mol; **IR v(cm⁻¹):** 3169 w, 3113 w, 3077 w, 2956 w, 2931 w, 2870 w, 1615 w, 1484 m, 1260 w, 833 s, 555 m. **¹H-RMN (500 MHz, acetona-d₆) δ (ppm):** 10.44 (d, ³J₂₉₋₂₈ = 5.6 Hz, H29); 8.79 (d, ³J₂₆₋₂₇ = 8.25 Hz, H26); 8.58 (d, ³J₂₃₋₂₂ = 8.0 Hz, H23); 8.30 (d, ³J₃₋₂ = ³J₉₋₁₀ = 1.9 Hz, H3, H9); 8.23 (pt, ³J₂₇₋₂₆ = 8.25 Hz, ³J₂₇₋₂₈ = 7.30 Hz, H27); 8.17 (t, ³J₆₋₅ = ³J₆₋₇ = 8.15 Hz, H6); 7.98 (d, ³J₅₋₆ = ³J₇₋₆ = 8.15

Hz, H5, H7); 7.89 (pt, $^3J_{28-29} = 5.6$ Hz, $^3J_{28-27} = 7.35$ Hz, H28); 7.83 (pt, $^3J_{22-23} = 8.0$ Hz, $^3J_{22-21} = 7.0$ Hz, H22); 7.63 (d, $^3J_{20-21} = 5.7$ Hz, H20); 7.40 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 1.95$ Hz, H2, H10); 7.09 (pt, $^3J_{21-22} = 7.0$ Hz, $^3J_{21-20} = 5.7$ Hz, H21); 3.38-3.47 (m, H12, H16); 1.11-1.44 (m, H13, H17); 0.83-0.89 (m, H14, H18); 0.70 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.3$ Hz, H15, H19); **$^{13}\text{C-RMN (125 MHz, acetona-d}_6\text{)}$** δ (ppm): 195.9 (C1, C11); 156.6 (C24); 156.1- (C25); 155.3 (C4, C8); 152.7 (C29); 152.4 (C20); 138.5 (C6); 134.7 (C27); 134.4 (C22); 125.9 (C21, C28); 123.5 (C26); 123.2 (C2, C10); 123.1 (C23); 117.5 (C3, C9); 105.8 (C5, C7); 50.1 (C12, C16); 34.3 (C13, C17); 19.8 (C14, C18); 13.4 (C15, C19); **ESI-MS (m/z)**: 616 ([M-PF₆]); **Anàlisi Elemental (C₂₉H₃₃N₇RuPF₆·H₂O)**: calculat: N, 12.58; C, 44.71; H, 4.53. Experimental: N, 12.22 i 12.24; C, 44.77 i 44.80; H, 4.59 i 4.38; **UV-Vis (CH₂Cl₂)**: $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 294 (40894), 365 (8107), 469 (6451), 491 (6755); **$E_{1/2}(\text{III/II}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.75$ V vs SSCE.**

III.5.3.3. [Ru(CNC)(bpy)(CH₃CN)](PF₆)₂·H₂O, 4(PF₆)₂·H₂O

25 mg (0.03 mmol) de **2(PF₆)₂** es dissolen en 5 mL d'acetonitril i acetona (4 : 1) i es porta la solució a reflux a atmosfera oberta. S'hi va addicionant una solució de Me₃NO en metanol fins que no s'observa la banda corresponent al CO per IR (aprox. 10 eq. N-òxid, afegit en petites porcions). A continuació s'evapora el dissolvent a sequedat, es redissol el residu obtingut en metanol i s'hi addiciona èter fins a precipitació d'un sòlid taronja. Aquest sòlid es recull en una placa filtrant i es renta amb aigua abundant, per eliminar les sals, i èter. S'asseca al buit. Rendiment: 22.7 mg (89 %). **Fórmula molecular**: C₃₁H₃₆N₈RuP₂F₁₂; **Pm**: 911.67 g/mol; **IR v(cm⁻¹)**: 3165 w, 2961 w, 2937 w, 2874 w, 1621 w, 1488 m, 1261 w, 829 s, 555 m. **$^1\text{H-RMN (500 MHz, acetona-d}_6\text{)}$** δ (ppm): 9.96 (d, $^3J_{29-28} = 5.45$ Hz, H29); 8.90 (d, $^3J_{26-27} = 8.25$ Hz, H26); 8.70 (d, $^3J_{23-22} = 7.90$ Hz, H23); 8.43-8.44 (d, $^3J_{3-2} = ^3J_{9-10} = 1.9$ Hz, H3, H9, H6); 8.38 (pt, $^3J_{27-26} = 8.25$ Hz, $^3J_{27-28} = 6.75$ Hz, H27); 8.19 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.25$ Hz, H5, H7); 8.00 (pt, $^3J_{22-23} = 7.9$ Hz, $^3J_{22-21} = 8.4$ Hz, H22); 7.97 (pt, $^3J_{28-29} = 5.45$ Hz, $^3J_{28-27} = 6.75$ Hz, H28); 7.59 (d, $^3J_{20-21} = 5.1$ Hz, H20); 7.55 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 1.90$ Hz, H2, H10); 7.24 (pt, $^3J_{21-22} = 8.4$ Hz, $^3J_{21-20} = 5.1$ Hz, H21); 3.47-3.58 (m, H12, H16); 2.30 (s, CH₃CN) 1.14-1.45 (m, H13, H17); 0.86-0.90 (m, H14, H18); 0.70 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.3$ Hz, H15, H19); **$^{13}\text{C-RMN (125 MHz, acetona-d}_6\text{)}$** δ (ppm): 191.2 (C1, C11); 157.1 (C24); 156.6 (C25); 155.4 (C4, C8); 153.1 (C29); 151.9 (C20); 141.4 (C6); 136.7 (C27, C22); 126.6 (C28); 126.4 (C21); 124.1 (C26); 123.8 (C2, C10); 123.2 (C23); 118.7 (C3, C9); 106.7 (C5, C7); 49.9 (C12, C16); 34.2 (C13, C17); 19.7 (C14, C18); 12.9 (C15, C19); 3.22 (Me, CH₃CN); **ESI-MS (m/z)**: 767 ([M-PF₆]); **Anàlisi Elemental (C₃₁H₃₆N₈RuP₂F₁₂·H₂O)**: calculat: N, 12.05; C, 40.05; H, 4.12. Experimental: N, 11.70 i 11.74; C, 40.19 i 40.18; H, 4.45 i 4.44; **UV-Vis (CH₂Cl₂)**: $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 287 (36407), 334 (7087), 378 (4807), 443 (5180); **$E_{1/2}(\text{III/II}) (\text{CH}_3\text{CN}) = 1.14$ V vs SSCE.**

III.5.3.4. [Ru(CNC)(bpy)(H₂O)](PF₆)₂·C₃H₆O, 5(PF₆)₂·C₃H₆O

S'addicionen 11 mg (0.065 mmol) de AgNO₃ a una solució de 50 mg (0.066 mmol) de **3(PF₆)** en 15 mL d'una mescla acetona : aigua (3 : 1). La solució resultant es porta a reflux a atmosfera

oberta durant 3 hores. Es deixa refredar en un bany de gel, perquè precipiti quantitativament el AgCl format durant la reacció, i es filtra a través d'una placa porosa amb celita. S'afegeix una solució saturada de NH_4PF_6 al baló i s'evapora molt lentament el dissolvent fins a precipitació d'un sòlid vermell-taronja. El sòlid es recull en una placa filtrant i es renta amb aigua i èter. S'asseca al buit. Rendiment: 41.5 mg (71 %). **Fórmula molecular:** $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{RuP}_2\text{F}_{12}\text{O}$; **Pm:** 888.63 g/mol; **IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:** 3529 w, 3177 w, 3144 w, 2960 w, 2933 w, 2874 w, 1619 w, 1487 m, 1260 w, 826 s, 555 m. **^1H -RMN (500 MHz, acetona- d_6) δ (ppm):** 9.79 (d, $^3J_{29-28} = 5.35$ Hz, H29); 8.89 (d, $^3J_{26-27} = 8.15$ Hz, H26); 8.62 (d, $^3J_{23-22} = 8.1$ Hz, H23); 8.40 (d, $^3J_{3-2} = ^3J_{9-10} = 2.15$ Hz, H3, H9); 8.34 (pt, $^3J_{27-26} = 8.15$ Hz, $^3J_{27-28} = 7.65$ Hz, H27); 8.30 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 8.25$ Hz, H6); 8.08 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.15$ Hz, H5, H7); 8.02 (pt, $^3J_{28-29} = 5.35$ Hz, $^3J_{28-27} = 8.15$ Hz, H28); 7.87 (pt, $^3J_{22-23} = 8.1$ Hz, $^3J_{22-21} = 7.6$ Hz, H22); 7.53 (d, $^3J_{20-21} = 5.45$ Hz, H20); 7.49 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 2.15$ Hz, H2, H10); 7.10 (pt, $^3J_{21-22} = 7.6$ Hz, $^3J_{21-20} = 5.45$ Hz, H21); 3.50-3.55 (m, H12, H16); 0.98-1.36 (m, H13, H17); 0.75-0.84 (m, H14, H18); 0.64 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.15$ Hz, H15, H19); **^{13}C -RMN (125 MHz, acetona- d_6) δ (ppm):** 192.1 (C1, C11); 157.4 (C24); 156.3 (C25); 155.5 (C4, C8); 152.7 (C20); 150.2 (C29); 140.0 (C6); 135.8 (C27); 135.1 (C22); 126.4 (C28); 125.9 (C21); 124.3 (C26); 123.9 (C2, C10); 123.3 (C23); 118.4 (C3, C9); 106.8 (C5, C7); 49.7 (C12, C16); 34.2 (C13, C17); 19.7 (C14, C18); 12.8 (C15, C19); **ESI-MS (m/z):** 744 ([M-PF₆]), 726 ([M-PF₆-H₂O]); **Anàlisi Elemental** ($\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{RuP}_2\text{F}_{12}\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): calculat: N, 10.36; C, 40.60; H, 4.37. Experimental: N, 10.67 i 10.74; C, 40.64 i 40.84; H, 4.64 i 4.77; **UV-Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 282 (sh, 41799), 289 (45834), 349 (8034), 458 (6886); **$E_{1/2}(\text{III/II})$ (tampó fosfat pH 7.0) = 0.45, $E_{1/2}(\text{IV/III}) = 0.50$ V vs SSCE.**

III.5.3.5. *trans*-1,3-difenilpropè

A una mescla desgasada de bromur de cinnamil (0.500 g, 2.461 mmol), àcid fenilborònic (0.619 g, 4.922 mmol), carbonat potàssic anhidre (30.92 g, 22.15 mmol) i $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.114 g, 0.0994 mmol Pd) com a catalitzador, s'hi addicionen 35 mL de toluè anhidre sota N_2 . La mescla es reflueix durant 24 hores. Es deixa refredar a temperatura ambient, es filtren les sals formades i s'evapora el dissolvent a sequedat. El cru de reacció es purifica per cromatografia a pressió a través de gel de sílice. El producte s'obté com una mescla dels regioisòmers *trans*-1,3-difenilpropè i 3,3-difenil-1-propè en una relació 97:3 (avaluada per GC). Ambdós han estat identificats per GC-MS donant la massa correcta i per RMN. *trans*-1,3-difenilpropè: **^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 3.52 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 6.32-6.50 (m, 2H), 7.15-7.37 (m, 10H). 3,3-difenil-1-propè:⁵³ **^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 4.70 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.98 (b d, J = -17.0 Hz, 1H), 5.20 (b d, J = 9.2 Hz, 1H), 6.30 (b abs, 1H), 7.20-7.30 (m, 10H).

⁵³ Araki, S.; Shimizu, T.; Johar, P. S.; Jin, S.-J.; Butsugan Y. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2538.

III.5.3.6. Òxid del *trans*-1,3-difenilpropè

Ha estat preparat seguint un mètode descrit a la literatura:⁵⁴ una solució aquosa de NaHCO₃ 0.2 M (17 mL) i H₂O₂ al 30 % (1.2 mL) s'addiciona lentament, durant un període de 16 hores (fent ús d'una *syringe pump*), sobre una mescla de *trans*-1,3-difenilpropè (0.194 g, 0.001 mmol), MnSO₄ (1.69 g, 0.01 mmol) i DMF (23 mL). Un cop completada la reacció, s'hi addicionen 10 mL de solució aquosa saturada de NaCl i es realitzen extraccions amb pentà (5 x 30 mL). La fase orgànica es renta amb solució aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL), s'asseca sobre Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el pentà fins a sequedat. El producte es purifica per microdestil·lació i s'identifica per GC-MS i RMN: ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.01 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 3.19 (dt, J = 5.4 Hz, J' = 2.0 Hz, 2H), 3.70 (d, J' = 2.0 Hz, 1H), 7.20-7.30 (m, 10H).

III.5.3.7. Activitat catalítica homogènia

A) Procediment general per a les electrocatàlisis. Sobre una solució 1.0 mM de **5(PF₆)₂** en aigua a pH = 7, s'addicionen diferents quantitats d'alcohol benzílic o tioanisole. Després de cada addició s'enregistra la VC corresponent, a 20 mV/s, per observar la variació en la intensitat de pic anòdic de l'ona de l'aquocomplex.

B) Procediment general per a les reaccions de transferència d'hidrogen sota catàlisi per **3(PF₆).** **Acetofenona:** a una mescla desgasada de **3(PF₆)** (1 mg, 0.0013 mmol), *tert*-butòxid potàssic (0.065 mmol o 6.5 mmol) i bifenil (23 mg, 0.15 mmol) com a referència interna, s'afegeixen 10 mL de 2-propanol sota N₂. La mescla es porta a 80 °C i llavors s'hi addicionen 15 µL (0.128 mmol) d'acetofenona. El seguiment de la reacció es realitza per GC a diferents temps.

C) Procediment general per a les reaccions d'epoxidació d'olefines sota catàlisi per **5(PF₆)₂.** ***trans*-estilbè:** a una mescla desgasada de **5(PF₆)₂** (1.1 mg, 0.00125 mmol), *trans*-estilbè (23.47 mg, 0.125 mmol), diacetat de iodobenzè (83 mg, 0.250 mmol) com a cooxidant, i bifenil (3.86 mg, 0.025 mmol) com a referència interna, s'hi afegeixen 2.5 mL de diclorometà anhidre. La mescla s'agita a temperatura ambient, tapada de la llum, i es fa el seguiment per GC durant 24 hores.

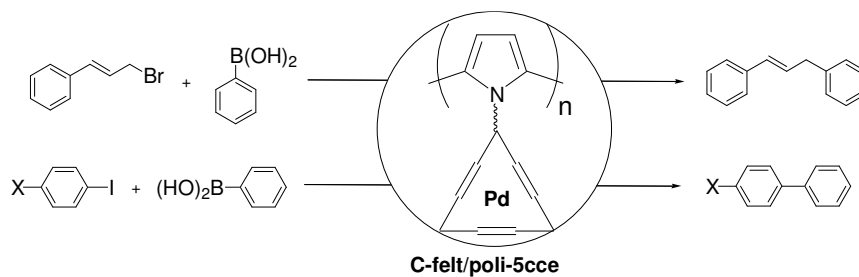
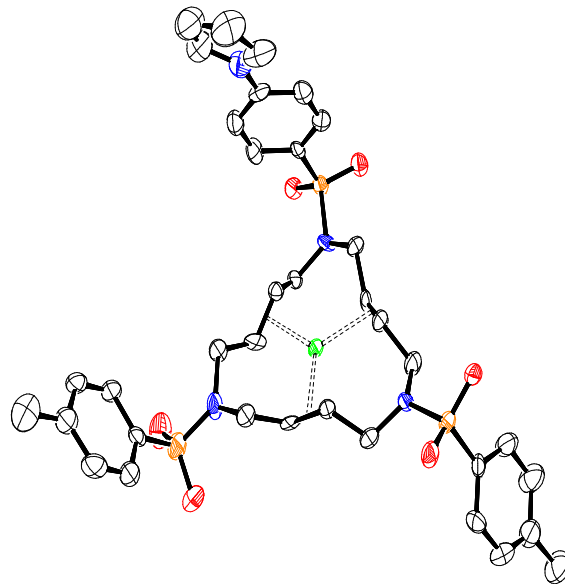
III.5.4. Cristal·lització dels complexos

Cristalls taronges adequats per realitzar una difracció de raigs X de monocristall han estat obtinguts per als complexos [RuCl(CNC)(bpy)](PF₆)·Et₂O, **3(PF₆)·Et₂O**, i [Ru(CNC)(bpy)(H₂O)](ClO₄)₂, **5(ClO₄)₂**, mitjançant difusió lenta d'èter dins una solució saturada

⁵⁴ (a) Lane, B. S.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2933. (b) Lane, B. S.; Vogt, M.; DeRose, V. J.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946.

del complex en diclorometà, i a partir de l'evaporació lenta d'una solució del complex hexafluorofosfat, $5(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, en HClO_4 1 M (amb el corresponent intercanvi de contraanions), respectivament.

CAPÍTOL IV



*Síntesi, Estructura i Propietats Redox de Nous Complexos
Macrocíclics Triazatriolefínics de Pal·ladi(0) i els seus
Elèctrodes Modificats de Polipirrol. Aplicació com a
Catalitzadors Heterogenis en Reaccions d'Acoblament Creuat
de Suzuki*

TAULA DE CONTINGUTS

IV.1. Introducció	139
IV.1.1. Modificació d'elèctrodes per tècniques no electroquímiques.....	140
IV.1.2. Modificació d'elèctrodes per tècniques electroquímiques.....	140
IV.1.3. Electropolimerització d'espècies contenint com a grup polimeritzable el pirrol	141
IV.1.3.1. Generalitats	141
IV.1.3.2. Mètodes d'obtenció de polipirrols funcionalitzats	143
IV.1.3.3. Aplicacions dels elèctrodes modificats de polipirrol	146
IV.1.4. Polímers polipirròlics aplicats a reaccions catalitzades per pal·ladi.....	148
IV.2. Objectius.....	149
IV.3. Resultats i discussió	150
IV.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics contenint unitats de pirrol, 4 , i dels seus complexos de Pd(0), 5	150
IV.3.1.1. Obtenció del lligand macrocíclic 4bbe	150
IV.3.1.2. Obtenció dels macrocicles ferrocenílics 4cce i 4cee	154
IV.3.1.3. Obtenció del lligand macrocíclic 4cch	157
IV.3.1.4. Obtenció dels complexos de pal·ladi(0), 5	162
IV.3.2. Elucidació estructural del complex de Pd(0), 5bbe	163
IV.3.2.1. Estudis de Ressonància Magnètica Nuclear.....	164
IV.3.2.2. Estructura cristal·lina	168
IV.3.3. Propietats redox i heterogeneïtzació.....	172
IV.3.3.1. Discussió del procés de polimerització	175
IV.3.3.2. Adaptació de l'elèctrode suport a les necessitats de les catàlisis a realitzar.....	177
IV.3.4. Activitat catalítica heterogènia.....	177
IV.3.4.1. Avaluació del leaching de pal·ladi	183
IV.3.5. Millora del procés d'electropolimerització dels complexos 5	184
IV.3.5.1. Electrodeposició a potencial controlat.....	185
IV.3.5.2. Estudi electroquímic i heterogeneïtzació del complex 5cch	187
IV.3.5.3. Generació de materials copolimèrics	188
IV.3.6. Elèctrodes modificats de tipus copolimèric en catàlisi	193
IV.4. Conclusions	195
IV.5. Secció experimental	196
IV.5.1. Instrumentació i mesures	196
IV.5.2. Materials	197
IV.5.3. Preparació de lligands i complexos.....	197
IV.5.3.1. Preparació de la (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, 1e	198
IV.5.3.2. Preparació de N-(tert-butiloxicarbonil)(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, 13e	198
IV.5.3.3. Preparació de N-[(E)-4-bromo-2-butenil]-N-(t-butiloxicarbonil)arilsulfonamides, 12	199

IV.5.3.4. Preparació de (E,E)-1,11-bis(t-butiloxicarbonil)-1,6,11-tris(arilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diens, 15	201
IV.5.3.5. Preparació de (E,E)-1,6,11-tris(arilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diens, 11 ..	202
IV.5.3.6. Preparació dels lligands macrocíclics, 4	205
IV.5.3.7. Preparació dels complexos de Pd(0), 5	210
IV.5.4. Preparació dels elèctrodes modificats emprats en catàlisi	212
IV.5.5. Activitat catalítica heterogènia de 5cce en reaccions de Suzuki	212
IV.5.5.1. Preparació de 1,3-difenilpropè, 22a . Procediment general pels acoblaments de Suzuki entre l'àcid benzenborònic i diferents halurs orgànics.	212
IV.5.5.2. Preparació del bifenil 18a (X = H)	213
IV.5.5.3. Preparació del 4-nitrobifenil 18b (X = NO ₂).....	213

IV. Síntesi, Estructura i Propietats Redox de Nous Complexos Macrocíclics Triazatriolefínics de Pal·ladi(0) i els seus Elèctrodes Modificats de Polipirrol. Aplicació com a Catalitzadors Heterogenis en Reaccions d'Acoblament Creuat de Suzuki.

IV.1. Introducció

En el capítol I s'ha fet una breu introducció general sobre les tendències actuals en catàlisi, posant un èmfasi especial en les diferents estratègies dissenyades per aconseguir la recuperació dels catalitzadors homogenis. Concretament, una de les estratègies que més èxit ha tingut es basa en l'heterogeneïtzació d'aquests catalitzadors fent ús de materials polimèrics.

Un cas específic i una mica especial d'heterogeneïtzació de catalitzadors en què s'empra un polímer com a suport són les reaccions d'electropolimerització, en què la immobilització del catalitzador té lloc mitjançant tècniques electroquímiques i condueix a l'obtenció dels anomenats *elèctrodes modificats*, en els quals l'espècie catalítica es troba confinada a la superfície d'un elèctrode. El concepte d'alterar l'estructura química en la superfície d'un elèctrode amb la finalitat de controlar una reacció química va néixer a principis dels anys setanta amb els treballs de Lane i Hubbard,¹ i la perspectiva de poder dissenyar un elèctrode adequat per a una reacció química concreta ha fet créixer considerablement des de llavors els treballs en aquest camp.²

La immobilització d'espècies catalítiques sobre la superfície d'un elèctrode presenta certs inconvenients, com són la dificultat, en alguns casos, d'accedir a estats d'oxidació elevats del catalitzador, la pèrdua d'activitat catalítica a conseqüència del desancorament del catalitzador de la cadena polimèrica, o bé problemes de passivació de l'elèctrode. Tanmateix, la investigació en aquest camp s'ha incrementat notablement en els darrers anys, ja que els seus avantatges són molt més nombrosos: possibilitat de dissenyar els materials prèviament amb la finalitat d'obtenir-los amb una activitat i una selectivitat òptimes en base a estudis en fase homogènia; facilitat de recuperació del catalitzador del medi de reacció; en reaccions redox o de transferència electrònica és molt útil poder disposar de suports conductors; i finalment, es

¹ Lane, R. F.; Hubbard, A. T. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1401.

² (a) Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 134. (b) Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 379A. (c) Deronzier, A.; Moutet, J. C. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 249.

poden immobilitzar quantitats petites de catalitzador, altament concentrat en la superfície de l'elèctrode.³

Existeixen diferents grups funcionals susceptibles de ser polimeritzats electroquímicament, així com diferents tècniques de modificació dels elèctrodes. A continuació s'esmenten els mètodes més comunament emprats per a la preparació d'aquests films.

IV.1.1. Modificació d'elèctrodes per tècniques no electroquímiques

Un dels primers sistemes emprats en l'intent d'heterogeneïtzació de catalitzadors és la deposició de polímers preformats químicament. Aquest mètode es basa en el recobriment inicial de la superfície de l'elèctrode amb alguna substància polimèrica, procés realitzat per exemple amb tècniques de rotació de l'elèctrode, o per extensió amb una làmina de vidre del polímer en qüestió.⁴ La incorporació de l'agent catalític es pot efectuar simultàniament a la preparació del film (elèctrodes modificats pel procés sol-gel,^{4b,5} o de pasta de carboni⁶), o es pot ancorar posteriorment, generalment per mètodes d'intercanvi iònic (films de poliestirè *p*-clorosulfonat parcialment hidrolitzat,⁷ o de Nafion^{®8}).

Els films generats amb aquest mètode resulten, en general, poc eficients en processos catalítics, bàsicament a causa del despreniment del film polimèric.⁹ Per aquesta raó s'han desenvolupat altres mètodes per a la modificació d'elèctrodes, basats en l'electropolimerització.

IV.1.2. Modificació d'elèctrodes per tècniques electroquímiques

L'electrodeposició de polímers es pot dur a terme per dos mètodes electroquímics generals: per escombrats repetitius de voltamperometria cíclica en el si d'una solució del monòmer a polimeritzar, o per fixació del potencial a un valor constant adequat perquè tingui lloc l'oxidació o la reducció de l'espècie corresponent, generant el polímer. En general, el sistema de ciclació del potencial és el més efectiu. Les propietats electroquímiques de l'espècie en solució se solen

³ (a) De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1461. (b) De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 285. (c) Cauquis, G.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Galland, B.; Limonin, D.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352, 181. (d) Higgins, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 247. (e) Deronzier, A.; Eloy, D.; Jardon, P.; Martre, A.; Moutet, J. C. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 453, 179. (f) Moutet, J.-C.; Popescu, A.; Saint-Aman, E.; Tomaszewski, L. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2257. (g) Moss, J. A.; Leasure, R. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1052. (h) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A.; Deronzier, A. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 1047. (i) Navarro, M.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 150.

⁴ (a) Dvorak, O.; DeArmond, K. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2646. (b) Sykora, M.; Maxwell, K. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3596.

⁵ Sertchook, H.; Avnir, D.; Blum, J.; Joó, F.; Kathó, A.; Schuman, H.; Weimann, R.; Wernik, S. *J. Mol. Catal.* **1996**, 108, 153.

⁶ Lima, E. C.; Fenga, P. G.; Romero, J. R.; De Giovanni, W. F. *Polyhedron*, **1998**, 17, 313.

⁷ Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2023.

⁸ Ramarag, R.; Kira, A.; Kaneko, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 348, 367.

⁹ (a) Kaneko, M.; Wörhle, D. *Advances in Polymer Sciences*, V. 84, Springer Verlag, Berlin, **1988**, p. 141. (b) Murray, R. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, 14, 145.

mantenir un cop s'ha dut a terme la polimerització, però hi ha casos en què no és així, ja que quan un grup funcional experimenta un procés redox dins el polímer, la variació en el nombre d'electrons s'ha de compensar amb una entrada o sortida d'ions en el si del film, produint variacions en les cinètiques.¹⁰

Els films obtinguts electroquímicament presenten una estabilitat química i electroquímica superior a la dels elèctrodes obtinguts per adsorció,^{2c,11} contenint, a més, un elevat nombre de centres actius. Per altra banda, l'electropolimerització permet una major diversitat i complexitat en les estructures dels monòmers a immobilitzar, permet la modificació d'elèctrodes amb polímers insolubles i un recobriment uniforme sobre superfícies irregulars. A més, és possible un control electroquímic simple del gruix del film generat.

El precedent de tots aquests estudis es remunta a l'any 1979, quan es va publicar per primera vegada la capacitat del grup pirrol per generar un film polimèric de polipirrol sobre un elèctrode de platí, en acetonitril contenint un electròlit suport, sota un procés d'electrooxidació.¹²

Existeixen dues rutes principals per a l'obtenció d'elèctrodes modificats mitjançant electropolimerització. La primera d'elles consisteix en l'ancorament del grup polimeritzable a la superfície de l'elèctrode en una primera etapa, per incorporar posteriorment el grup funcional al polímer prèviament format. El segon mètode es basa en l'electropolimerització directa dels monòmers ja funcionalitzats, essent aquest últim el més emprat.

IV.1.3. Electropolimerització d'espècies contenint com a grup polimeritzable el pirrol

IV.1.3.1. Generalitats

Dels diferents grups funcionals o funcions químiques susceptibles de patir polimerització electroquímica (pirrol, tiofè, acetilè, anilina, vinil...), el grup pirrol s'ha mostrat excepcionalment convenient per al recobriment de superfícies d'elèctrodes amb films polimèrics i centres actius redox. Els films polipirròlics generats es caracteritzen per presentar una elevada estabilitat química i electroquímica. Aquest factor és important en catàlisi, ja que permet minimitzar els processos potencials de *leaching* del catalitzador des del suport fins a la solució. A més, la varietat estructural que poden presentar els monòmers a ancorar és molt elevada.

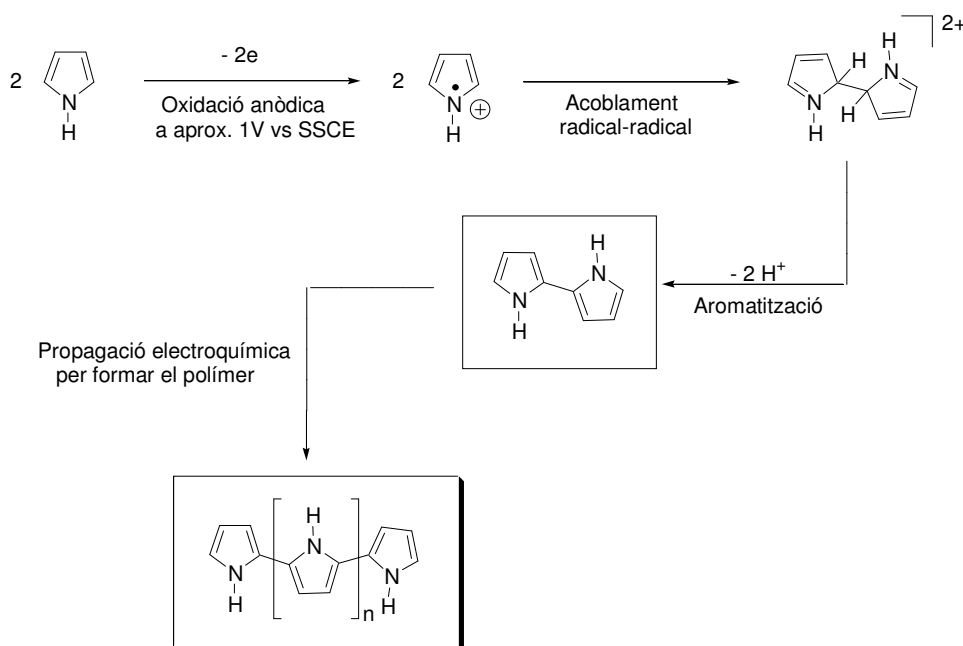
El pirrol polimeritza electroquímicament per oxidació anòdica a un potencial moderat ($E_{1/2} = 1-1.3$ V vs SSCE).¹³ El procés, que es troba representat a l'**Esquema IV-1**, té lloc per un

¹⁰ Higgins, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 247.

¹¹ (a) Curran, D.; Grimshaw, J.; Perera, S. D. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 391. (b) Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339.

¹² (a) Díaz, A. F.; Kanazawa, K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635. (b) Kanazawa, K. K.; Díaz, A. F.; Geiss, R. H.; Gill, W. D.; Kwak, J. F.; Logan, J. A.; Robolt, J. F.; Street, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 854.

acoblament entre radicals catiónics, amb pèrdua de dos electrons i dos protons per part de cada monòmer.^{9,14} El film polipirròlic resultant conté unitats monomèriques de pirrol unides per les posicions 2 i 5.



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

El polipirrol es pot ciclar electroquímicament entre la seva forma conductora i aïllant a potencials compatibles amb electròlits aquosos. És important que el grup funcional a ancorar sigui estable al potencial d'oxidació necessari per formar el polímer.

La forma oxidada del polipirrol s'obté en un estat d'elevada conductivitat, presentant aproximadament una càrrega positiva per cada tres anells de pirrol de la cadena. Aquestes càrregues són compensades per contraions de l'electròlit suport que es troba en solució.^{14,15} La forma aïllant és neutra i s'assoleix a potencials inferiors a $0.2 V$ vs SSCE. Tot i això, si el potencial redox del grup funcional enllaçat al pirrol es troba en la zona de no-conductivitat del polipirrol, moltes vegades es pot continuar observant la transició gràcies a un mecanisme de "salt" dels electrons, des de la superfície de l'electrode i a través de la matriu polimèrica. Existeix, doncs, suficient conductivitat iònica residual per continuar l'electrodeposició dels monòmers de pirrol sobre el material prèviament oxidat irreversiblement, en escombrats successius.

¹³ Salmon, M.; Díaz, A. F.; Logan, A. J.; Krounbi, M.; Bargon, J. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *83*, 265.

¹⁴ Chandler, G. K.; Pletcher, D. *Electrochemistry* **1985**, *10*, 117.

¹⁵ Kanazawa, K. K.; Díaz, A. F.; Gill, W. D.; Grant, P.; Street, G. B.; Gardini, G. P.; Kwak, J. F. *Synth. Met.* **1979**, *1*, 329.

El grup pirrol normalment es troba funcionalitzat sobre l'àtom de nitrogen. També és possible la funcionalització en la posició 3 (es generen polímers amb conductivitat més elevada), però el seu ús es troba limitat per la dificultat sintètica d'obtenció dels monòmers. Així, la descripció dels films polipirròlics en aquest apartat es limitarà a la *N*-funcionalització del pirrol en els monòmers.

IV.1.3.2. Mètodes d'obtenció de polipirrols funcionalitzats

De manera equivalent als altres polímers descrits, existeixen dues formes principals d'obtenció de polipirrols funcionalitzats per polimerització electroquímica: la polimerització d'un monòmer prèviament funcionalitzat i la incorporació d'espècies actives a films polipirròlics.

IV.1.3.2.1. Polimerització d'un monòmer prèviament funcionalitzat

Des dels primers treballs reportats sobre el recobriment d'elèctrodes amb films polipirròlics contenint espècies actives redox, s'ha recopilat una gran quantitat d'informació referent a la polimerització de pirrols *N*-substituïts amb grups amb potencial activitat catalítica. Aquests grups inclouen complexos polipiridílics amb metalls de transició tals com Ru(II), Fe(II), Re(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), complexos porfirínics de cobalt, níquel i manganès, i altres grups orgànics com el nitrobenzè, l'antraquinona, el ferrocè o la fenotiazina. La construcció de films polipirròlics a partir de monòmers funcionalitzats també inclou la generació de microestructures complexes com poden ser copolímers o polímers amb múltiples capes contenint diferents centres actius redox.¹⁶

La generació dels films en el cas de complexos de metalls de transició per aquesta ruta inclou tres etapes: *N*-substitució del pirrol amb el lligand adequat, complexació del lligand amb el metall desitjat i electropolimerització del complex resultant. S'han immobilitzat una gran varietat de complexos amb aquest mètode, entre els quals cal destacar complexos polipiridílics de ruteni^{3a,3b,3h,17} o porfirines metàl·liques,^{3c,18} entre altres. De tots aquests estudis s'han extret unes conclusions generals pel que fa a l'eficiència de l'electropolimerització i a l'estabilitat del polímer en la superfície de l'elèctrode:

- La capacitat de generar polímers i l'estabilitat d'aquests a ciclacions de potencial un cop preparats augmenta en augmentar el nombre de grups pirrol per centre metàl·lic.^{3c,3d,3h,19}

¹⁶ Downard, A. J.; SurrIDGE, N. A.; Meyer, T. J.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *246*, 321.

¹⁷ Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *193*, 193.

¹⁸ (a) Armengaud, C.; Moisy, P.; Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *277*, 197. (b) Bedioui, F.; Voisin, M.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 257.

¹⁹ (a) Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 30. (b) Laguitton-Pasquier, H.; Martre, A.; Deronzier, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4801.

Com a exemple, s'ha demostrat que l'eficiència per a generar films dels complexos polipiridílics de Ru del tipus $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-n}(\text{L}_1)_n]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina) (**Figura IV-1**) augmenta en augmentar el nombre de grups pirrol (n). Per al complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_1)]^{2+}$ l'acumulació de film queda limitada a un recobriment de 10^{-9} mol cm^{-2} , mentre que en el cas de $[\text{Ru}(\text{L}_1)_3]^{2+}$ es poden assolir fàcilment 10^{-7} mol cm^{-2} del complex de ruteni(II).¹⁷

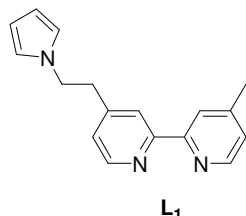
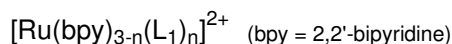


Figura IV-1. Complexos amb lligands polipiridílics funcionalitzats amb grups pirrol.

Es coneixen pocs casos en què s'hagi aconseguit preparar un film polipirròlic mínimament estable amb monòmers amb un sol grup pirrol. Aquesta característica s'associa al fet que, en espècies amb dos o més grups pirrol, els fenòmens d'entrecreament (en anglès *cross-linking*) són molt més importants, generant polímers més insolubles, i per tant, més estables i robusts.

- L'eficiència de l'electropolimerització depèn fortament de la flexibilitat de la cadena d'unió entre el grup polimeritzable i el grup funcional amb propietats catalítiques, sobretot en el cas d'ancorar espècies voluminoses (com per exemple macrocicles) al film. Aquesta característica es pot observar en el cas de porfirines metàl·liques contenint unitats de pirrol en l'anell macrocíclic (**Figura IV-2**). En comparar l'electropolimerització de **a**-Co²⁺ respecte a **b**-Co²⁺ en scans repetitius, l'increment en la intensitat dels pics és marcadament més gran i ràpid per a la porfirina que presenta la cadena carbonada flexible entre el macrocicle i el grup polimeritzable (**b**-Co²⁺).¹⁸

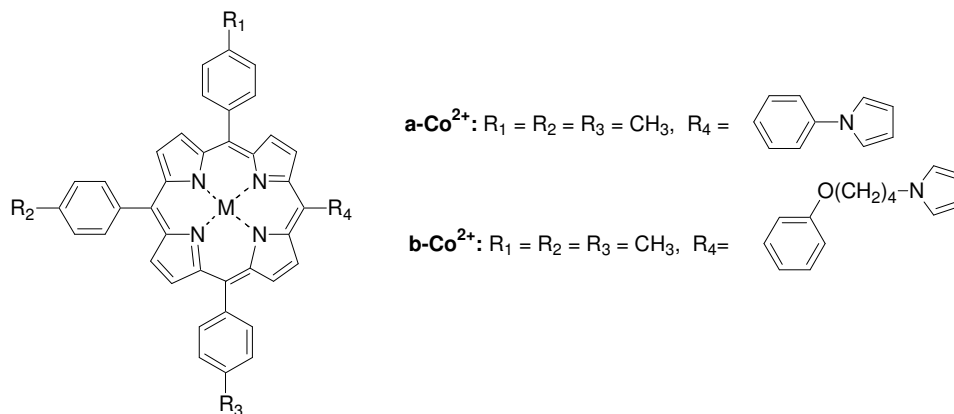


Figura IV-2. Estructura dels complexos porfirínics electropolimeritzats, contenint unitats pirròliques.

Aquesta característica s'associa a impediments estèrics importants entre els monòmers en la cadena polimèrica. Una solució proposada a la literatura consisteix en la copolimerització del monòmer desitjat amb la molècula simple de pirrol,^{18a,20} que afavoreix la minimització dels problemes estèrics dins la matriu polimèrica. Tanmateix, aquesta millora es pot produir en detriment de la quantitat de monòmer pirròlic funcionalitzat introduït, podent-se obtenir com a resultat una dilució de l'espècie catalítica en la superfície del film. Per altra banda, però, amb l'estratègia de copolimerització es pot incrementar la conductivitat elèctrica de la matriu polimèrica.

IV.1.3.2.2. Incorporació d'espècies actives a films polipirròlics

La segona via consisteix en la introducció de les espècies actives en la cadena polimèrica com a contraions durant el procés de polimerització dels monòmers corresponents (medis contenint el catalitzador aniònic com a electròlit suport, o mitjançant intercanvi iònic un cop format el film oxidat). Això és possible gràcies al fet que el polipirrol s'obté en estat oxidat, necessitant contraions per assegurar l'electroneutralitat del film. Amb aquest mètode s'han incorporat a films de polipirrol espècies tals com porfirines metàl·liques,²¹ sals de cobalt,²² etc.

Aquesta estratègia per a la generació de polipirrols funcionalitzats sembla simple i versàtil, però presenta limitacions importants: requereix la utilització de concentracions importants de l'espècie a incorporar al polímer; el grau de funcionalització (la quantitat de molècules atrapades) del film no es pot determinar ni controlar de manera simple; la capacitat d'intercanvi d'ions del polipirrol està limitada a una càrrega negativa per cada tres o quatre unitats de pirrol i desapareix quan el material és reduït, i finalment, els elèctrodes modificats obtinguts per aquesta via resulten ser menys estables que aquells en què el catalitzador es troba enllaçat covalentment a l'esquelet polimèric, a causa sobretot de fenòmens d'intercanvi entre contraions de l'electròlit presents en solució i els anions incorporats.

IV.1.3.2.3. Altres mètodes

Molt menys habituals són els processos següents:

- Funcionalització directa del film polipirròlic resultant de l'electropolimerització del pirrol, aprofitant que el grup NH és químicament reactiu i pot generar enllaços covalents. És un mètode d'ús molt restringit, a causa dels impediments estèrics de l'estructura 3D del polímer. Aquesta funcionalització directa s'ha descrit només per a uns pocs exemples,

²⁰ (a) Najj, A.; Cretin, M.; Persin, M.; Sarrazin, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3947. (b) Chen, J.; Burell, A. K.; Collis, G. E.; Officer, D. L.; Swiegers, G. F.; Too, C. O.; Wallace, G. G. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2715. (c) Eaves, J. G.; Munro, H. S.; Parker, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 644.

²¹ Okabayashi, K.; Ikeda, O.; Tamura, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 684.

²² (a) Ikeda, O.; Okabayashi, K.; Tamura, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1821. (b) Seeliger, W.; Hamnett, A. *Electrochim. Acta* **1992**, *4*, 763.

amb grups com el ferrocè²³ o el ditiocarbamat,²⁴ i es limita a la superfície externa del polímer.

- Electropolimerització d'un monòmer contenint un grup modificable posteriorment (funció químicament reactiva).²⁵

En definitiva, la majoria de treballs realitzats amb films de polipirrol ancorats a elèctrodes involucren espècies enllaçades de manera covalent a l'àtom de nitrogen del grup pirrol. És interessant remarcar que, malgrat que la substitució en posició *N*- del grup pirrol implica una disminució de la velocitat de polimerització, així com de la conductivitat del polímer, la conductivitat residual a la cadena és suficient per permetre el creixement de films per electropolimerització oxidativa, independentment de l'electroactivitat del grup redox enllaçat. Aquest tret es posa de manifest en els casos en què el grup funcional presenta un centre actiu que només pot patir un procés de reducció, com seria el cas del grup *viologen*, V^{2+} (esquelet de 3,3'-bipiridina, amb dues cadenes de tipus pirrol-(CH₂)_n- enllaçades als àtoms de nitrogen).²⁶ Aquest grup presenta dues transicions en la zona de potencial on el polipirrol es troba en la seva forma aïllant, i ambdues transicions s'observen clarament en l'elèctrode modificat en ser transferit a solució neta. Aquest comportament diferencia la polimerització de pirrols d'aquelles efectuades amb altres grups, com per exemple vinils, que requereixen activitat electroquímica del grup funcional en la zona de potencial on té lloc la polimerització.

IV.1.3.3. Aplicacions dels elèctrodes modificats de polipirrol

La principal aplicació dels elèctrodes modificats de polipirrol es troba en l'àmbit de la catàlisi i concretament de l'electrocatalàlisi. L'objectiu de l'electrocatalàlisi consisteix en realitzar oxidacions o reduccions selectives de substrats de manera eficient i a un potencial moderat. L'elevada estabilitat química dels films polipirròlics, juntament amb la possibilitat d'immobilitzar catalitzadors homogenis eficients i selectius en la seva estructura, ha significat un gran impuls en aquest camp.

Des d'un punt de vista general, l'electrocatalàlisi amb un catalitzador immobilitzat en un film i sobre la superfície d'un elèctrode presenta avantatges respecte al procés homogeni, que inclouen la més fàcil recuperació dels productes i de l'espècie catalítica, i la utilització de quantitats molt menors de catalitzador, altament concentrat en el polímer. Aquest darrer punt és molt rellevant en el cas de treballar amb sistemes catalítics cars, com ara complexos de metalls de transició. A més, en molts casos, la immobilització sobre un elèctrode implica l'estabilització del catalitzador i permet un increment notable del nombre de cicles catalítics que pot efectuar

²³ Velazquez Rosenthal, M.; Skotheim, T. A.; Warren, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 342.

²⁴ O'Riordan, D. M. T.; Wallace, G. G. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 128.

²⁵ Passos, M. S.; Queiros, M. A.; Le Gall, T.; Ibrahim, S. K.; Pickett, C. J. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *735*, 189.

²⁶ Coche, L.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *224*, 112.

aquest en comparació amb el sistema homogeni corresponent. Per exemple, el complex de Ru(II), $[\text{Ru}(\text{bpea-pyr})(\text{bpy-pyr})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, en què els lligands polipiridílics s'han modificat amb grups pirrol (**Figura IV-3**), s'ha mostrat més robust en l'electrocàlisi d'oxidació de l'alcohol benzílic, essent vint-i sis vegades més actiu que el sistema homogeni corresponent.^{3h, 27}

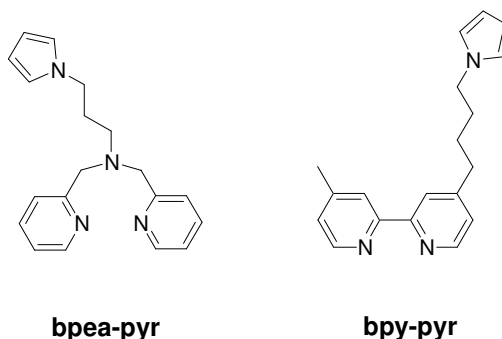


Figura IV-3. Lligands polipiridílics modificats amb grups pirrol.

L'aplicació d'elèctrodes modificats amb films polipirridílics en electrocàlisi ha estat molt àmplia. Tanmateix, escassos exemples de catalitzadors polipirridílics han estat aplicats al camp de la catàlisi química. Cal destacar, a més, que en tots els exemples presents a la literatura en què s'empren polímers generats per electropolimerització com a catalitzadors heterogenis en catàlisi químiques, el polímer es desancora de la superfície de l'elèctrode després del procés de polimerització i s'utilitza com a pols en el medi. En cap cas no s'ha fet servir l'elèctrode com a suport per a l'espècie catalítica durant la catàlisi. En veurem un cas concret en l'apartat següent.

Les aplicacions dels elèctrodes modificats no es limiten però a processos catalítics, sinó que també s'ha demostrat la seva efectivitat en el camp analític dels sensors i biosensors, per exemple per a la detecció de metalls alcalins^{3f,28} o coure²⁹ en solució, en la detecció de glucosa,³⁰ com a transistors microelectroquímics sensibles al pH,³¹ o també com a sistemes "electroalliberadors" (una substància determinada, com per exemple un fàrmac, es desenllaça del film polimèric a intervals definits de temps, mitjançant polsos electroquímics).³²

²⁷ Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150.

²⁸ (a) Youssoufi, H. K.; Hmyene, M.; Garnier, F.; Delabouglise, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1550. (b) Imisides, M. D.; Wallace, G. G. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *246*, 181.

²⁹ Shiu, K. K.; Pang, S. K.; Cheung, H. K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 115.

³⁰ (a) Barlett, P. N.; Whitaker, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *224*, 37. (b) Iwakura, C.; Kajiya, H.; Yaneyama, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1019. (c) Barlett, P. N.; Whitaker, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *224*, 37.

³¹ Shu C. F.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5221.

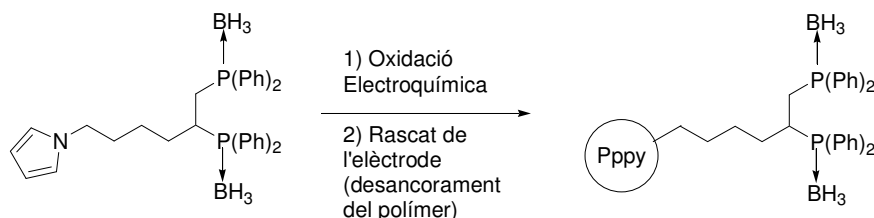
³² Lau, A. N. K.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5271.

IV.1.4. Polímers polipirròlics aplicats a reaccions catalitzades per pal·ladi

Aquest capítol se centra en l'heterogeneïtzació de catalitzadors de pal·ladi mitjançant l'estratègia d'electropolimerització per oxidació anòdica del grup pirrol, amb la finalitat d'aplicar els materials obtinguts com a catalitzadors heterogenis en reaccions clàssicament catalitzades per pal·ladi. Així doncs, és interessant fer un breu repàs de la bibliografia existent en aquest sentit.

Vistos els avantatges que presenta l'estratègia d'immobilització de catalitzadors mitjançant la generació de polímers polipirròlics, resulta sorprenent que hagin estat escassament utilitzats en reaccions catalitzades per pal·ladi. En l'àmbit de l'electrocatalisi, recentment ha aparegut un estudi en què es demostra que la reacció de Heck pot ser conduïda electroquímicament emprant com a catalitzador una matriu polipirròlica contenint partícules de pal·ladi incrustades (Ppy/Pd).³³ El rendiment de la reacció és baix en comparació amb les versions no electroquímiques homogènies. Tanmateix, les condicions suaus de la reacció (temperatura ambient, absència d'additius químics i d'activació dels substrats) en comparació amb aquestes últimes resulta interessant. Per altra banda, també cal considerar que la cinètica de la reacció amb clorobenzens és similar a quan s'empren iodobenzens, aspecte molt rellevant ja que els compostos clorats són difícils d'acoblar mitjançant la reacció de Heck.

Pel que fa a catàlisis químiques, destaquen els treballs de Jugé i col·laboradors,³⁴ com a únics precedents descrits a la literatura en què s'empren polímers polipirròlics en reaccions de formació d'enllaços C-C catalitzades per pal·ladi. Concretament, es descriu l'ancorament de fosfines a films polipirròlics i l'ús d'aquests materials com a precursors per generar catalitzadors de pal·ladi(0) aplicables a aquest tipus de transformació. En una primera etapa, es preparen monòmers pirròlics contenint fosfines en l'estructura i es porta a terme l'obtenció dels films polipirròlics corresponents immobilitzats en la superfície de l'elèctrode per electropolimerització. Llavors, la fosfina suportada es desancora de la superfície de l'elèctrode (**Esquema IV-2**) i la pols obtinguda s'introdueix en el si de la reacció, juntament amb la font de pal·ladi (Pd(OAc)₂). Així doncs, el catalitzador es genera *in situ* en el medi de reacció.



Esquema IV-2. Obtenció de polímers polipirròlics funcionalitzats amb lligands fosfina.

³³ Mangold, K.-M.; Meik, F.; Jüttner, K. *Synth. Met.* **2004**, *144*, 221.

³⁴ (a) Stéphan, O.; Riegel, N.; Jugé, S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 5. (b) Riegel, N.; Darcel, C.; Stéphan, O.; Jugé, S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 219.

L'activitat d'aquest material s'ha assajat en reaccions d'al·lilació de Tsuji-Trost i en reaccions de Heck. En ambdós casos, els rendiments obtinguts són variables (5-85 %) i el catalitzador es recupera del medi de reacció per simple filtració. Cal esmentar, però, que per tal de recuperar l'activitat catalítica del material, és indispensable addicionar de nou acetat de pal·ladi al medi de la nova reacció.

IV.2. Objectius

En els darrers anys, s'han desenvolupat procediments sintètics per a l'obtenció de nous complexos macrocíclics triazatriolefínics de pal·ladi(0) de tipus **5** (**Esquema I-4** i **Esquema I-5**, capítol I). Aquests complexos lliures de fosfines són catalitzadors actius i efectius en reaccions de formació d'enllaços C-C. Concretament, en el capítol II s'ha estudiat amb èxit l'aplicació com a catalitzadors homogenis de complexos de tipus **5** contenint unitats de ferroçè. S'han preparat també versions heterogènies d'aquests sistemes ancorant-los a matrius de poliestirè o a materials híbrids orgànic-inorgànics, cosa que ha permès recuperar el catalitzador per simple filtració i reutilitzar-lo posteriorment.³⁵

Amb aquests precedents, i havent vist que l'estratègia d'electropolimerització del grup pirrol resulta molt convenient per a la immobilització de catalitzadors basats en metalls de transició, ens hem plantejat dissenyar una nova versió heterogènia dels complexos macrocíclics nitrogenats triolefínics **5**, immobilitzant-los sobre elèctrodes.

L'estratègia a seguir consisteix en modificar estructuralment els lligands macrocíclics nitrogenats triolefínics de tipus **4**, introduint grups pirrol en les unitats aríliques a diferent distància de l'anell (**Figura IV-4**). La finalitat és poder heterogeneïtzar els complexos de pal·ladi(0) corresponents per electropolimerització (**Esquema IV-3**), i analitzar la capacitat catalítica heterogènia dels elèctrodes modificats obtinguts en la reacció d'acoblament creuat de Suzuki.

³⁵ (a) Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239. (b) Blanco, B.; Mehdi, A.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Reye, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8789.

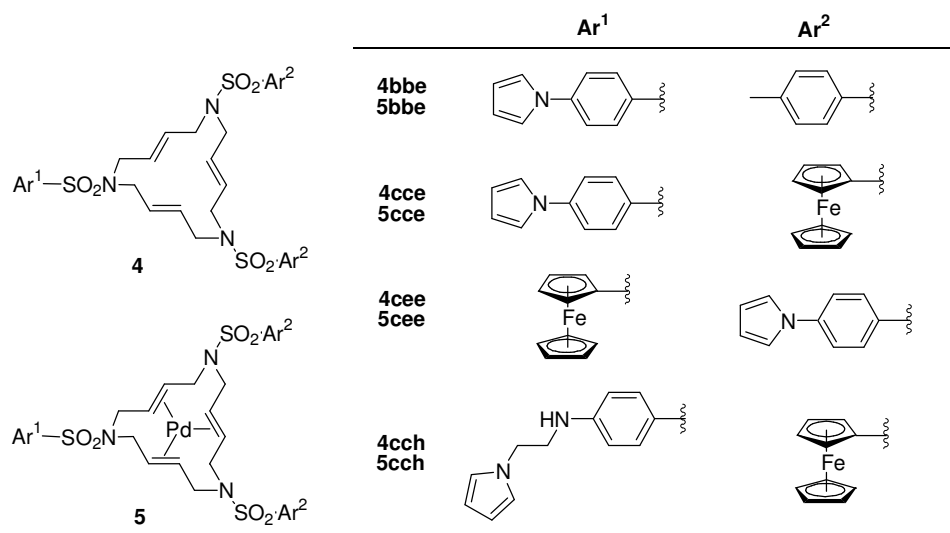
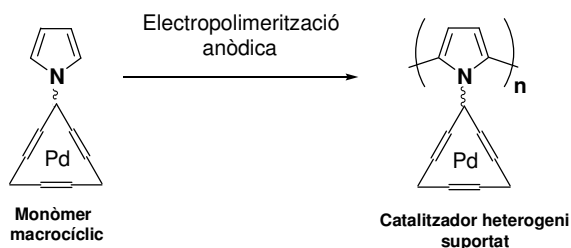


Figura IV-4



Esquema IV-3

IV.3. Resultats i discussió

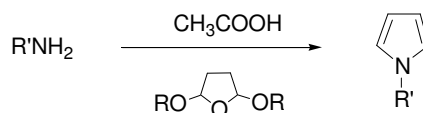
IV.3.1. Síntesi dels lligands macrocíclics contenint unitats de pirrol, 4, i dels seus complexos de Pd(0), 5.

IV.3.1.1. Obtenció del lligand macrocíclic 4bbe

Els productes de partida en la preparació dels lligands macrocíclics de tipus **4** són les arilsulfonamides corresponents i el precursor olefínic (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (**Esquema I-4**, capítol I). Considerant que la (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida no és assequible comercialment, i aprofitant l'elevada versatilitat de les rutes sintètiques per obtenir els lligands macrocíclics **4** pel que fa a la introducció d'unitats aríliques de naturalesa molt diversa, s'ha hagut de pensar en introduir a l'estructura macrocíclica un precursor de tipus sulfonamida arílica contenint un grup en posició *para* fàcilment transformable en una unitat pirròlica.

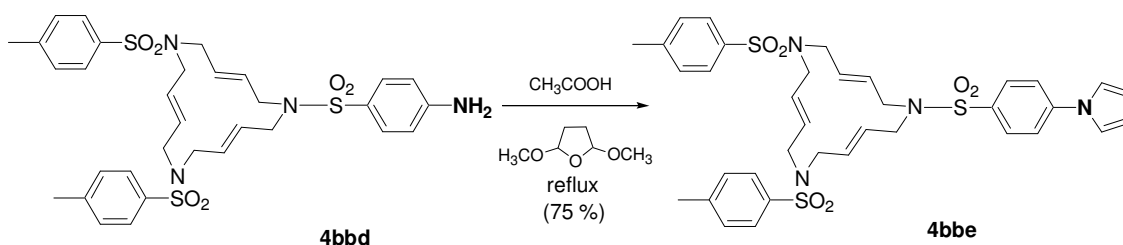
L'any 1952 Clauson-Kaas i Tyle van descriure un excel·lent mètode general per a la preparació de pirrols *N*-substituïts per reacció de 2,5-dialcoxitetrahidrofurans amb amines primàries

suficientment bàsiques.³⁶ En comunicacions successives, Clauson-Kaas i col·l. van demostrar la viabilitat del mètode emprant un ampli ventall d'amines, des d'amines alifàtiques fins a aromàtiques (**Esquema IV-4**).



Esquema IV-4. Mètode de Clauson-Kaas per a l'obtenció de pirrols *N*-substituïts a partir d'amines.

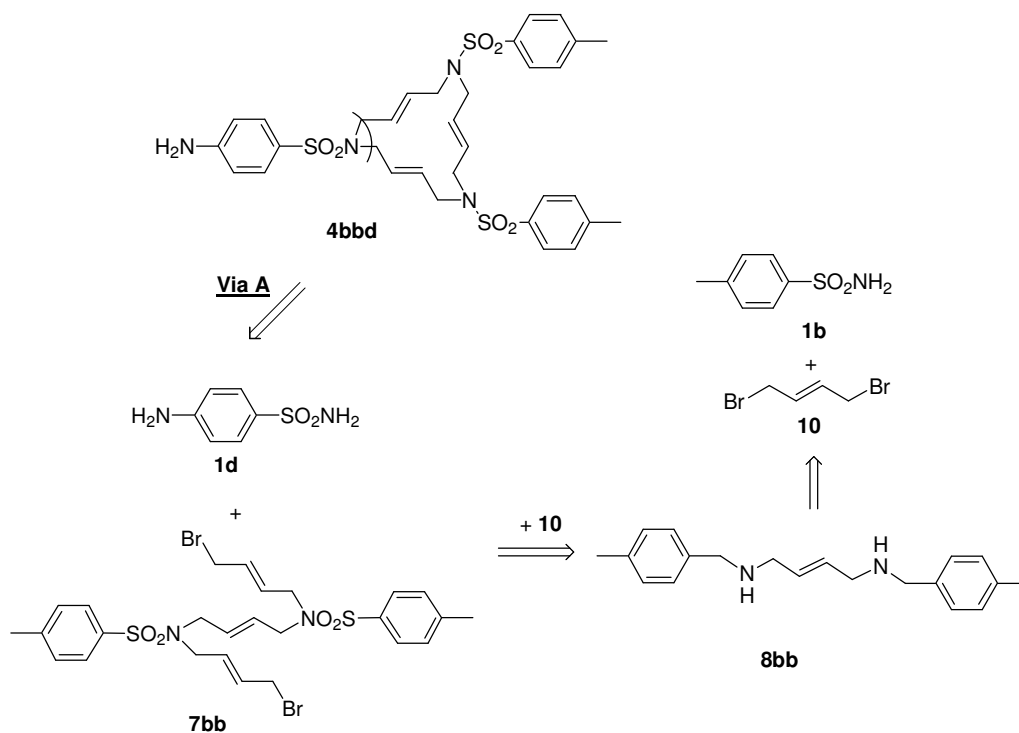
La primera aproximació sintètica per a la preparació de **4bbe** (**Figura IV-4**) ha consistit, doncs, en l'obtenció del precursor macrocíclic **4bbd** i posterior transformació de l'anilina en pirrol pel mètode descrit abans³⁶ (**Esquema IV-5**).



Esquema IV-5. Obtenció del macrocicle **4bbe** a partir de **4bbd** pel mètode de Clauson-Kaas.

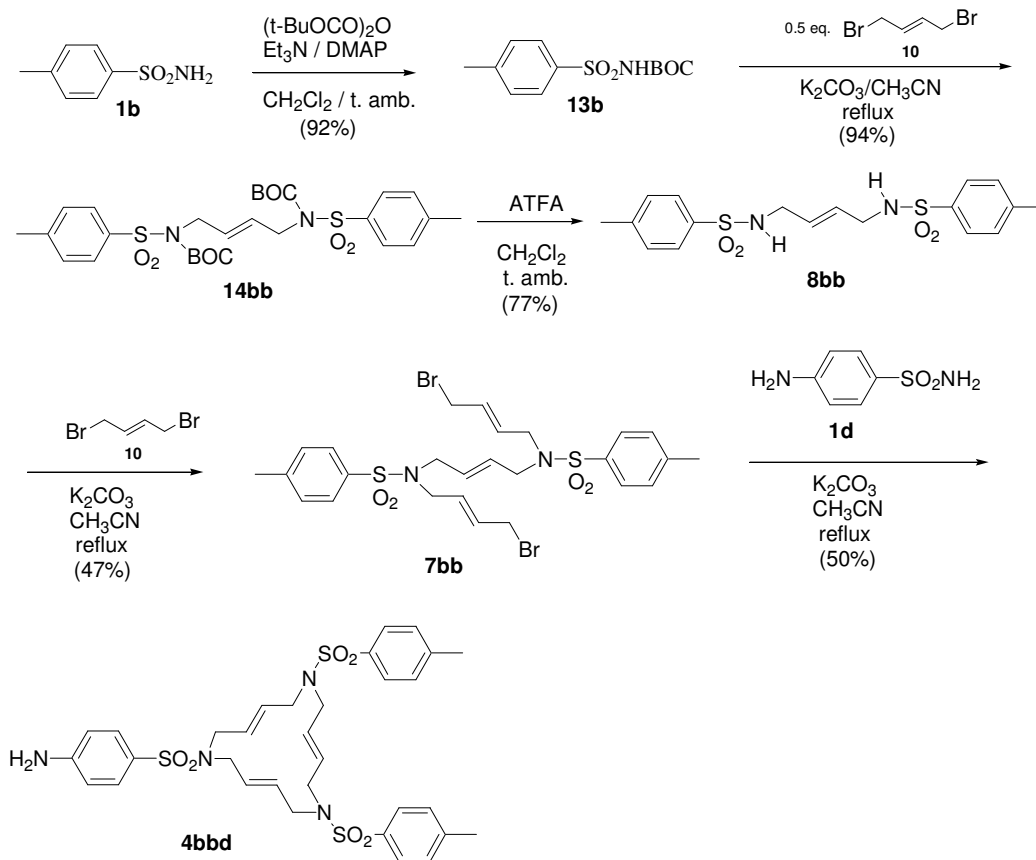
L'elevada polaritat del grup aminofenil es preveu que pot suposar un problema per a les etapes de purificació en l'estratègia sintètica que impliquin una cromatografia. Per aquest motiu, s'ha pensat en obtenir el macrocicle **4bbd** a partir de la via A (**Esquema IV-6**), en què la sulfanilàmida no entra en joc fins a l'etapa final de ciclació, a diferència del que passa en les altres dues vies possibles (capítol I, **Esquema I-4**).

³⁶ (a) Clauson-Kaas, N.; Tyle, Z. *Acta Chem. Scand.* **1952**, 6, 667. (b) Elming, N.; Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* **1952**, 6, 867.



Esquema IV-6. Anàlisi retrosintètica del macrocicle **4bbd** per la via A.

El camí sintètic es detalla a l'**Esquema IV-7**.



Esquema IV-7. Obtenció del macrocicle **4bbd** per la via A.

La síntesi s'inicia amb la protecció de la (4-metilfenil)sulfonamida, **1b**, amb el grup *tert*-butiloxicarbonil, seguint les condicions descrites a la bibliografia per a aquest compost,³⁷ que són lleuger excés de dicarbonat de di-*tert*-butil, trietilamina com a base i *N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP) en quantitat catalítica, en el si de diclorometà a temperatura ambient.

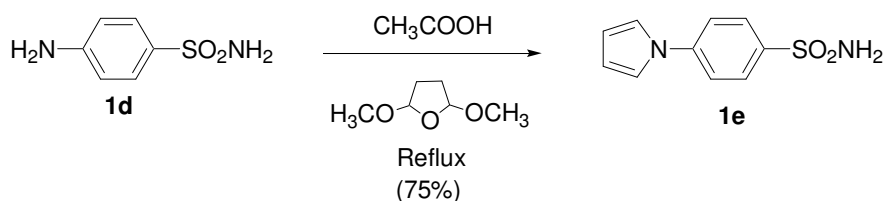
La sulfonamida protegida s'ha fet reaccionar amb mig equivalent del (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, per obtenir el (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **14bb**, amb un 94 % de rendiment. La desprotecció de **14bb** amb àcid trifluoroacètic en diclorometà (1:1, v/v) a temperatura ambient ha proporcionat el derivat desprotegit **8bb**, el qual, per reacció de doble al·lilació amb un gran excés (8 eq.) de **10** ha donat el (*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7bb**, amb un rendiment moderat del 47 %.

El darrer pas sintètic ha consistit en el tancament de l'anell macrocíclic, **4bbd**, per reacció equimolar entre el derivat triènic **7bb** i la sulfanilàmida, **1d**. El rendiment d'aquesta darrera etapa ha estat moderat (50 %, rendiment optimitzat), molt probablement a causa de l'elevada polaritat del macrocicle com a conseqüència de la presència del grup aminofenil. Aquest fet provoca que, en l'etapa de purificació del producte per cromatografia a través de gel de sílice, aquest quedi fortament retingut a la columna, fent molt difícil la seva elució.

El pas següent és la transformació del grup 4-aminofenil present en el macrocicle **4bbd** en un grup 4-(pirrol-1-il)fenil. S'ha seguit el mètode descrit per Clauson-Kaas fent reaccionar **4bbd** amb 2,5-dimetoxitetrahidrofuran en el si d'àcid acètic glacial a reflux (**Esquema IV-5**). Després d'una etapa obligada de purificació per cromatografia, s'ha obtingut el macrocicle desitjat amb un rendiment del 75 %.

El rendiment global de **4bbe** de sis passos pel mètode A ha estat del 12 %.

Per millorar el rendiment en l'obtenció de **4bbe**, s'ha intentat introduir la sulfonamida en el darrer pas de reacció ja contenint el grup pirrol en l'estructura, és a dir, sintetitzar la (4-pirrol-1-il)fenil)sulfonamida, **1e**, i realitzar la ciclació amb aquest compost (**Esquema IV-8**).

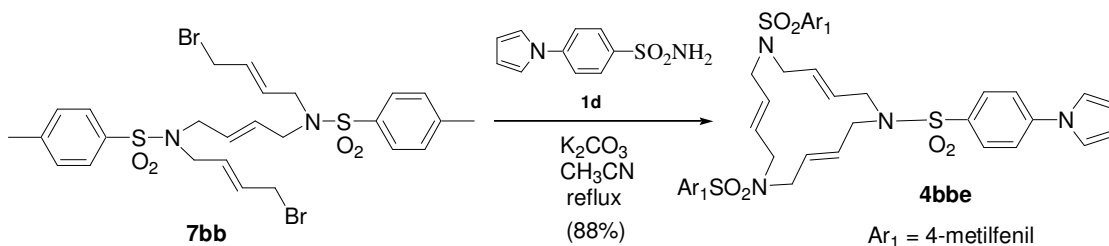


Esquema IV-8. Formació del grup *N*-pirrolil sobre la sulfanilàmida, **1d**.

³⁷ Neustadt, B.-R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 379.

La síntesi s'ha realitzat aplicant les condicions de Clauson-Kaas sobre la sulfanilàmida, **1d**. Tot i que aquesta última presenta dues funcions NH₂ susceptibles de reaccionar amb el derivat tetrahidrofurànic, tan sols es genera el pirrol en el grup aminofenil de manera selectiva, ja que el grup amino de la sulfonamida està molt desactivat. L'optimització del procés de purificació de **1e** ha permès obtenir-lo amb un rendiment elevat del 75 %.

Només resta dur a terme la reacció de macrociclació de **1e** amb el compost triènic **7bb**. La reacció s'ha realitzat amb carbonat potàssic anhidre en el si de CH₃CN a reflux, i el macrocicle objectiu, **4bbe**, s'ha obtingut amb un 88 % de rendiment (**Esquema IV-9**).



Amb aquesta modificació en l'etapa final de la ruta sintètica, s'ha aconseguit incrementar considerablement el rendiment global, ara de cinc passos, fins al 28 %.

IV.3.1.2. Obtenció dels macrocicles ferrocenílics **4cce** i **4cee**

En general l'eficiència de l'etapa d'electropolimerització del grup pirrol per generar el film polipirròlic, depèn fortament del nombre de grups pirrolil presents en el monòmer (veure introducció). S'ha comprovat que l'habilitat dels monòmers per formar films polipirròlics augmenta en augmentar el nombre d'unitats *N*-pirrolil en l'estructura, possiblement a causa d'un major *cross-linking* que confereix més insolubilitat al polímer, fent-lo més robust. Així doncs, per estudiar aquest efecte en els nostres complexos, ens hem plantejat la síntesi del macrocicle **4bee**, anàleg a **4bbe** però amb dues unitats pirròliques a l'estructura (**Figura IV-5**). La preparació d'aquest compost ha estat iniciada però s'ha abandonat per motius pràctics que es detallen tot seguit.

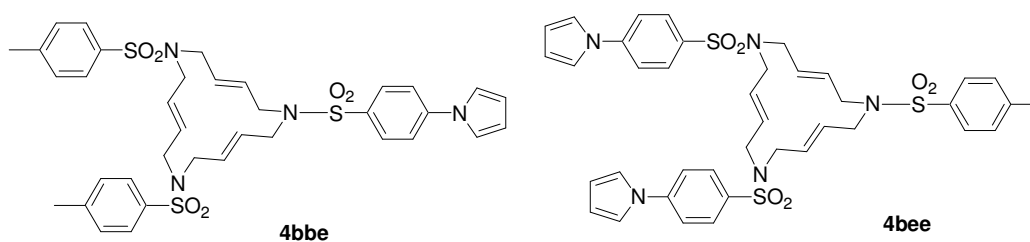
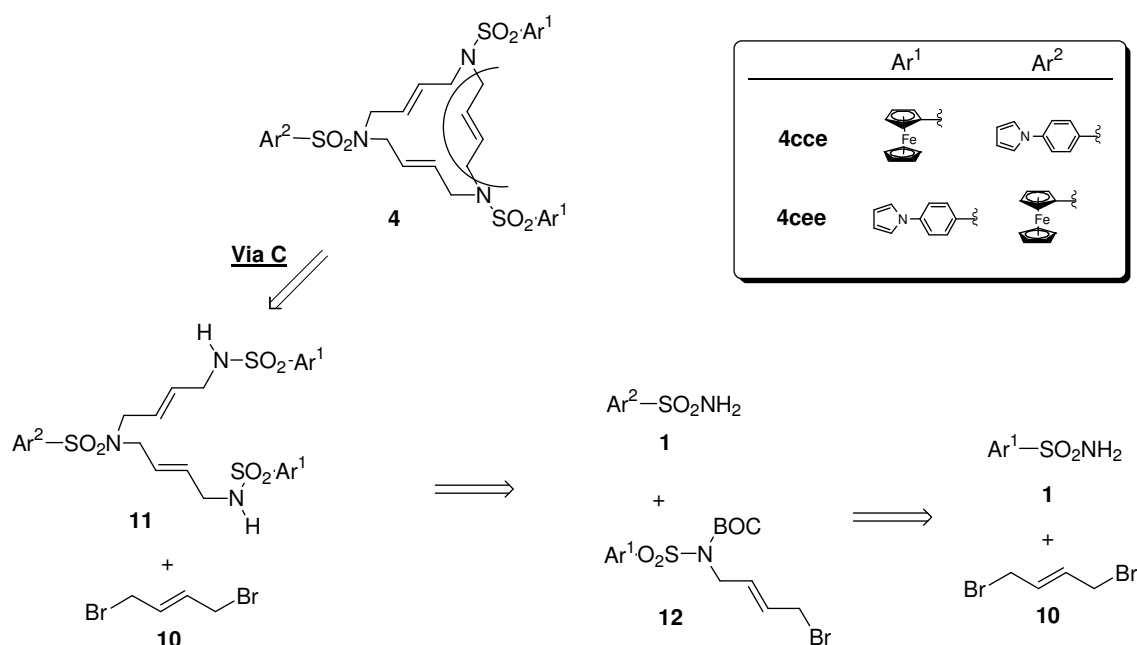


Figura IV-5

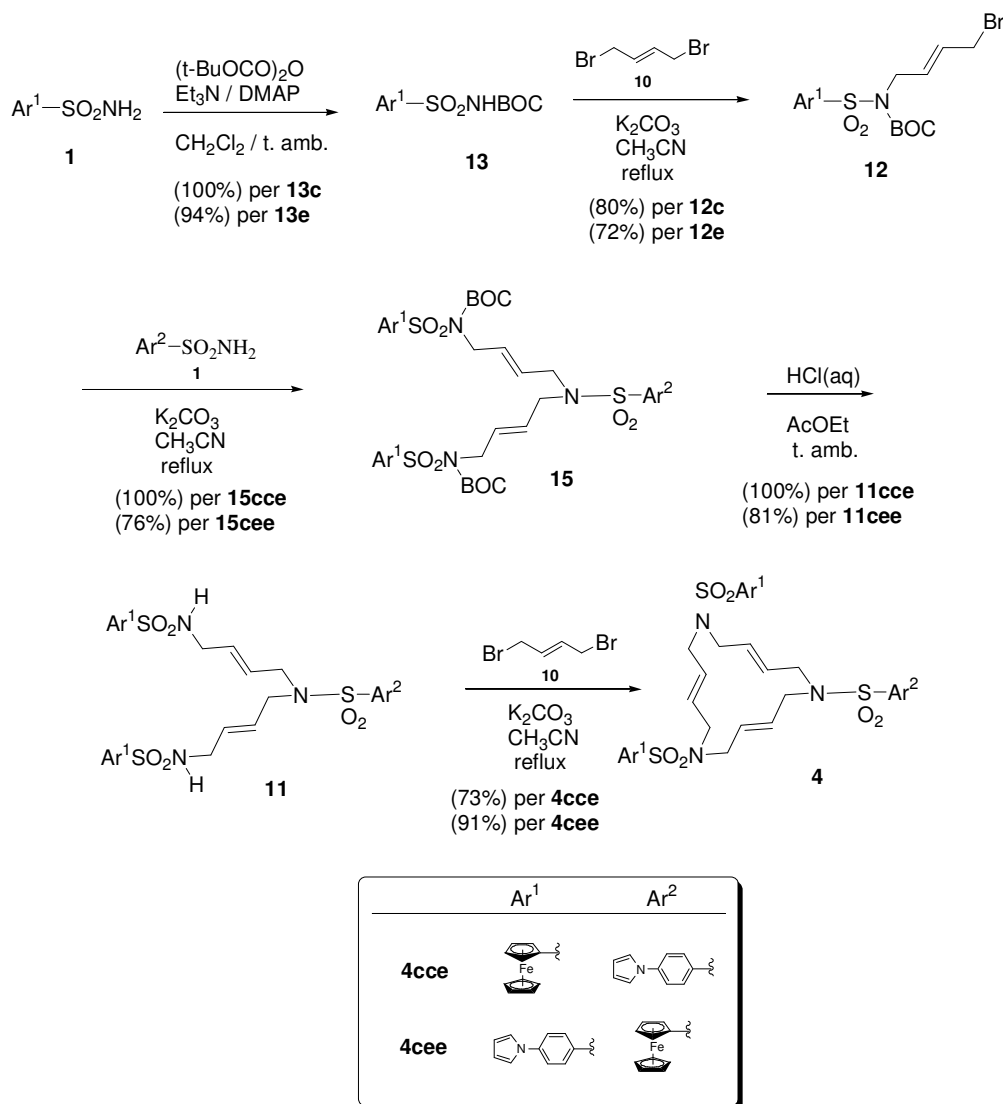
El procés de polimerització dels monòmers pirròlics es pot monitoritzar per voltamperometria cíclica seguint l'increment en intensitat de les ones corresponents als centres redox actius del monòmer, en realitzar cicles successius. Considerant que s'ha aconseguit sintetitzar complexos macrocíclics ferrocenílics de tipus **5** (veure capítol II) amb electroquímica perfectament definida pels grups ferrocenílics, la millor opció per poder estudiar l'efecte que té el diferent nombre de pirròls en l'etapa de polimerització és sintetitzar macrocicles amb grups pirrol i ferrocenil a la mateixa estructura i utilitzar el ferrocè com a sensor electroquímico quantitatiu. Així, el següent objectiu és obtenir els lligands ferrocenílics **4cce** i **4cee** amb un i dos pirròls en l'estructura, respectivament (**Figura IV-4**).

En el cas dels lligands ferrocenílics sintetitzats anteriorment, la ruta sintètica que millors resultats ha donat és la via C; així doncs, **4cce** i **4cee** han estat preparats d'acord amb aquesta ruta (**Esquema IV-10**).



Esquema IV-10. Anàlisi retrosintètica de **4cce** i **4cee** per la via C.

A l'**Esquema IV-11** es detalla el camí sintètic seguit per a ambdós lligands.



Esquema IV-11. Obtenció dels macrocicles **4cce** i **4cee** per la via C.

En el cas del macrocicle **4cce**, la síntesi s'inicia amb la protecció de la ferrocenilsulfonamida, **1c**, amb el grup *tert*-butiloxicarbonil, seguint les condicions que descriu la literatura per a aquest tipus de derivats.³⁷ Aquesta protecció té com a finalitat permetre l'obtenció exclusiva del derivat monoal·lilat de la *N-tert*-butiloxicarbonilferrocenilsulfonamida, **12c**, en el següent pas de reacció. La monoal·lilació s'ha dut a terme per tractament amb un excés de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè del derivat BOC protegit **13c**, en presència de carbonat potàssic anhidre i en el si d'acetonitril a reflux. Cal treballar amb un excés (4 eq.) de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, per tal d'evitar que una molècula d'aquest compost bifuncional reaccioni amb dues molècules de sulfonamida protegida (una per cada extrem), donant lloc al subproducte (*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butiloxicarbonil)-*N,N'*-bis(ferrocenilsulfonil)-2-buten-1,4-diamina, **14cc**. Amb les condicions de reacció descrites s'obté el producte desitjat, *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)ferrocensulfonamida, **12c**, amb un 80 % de rendiment.

A continuació s'ha dut a terme la reacció de doble al·lilació de la (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **1e**, amb el derivat **12c**, emprant carbonat potàssic com a base en el si d'acetonitril a reflux. Amb una relació molar de reactius 1 a 2 (**1e/12c**) s'aïlla el producte desitjat, el (*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonil)-6-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaundeca -3,8-diè, **15cce**, de manera quantitativa.

La desprotecció del compost **15cce** ha estat conflictiva. El mètode de desprotecció del grup BOC típicament emprat per a la síntesi dels macrocicles de tipus **4** (àcid trifluoroacètic en diclorometà (1:1, v/v) a temperatura ambient) no ha resultat viable en el cas de tenir com a grups arílics unitats de (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonil, ja que s'obté una gran quantitat de productes de descomposició. Així doncs, s'ha hagut de buscar un mètode alternatiu més suau. Després d'una certa experimentació s'ha vist que els millors resultats de temps i rendiment s'obtenen en emprar una mescla d'àcid clorhídric aquós:acetat d'etil (1:2, v/v) a temperatura ambient. S'obté així el derivat **11cce** amb rendiment quantitatiu.

El darrer pas de reacció, és a dir, la reacció de macrociclació, ha consistit en la reacció equimolar entre el derivat **11cce** i el (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, emprant carbonat potàssic anhidre com a base, en el si d'acetonitril a reflux. El macrocicle **4cce** objectiu s'ha obtingut amb un rendiment del 73 %.

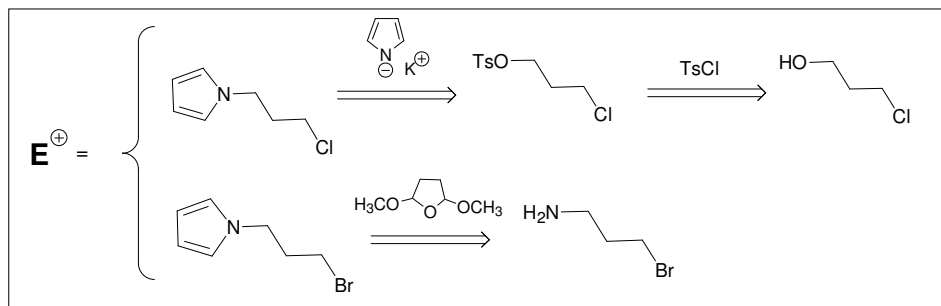
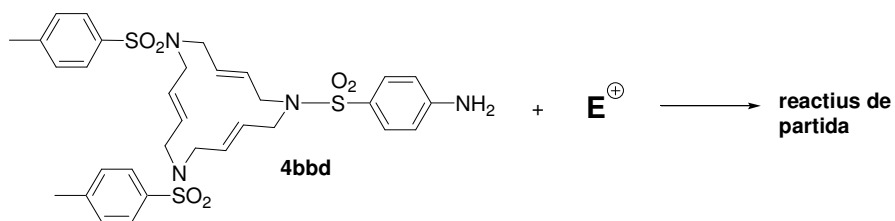
Així, el rendiment global de **4cce** de cinc passos pel mètode C ha estat del 58 %.

En el cas de **4cee** el procediment sintètic és totalment equivalent, només invertint l'ordre d'aparició de les sulfonamides en l'estratègia sintètica (veure **Esquema IV-11**). En aquest cas el macrocicle objectiu s'obté amb un 38 % de rendiment global, després de cinc passos. Una possible explicació del menor rendiment de **4cee** respecte a **4cce** és la insolubilitat més alta dels intermedis que contenen dos grups pirrol a l'estructura.

IV.3.1.3. Obtenció del lligand macrocíclic **4cch**

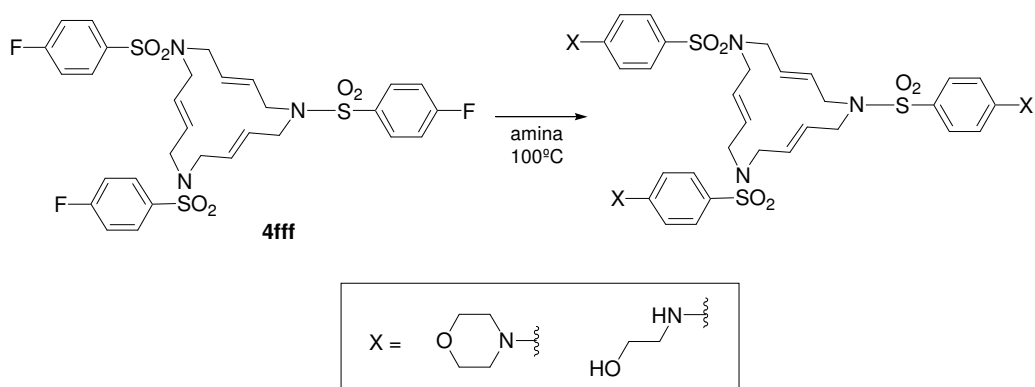
Els impediments estèrics entre els monòmers pirròlics en l'estructura polimèrica és un altre factor limitant del procés d'electropolimerització (veure introducció). Així, a banda de l'efecte del nombre de grups pirrol en l'estructura del monòmer a polimeritzar, ens interessa estudiar l'efecte de la distància d'unió entre el grup polimeritzable i el macrocicle. Amb aquesta intenció s'ha preparat el lligand macrocíclic **4cch** (**Figura IV-4**).

Per obtenir macrocicles contenint una cadena carbonada flexible entre el fenil de l'anell i el pirrol, i ja que es disposa del lligand **4bbd**, en primer lloc s'ha intentat utilitzar el grup aminofenil de l'estructura com a nucleòfil, tal com s'indica a l'**Esquema IV-12**. Tanmateix, a causa de la poca nucleofília de l'anilina, només s'aïllen reactius de partida al final de la reacció. Tots els intents realitzats en aquest sentit han resultat infructuosos.



Esquema IV-12

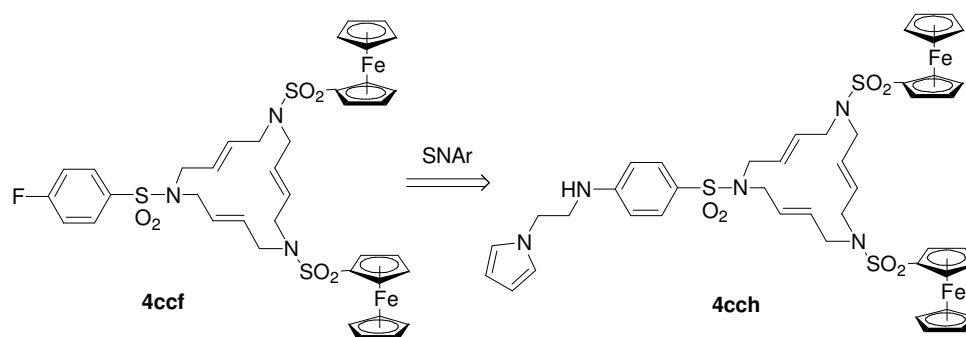
Es troben descrits a la literatura macrocicles nitrogenats de tipus **4** contenint la unitat arílica 4-fluorofenil en l'estructura, i com es poden realitzar reaccions de substitució nucleòfila aromàtica (S_NAr) sobre el fluor de l'anell amb nucleòfils de nitrogen, sofre o fòsfor.³⁸ En el cas d'utilitzar amines com a nucleòfils, aquestes són generalment líquides i s'utilitzen a la vegada com a reactiu i com a dissolvent en la reacció. Per exemple, amb aquest mètode s'han sintetitzat macrocicles amb grups 4-morfolinofenil i 4-(2-hidroxietilamino)fenil en l'estructura (**Esquema IV-13**). Recentment, s'han desenvolupat noves metodologies per assolir la substitució del fluor en el cas de tenir nucleòfils valuosos, amb els quals no és possible utilitzar grans excessos.^{38c}



Esquema IV-13

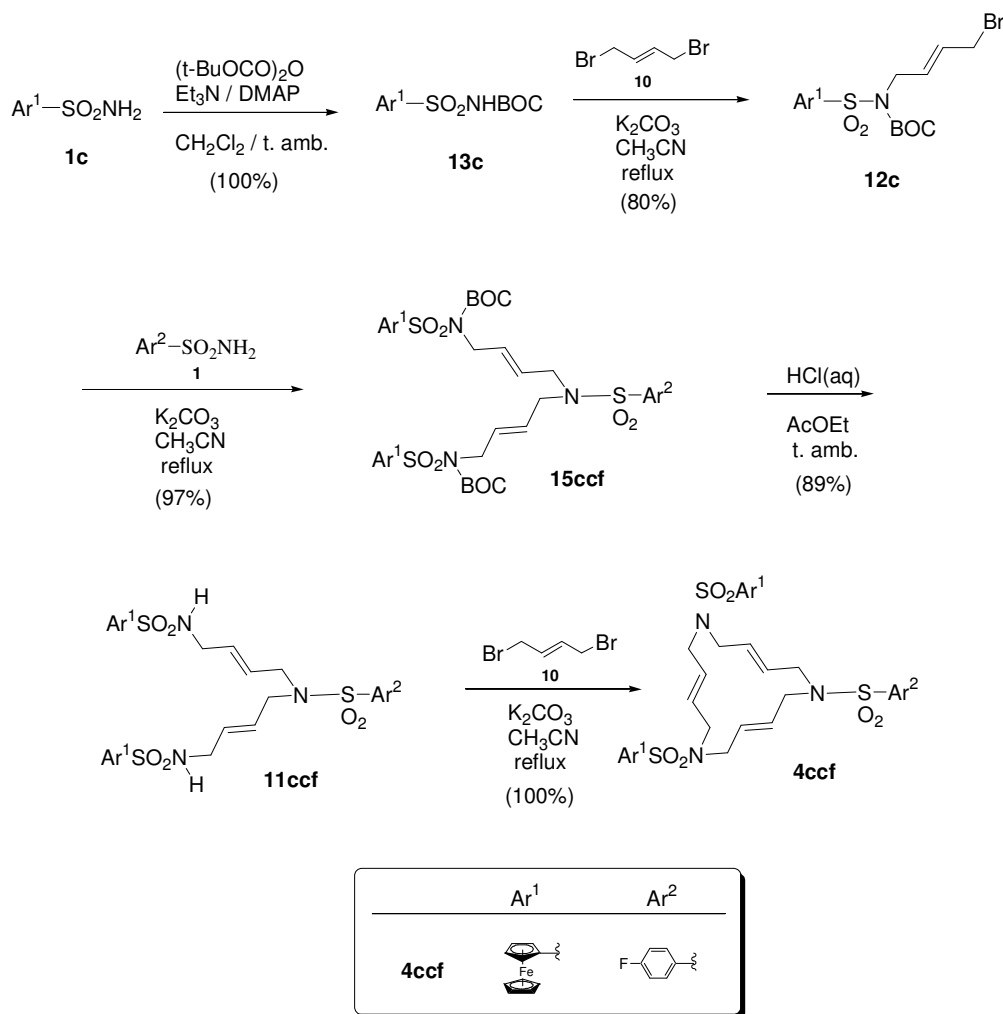
³⁸ (a) Moreno-Mañas, M.; Spengler, J. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7769. (b) Masllorens, J.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2533. (c) Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Serra, A.; Soler, R.; Vallribera, A. *Synlett* **2005**, 449.

Amb aquests precedents, i considerant que interessa mantenir grups ferrocenílics en els lligands per poder monitoritzar el procés d'electropolimerització posterior, ens hem plantejat l'obtenció del lligand macrocíclic **4cch** (**Esquema IV-14**) per S_NAr sobre el precursor immediat fluorat, **4ccf**, que ha calgut sintetitzar.



Esquema IV-14

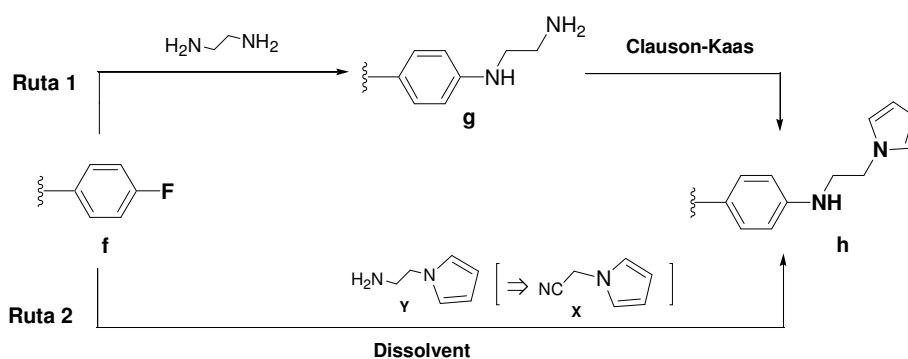
Aquest lligand macrocíclic **4ccf** s'ha preparat seguint la ruta C (**Esquema I-4**, capítol I). L'estratègia sintètica detallada es mostra a l'**Esquema IV-15** i no es comentarà amb més detall ja que és completament anàloga a altres exemples ja exposats amb anterioritat en aquest capítol (veure **Esquema IV-11**).



Esquema IV-15. Obtenció del lligand macrocíclic **4ccf** per la via C.

Els rendiments han estat bons o molt bons en totes les etapes, amb un rendiment global del procés de cinc passos del 64 %.

Un cop obtingut el lligand fluorat **4ccf**, s'ha estudiat la reacció de substitució nucleòfila aromàtica sobre l'àtom de fluor. El nucleòfil de tipus amina a utilitzar per assolir aquest objectiu pot contenir ja d'entrada el grup pirrol o presentar algun grup fàcilment transformable en aquest. A l'**Esquema IV-16** es mostren les dues opcions considerades. L'etilendiamina és comercial, es pot utilitzar com a substrat i dissolvent alhora, i el grup 4-(2-aminoetilamino)fenil, **g**, que s'obté després de la SNA_r, pot ser transformat en la unitat arílica pirròlica objectiu **h**. Per altra banda, a partir del (pirrol-1-il)acetonitril **X** comercial es pot obtenir la 2-(pirrol-1-il)etilamina, **Y**, que ja conté el pirrol en l'estructura, podent-se emprar com a nucleòfil directament.



Esquema IV-16. Possibles rutes per obtenir **4cch** per SNAr sobre **4ccf**.

En el cas de la *Ruta 2*, tot i que s'ha obtingut la 2-(pirrol-1-il)etilamina, **Y**,³⁹ per reducció amb LiAlH_4 del grup nitril en **X**, amb un 65 % de rendiment, la reacció posterior de SNAr no ha progressat, malgrat els esforços realitzats, recuperant-se el reactiu macrocíclic fluorat **4ccf** intacte en tots els casos. Si recordem, aquest tipus de reaccions funcionen millor amb grans excessos del nucleòfil.³⁸ En aquest cas, en no ser **Y** un compost comercial, la reacció s'ha hagut de realitzar en presència d'un petit excés d'amina i amb un dissolvent addicional. La ruta ha resultat inviable i es dedueix que pot ser degut a aquest aspecte. Considerant aquesta observació, la utilització de l'etilendiamina com a nucleòfil i com a dissolvent alhora (*Ruta 1*) ha resultat ser la solució.

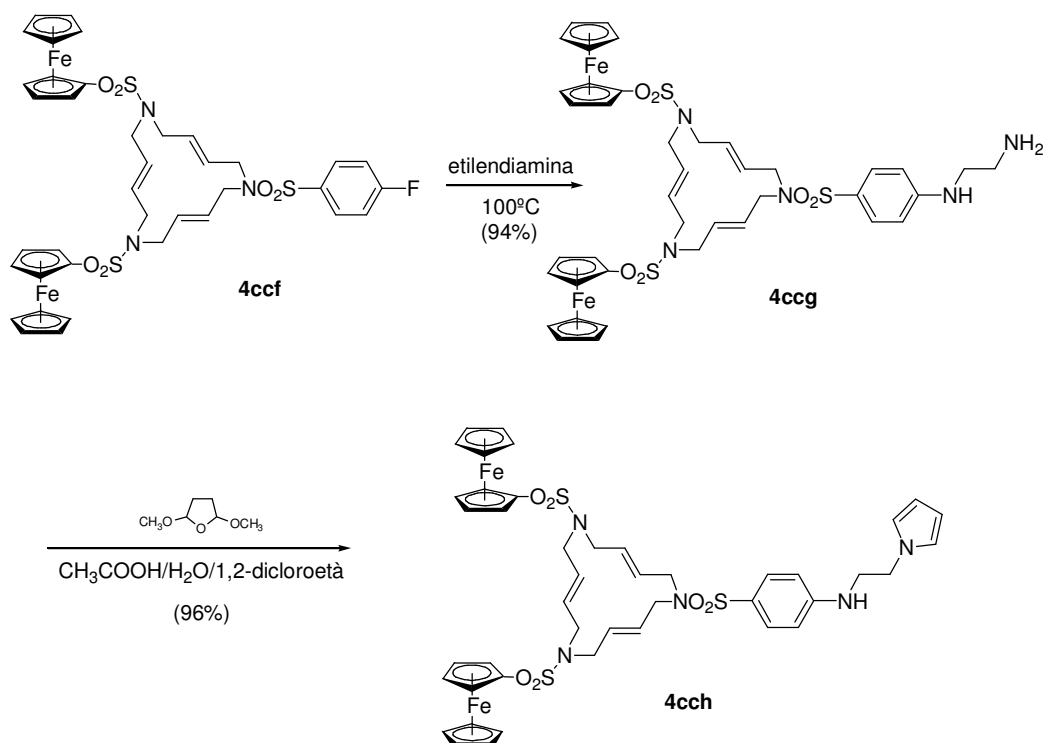
Fent reaccionar el lligand **4ccf** amb etilendiamina a 100 °C seguint la *Ruta 1*, s'ha aconseguit la substitució quantitativa de l'àtom de fluor, obtenint-se el compost macrocíclic **4ccg** amb un rendiment del 94 %. A continuació, s'ha intentat convertir el grup amino primari de la unitat 4-(2-aminoetilamino)fenil en un pirrol mitjançant les condicions de Clauson-Kaas,³⁶ que ja s'han emprat anteriorment amb lligands de tipus **4**. Malauradament, en tots els assajos realitzats s'obtenen mesclades de reacció complexes, i en cap cas no s'ha pogut detectar el producte desitjat sota aquestes condicions. Considerant que aquest mètode ha estat vàlid per obtenir els lligands **4cce** i **4cee**, l'única explicació possible pel canvi de comportament és la nova cadena etilendiamínica introduïda en **4ccg**.

En la literatura es troba descrita la generació de pirrols a partir d'amines en α -amino àcids i compostos relacionats per reacció de Clauson-Kaas amb 2,5-dimetoxitetrahydrofuran, però aplicant condicions més suaus que les del mètode original, és a dir, amb presència de dissolvents addicionals, en lloc de realitzar la reacció només en àcid acètic glacial.⁴⁰ En el nostre cas, aquesta ha estat la solució. La reacció entre quantitats equimolars de **4ccg** i el derivat tetrahydrofurànic ha proporcionat el producte desitjat, **4cch**, amb un 96 % de rendiment, utilitzant un sistema ternari de dissolvents: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{H}_2\text{O} / (1,2\text{-dicloroetà})$ (1:2,3:3,3; v/v/v).

³⁹ Le Gall, T.; Passos, M. S.; Ibrahim, S. K.; Morlat-Therias, S.; Sudbrake, C.; Fairhurst, S. A.; Queiros, M. A.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, 12, 1657.

⁴⁰ Jefford, C. W.; Denaide, F. D. V.; Sienkiewicz, K. *Tetrahedron Assym.* **1996**, 7, 1069.

L'Esquema IV-17 recull l'estratègia sintètica detallada per a l'obtenció del macrocicle **4cch** objectiu partint de **4ccf**.

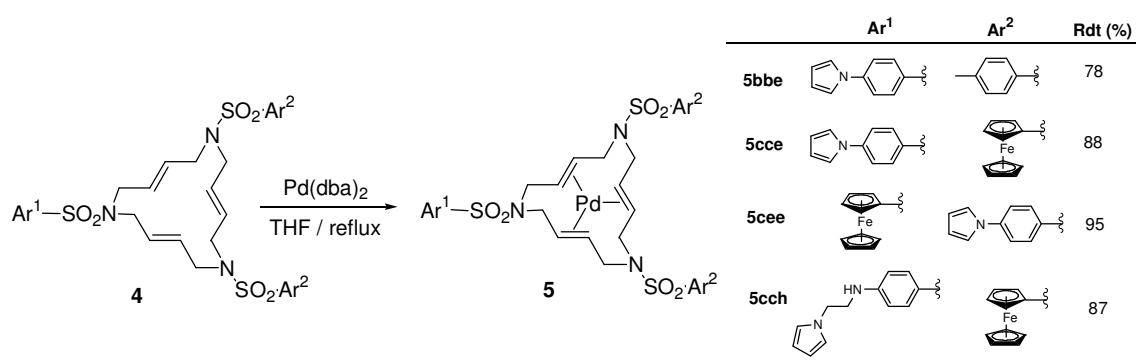


Esquema IV-17. Obtenció de **4cch** a partir de la Ruta 1 proposada.

IV.3.1.4. Obtenció dels complexos de pal·ladi(0), 5

La presència de la unitat pirròlica i, sobretot, d'amines secundàries (en el cas del lligand macrocíclic **4cch**) confereix una elevada polaritat als complexos de pal·ladi(0) objectiu. De les dues fonts de pal·ladi disponibles, Pd(PPh₃)₄ i Pd(dba)₂, s'ha escollit la segona per dur a terme la complexació del macrocicle, ja que els coeficients R_f de la dibenzilidenacetona i dels complexos són suficientment diferents com per aconseguir la seva fàcil separació en la posterior etapa de purificació per cromatografia.

Els rendiments de les complexacions han estat bons en tots els casos, tal com es mostra a l'Esquema IV-18.



Esquema IV-18

Cal destacar que els complexos sintetitzats són estables a l'aire i a la humitat. Aquestes característiques en permeten la manipulació i l'emmagatzematge a temperatura ambient i en atmosfera oberta.

IV.3.2. Elucidació estructural del complex de Pd(0), 5bbe

La identificació dels complexos de Pd(0) de tipus **5** va ser, en els seus inicis, molt complexa i laboriosa. Ja s'ha comentat en el capítol I, "Introducció general", que les tècniques espectrofotomètriques bàsiques que es van emprar per la seva total elucidació van ser la RMN, l'espectrometria de masses MALDI-TOF i la difracció de raigs X. Recentment s'ha publicat un estudi estructural complet de complexos de tipus **5** contenint des de tres grups arílics idèntics fins a tres grups arílics diferents (**Figura IV-6**).⁴¹ S'ha vist que aquests compostos mostren un comportament espectroscòpic característic que s'explica per la seva pròpia complexitat estereoquímica. Aquesta complexitat deriva dels isòmers que es poden formar per complexació del metall amb cada una de les cares dels tres dobles enllaços presents en l'estructura. Els diferents possibles isòmers s'han determinat o detectat mitjançant tècniques de difracció de raigs X (en estat sòlid) i espectroscòpia de RMN (en dissolució). Aquest estudi ha estat complementat amb càlculs teòrics.

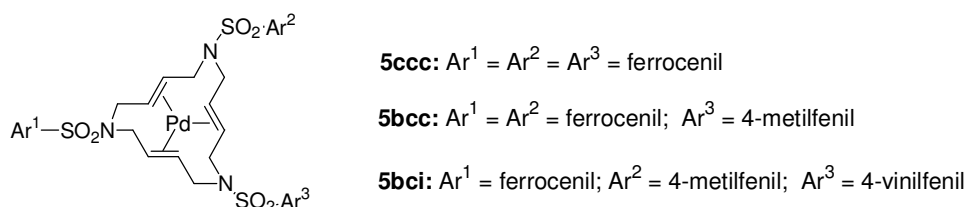


Figura IV-6. Complexos de pal·ladi(0) en els quals s'ha basat l'estudi estructural.⁴¹

⁴¹ Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Julián-Ortiz, J. V.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Solans, X. *Chem Eur. J.* **2005**, *11*, 2689.

Els complexos descrits en aquesta memòria són totalment anàlegs estructuralment als descrits a la literatura pel que fa al seu comportament espectroscòpic. Tanmateix, es comentarà una mica detalladament la determinació estructural del complex **5bbe** (**Figura IV-7**), mitjançant RMN i difracció de raigs X, aprofitant que s'han obtingut cristalls adequats. Es posarà especial èmfasi als canvis estructurals que pateix l'estructura macrocíclica com a conseqüència de la complexació amb el metall.

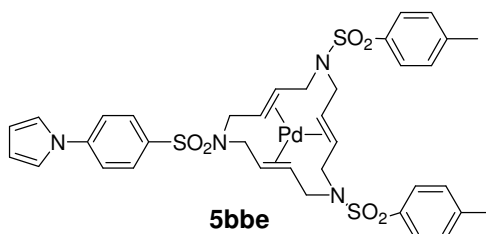


Figura IV-7

IV.3.2.1. Estudis de Ressonància Magnètica Nuclear

Resulta interessant observar com el comportament espectroscòpic del complex **5bbe** és marcadament diferent al del lligand lliure **4bbe** com a conseqüència de la coordinació del Pd amb les tres olefines i de la rigidesa que aquesta coordinació confereix a l'estructura. Per tal d'observar-ne la diferència, a la **Figura IV-8** i a la **Figura IV-9** es mostren els espectres de protó i de carboni dels dos compostos, respectivament. Es pot veure clarament que la complexació provoca un canvi important en els espectres, augmentant-ne considerablement la complexitat. Tant en l'espectre de protó com en el de carboni, la coordinació amb el pal·ladi provoca el desdoblament dels protons i carbonis olefínics i metilènics de l'anell macrocíclic. Es pot observar que els protons metilènics i olefínics que apareixen en l'espectre de protó del lligand **4bbe** a 3.6 i 5.5 ppm, respectivament, es troben desdoblats en sis grups de senyals diferents, entre 1 i 5 ppm, en l'espectre del complex corresponent. Quelcom semblant s'observa en l'espectre de carboni.

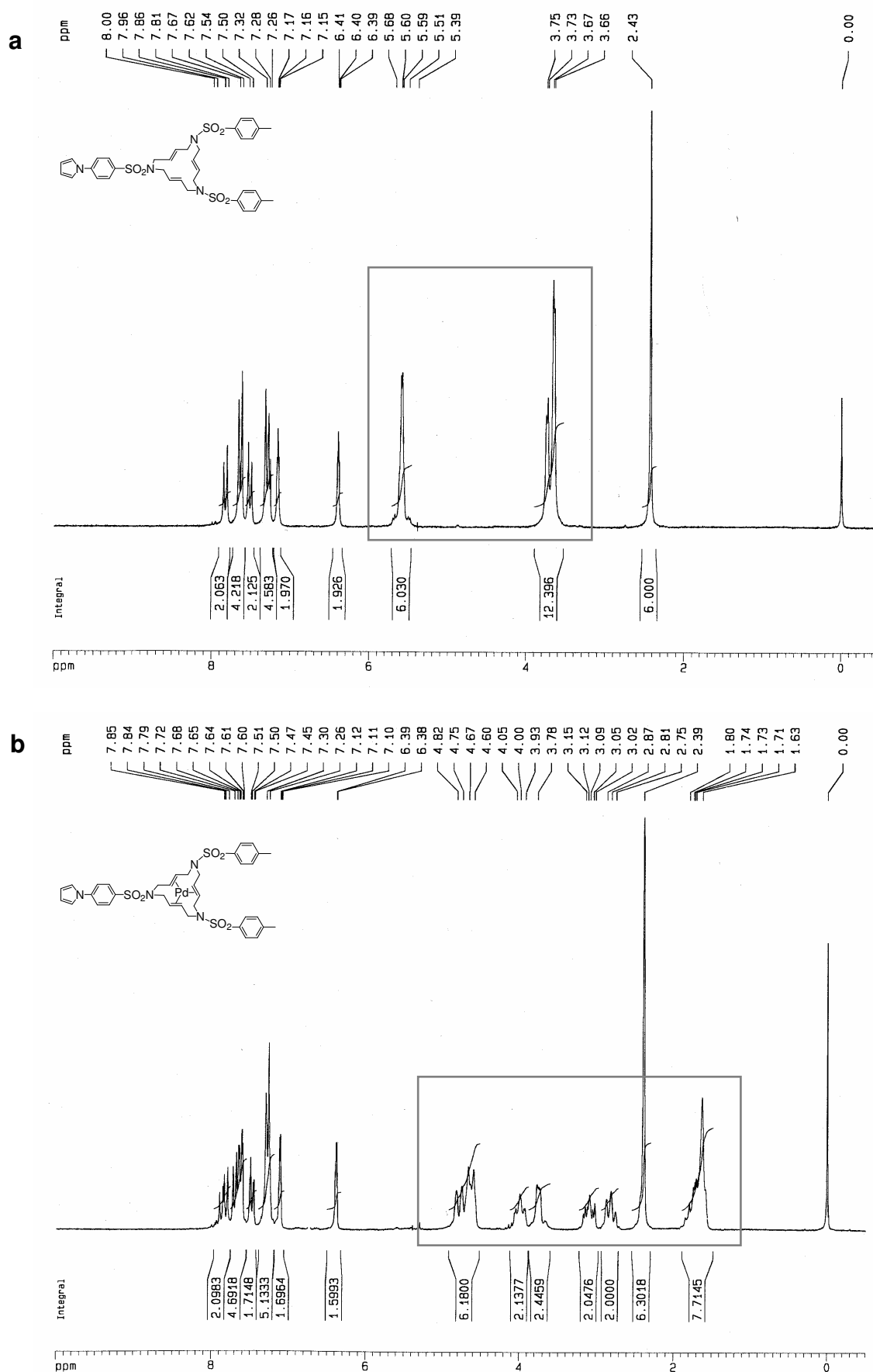


Figura IV-8. Espectres de ^1H -RMN per a (a) 4bbe i (b) 5bbe.

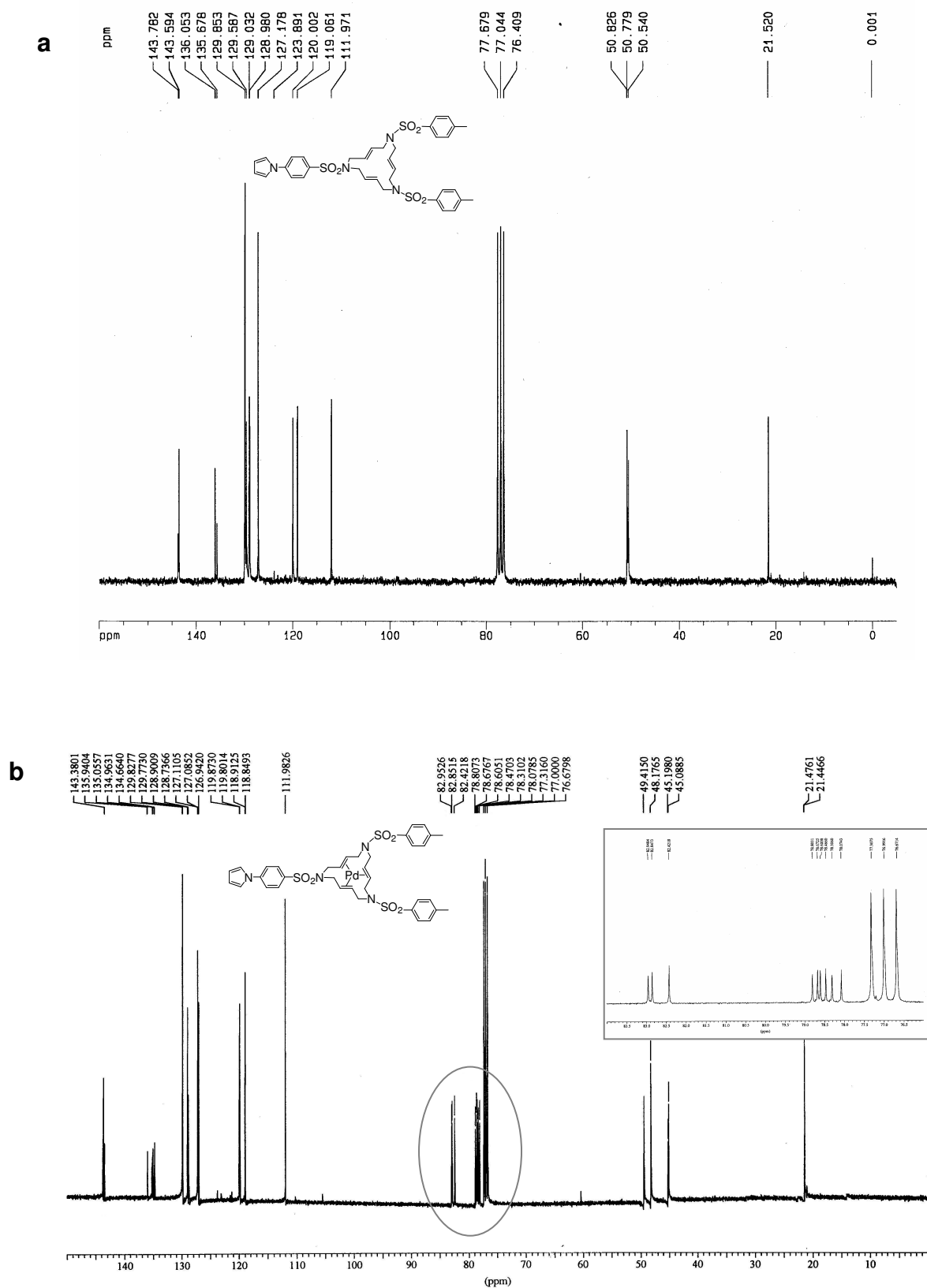


Figura IV-9. Espectres de ^{13}C -RMN per a (a) 4bbe i (b) 5bbe.

L'elevada complexitat dels espectre de RMN del complex s'explica per la formació de diferents estereoisòmers com a conseqüència de la coordinació del pal·ladi amb les dues cares de cada una de les tres olefines de l'anell macrocíclic.⁴¹ A la **Figura IV-10** es recullen tots els possibles estereoisòmers que es poden formar com a parelles d'enantiòmers (**A1/A2**, **A3/A4**, **A5/A6**). Les parelles d'enantiòmers mostren propietats espectroscòpiques idèntiques. Les tres pales que formen els enllaços entre el pal·ladi i els diferents àtoms de carboni olefínics de l'anell macrocíclic delimiten tres anells ciclohexànics que contenen cadascun un dels àtoms de nitrogen. Aquests anells poden adoptar conformació *chair* o *twist* i l'estabilitat de cada estereoisòmer depèn directament de la conformació dels tres anells que conté. A la **Figura IV-10** s'ha indicat la conformació de cada anell amb una *c* si és *chair* i amb una *t* si és *twist*. De totes aquestes estructures, els estereoisòmers **A7** i **A8** (conformació *ttt*) no s'han observat mai, ja que són massa energètics.

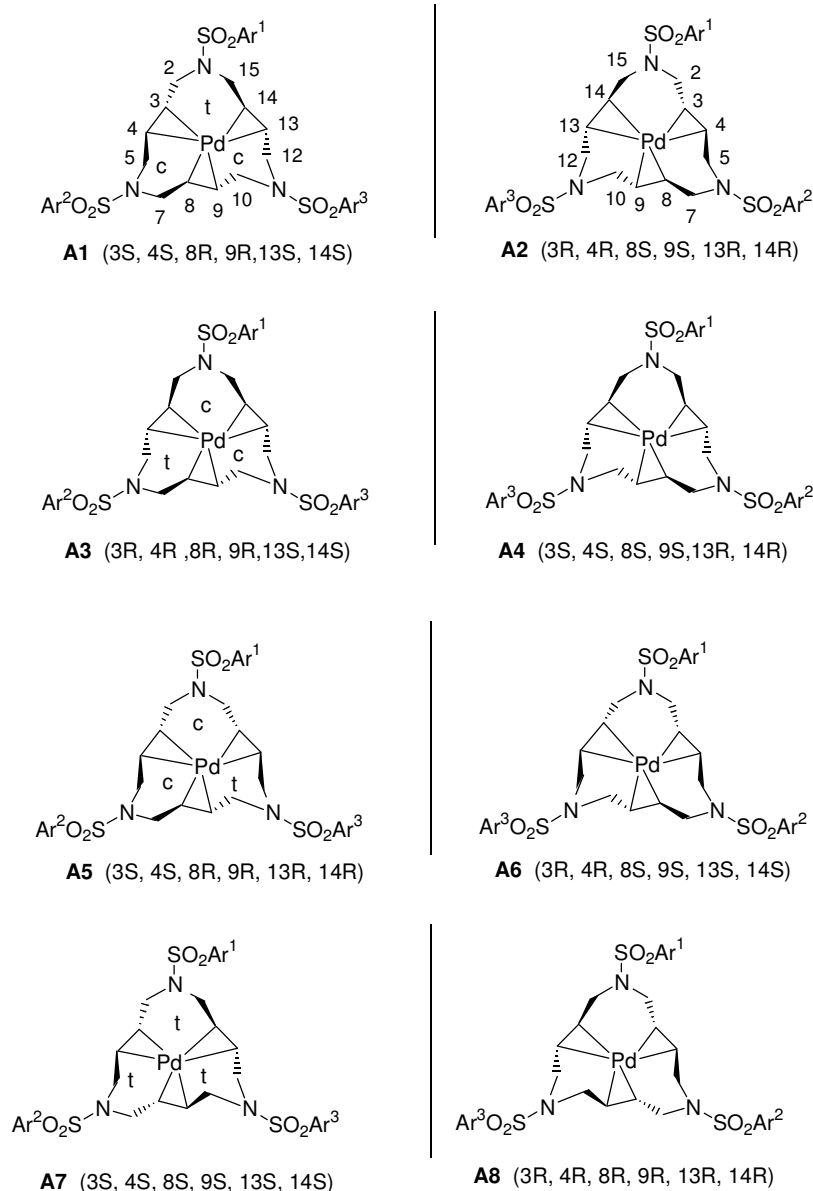


Figura IV-10. Estereoisòmers dels complexos de pal·ladi(0) **5** agrupats com a parelles d'enantiòmers.

La complexitat estereoisòmerica dels complexos de tipus **5** és funció de la naturalesa igual o diferent dels grups arílics presents en l'anell macrocíclic. S'han estudiat amb detall els tres casos possibles: $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3$, $Ar^1 = Ar^2 \neq Ar^3$, $Ar^1 \neq Ar^2 \neq Ar^3$.⁴¹

Concretament, el complex **5bbe** presenta dues unitats aríliques iguals i una tercera de diferent ($Ar^1 = Ar^2 = 4\text{-metilfenil}$ i $Ar^3 = 4\text{-pirrol-1-ilfenil}$). Aquesta situació implica que l'estereoisòmer **A1** es fa idèntic a **A4** i l'**A2** a **A3**. L'isòmer representat per tots ells no presenta cap mena d'element de simetria, ja que les dues unitats aríliques iguals (Ar^1 i Ar^2) es troben unides per un braç que anomenarem *ct* de l'anell (**Figura IV-10**). Per la seva banda, la parella **A5/A6** presenta simetria C_2 ja que ara el braç d'unió és *cc* per tant, simètric. Pel que fa als senyals de l'espectre de carboni, el primer isòmer hi contribueix amb sis senyals (no hi ha cap carboni equivalent), mentre que el darrer n'aporta tres, com a conseqüència de la simetria per tant, cal esperar nou senyals olefínics. En efecte, experimentalment aquests nou senyals es troben perfectament definits en l'espectre (78.1, 78.3, 78.5, 78.6, 78.7, 78.8, 82.4, 82.8 i 82.9 ppm) (veure ampliació de l'espectre de ^{13}C -RMN a la **Figura IV-9b**).

IV.3.2.2. Estructura cristal·lina

L'estructura cristal·lina del complex **5bbe**. CH_2Cl_2 s'ha resolt mitjançant anàlisi de difracció de raigs X de monocristall. Les dades cristal·logràfiques es troben a la **Taula IV-1**, i les distàncies i angles d'enllaç seleccionats a la **Taula IV-2**. La **Figura IV-11** mostra el diagrama Ortep del complex macrocíclic.

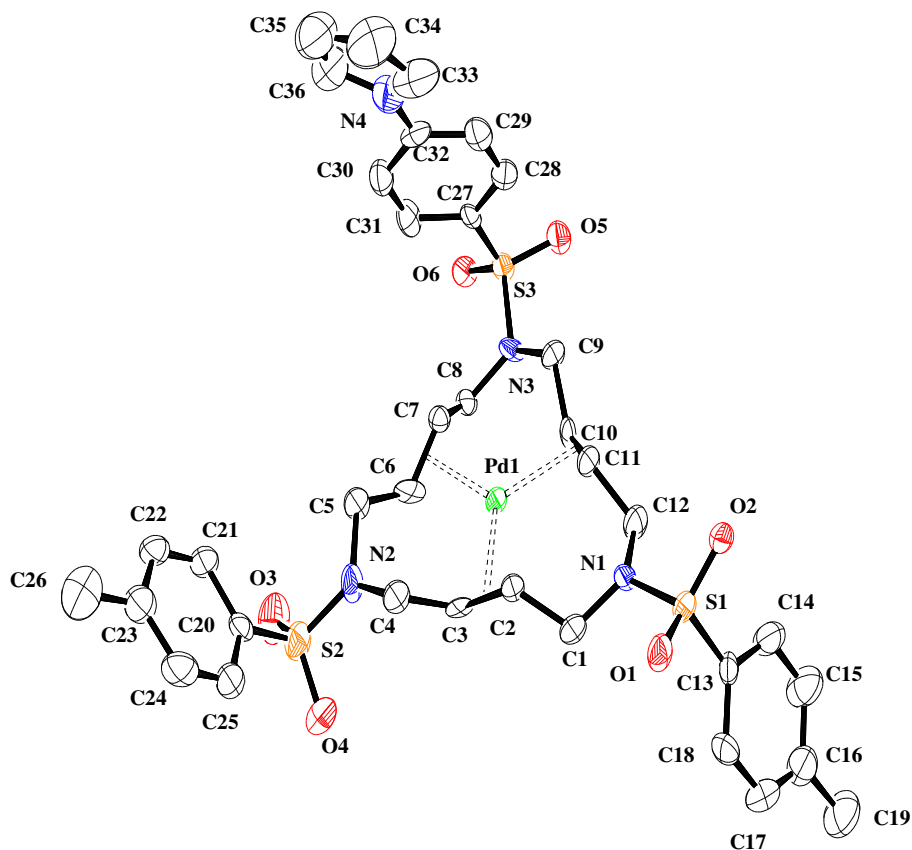


Figura IV-11. Estructura de raigs X (diagrama Ortep amb el·lipsoides al 50 % de probabilitat) i esquema de numeració per a **5bbe**.

L'estructura molecular de **5bbe** mostra el lligand macrocíclic, **4bbe**, amb tots els dobles enllaços *trans* coordinats al pal·ladi. El punt central de les olefines i el pal·ladi estan tots situats gairebé en el mateix pla, i per tant, la coordinació del pal·ladi en el complex és plana trigonal lleugerament distorsionada. Els valors de les distàncies i els angles d'enllaç són de l'ordre dels esperats per a aquest tipus de complexos.^{41,42} Els tres àtoms de nitrogen de les sulfonamides (N1, N2, N3) i el centre de pal·ladi també estan situats molt pròxims a un pla, l'equació del qual és $-0.828x + 12.843y + 0.379z = 8.7572$ (les distàncies en Å de diferents àtoms seleccionats al pla són: Pd, -0.0291; N1, 0.0099; N2, 0.0097, N3, 0.0095; C2, -0.2519; C3, 0.3243; C6, 0.3222; C7, -0.2128; C6', 0.2511; C7', 0.0173; C10, 0.1131; C11, -0.4259), que serà anomenat pla principal a partir d'ara. Els enllaços Pd-C formen un triangle amb cada grup olefínic, generant una hèlix de tres pales, centrada en l'àtom metàl·lic de pal·ladi. Per a l'olefina C10-C11 la coordinació al centre metàl·lic té lloc exactament al mig, formant així un triangle isòsceles amb els àtoms de carboni, en contrast amb els altres dos enllaços Pd-olefina, els quals coordinen de

⁴² (a) Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; Lago, E.; Marchi, C.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329. (b) Cerezo, S.; Cortès, J.; Lago, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1999.

manera asimètrica. Dues de les pales estan orientades cap amunt (Pd1C6C7, Pd1C10C11) i l'altra cap avall (Pd1C2C3), si s'observa l'hèlix en el sentit de les agulles del rellotge (seguint l'ordre creixent en la numeració dels àtoms de la molècula) i situant-la paral·lelament al pla principal. Aquesta orientació relativa de les pales de l'hèlix està directament relacionada amb la conformació dels tres anells de sis membres fusionats a elles, que contenen N1, N2 i N3, respectivament. Així doncs, quan dues pales veïnes tenen diferent orientació, són possibles per als anells de sis membres tant una conformació *twist* com una de *chair*; ara bé, quan presenten la mateixa orientació, llavors només és possible una conformació de tipus *chair* distorsionada o *twist* distorsionada. En la molècula en estudi, s'obtenen dues conformacions *chair* per als anells de sis membres contenint els àtoms N1 i N2, amb orientacions oposades i una conformació *twist* distorsionada per a N3. També és interessant esmentar que el complex de pal·ladi cristal·litza de manera que un dels dobles enllaços està desordenat en dues posicions. Concretament, és la cadena de C5 a C8, que uneix els àtoms de nitrogen N2 i N3, amb un factor d'ocupació del 80.1 % i del 19.9 %. Aquesta cadena desordenada és contigua a l'aril diferent de l'estructura (Ar³) i les dues posicions observades corresponen a les dues parelles enantiomèriques ja trobades mitjançant RMN, **A1/A2** i **A5/A6**.

Deixant de banda la cavitat macrocíclica, les sulfonamides de la perifèria es troben orientades de manera que els substituents aromàtics es troben a 121.9° (C13-C18), 128.5° (C20-C25) i 97.3° (C27-C32) respecte al pla principal. Dos d'ells es troben dirigits per sobre del pla (C13-C18, C27-C32), i l'altre en direcció oposada (C20-C25). En l'anell aromàtic C27-C32, el substituent *N*-pirròlic que hi està unit es troba rotat significativament (angle de torsió C36N4C32C30 de -27.1(13)) per evitar interaccions estèriques desfavorables amb els àtoms d'hidrogen més pròxims.

Finalment, hi ha una molècula de CH₂Cl₂ de cristal·lització per cada molècula de complex, interaccionant conjuntament mitjançant enllaços per pont d'hidrogen. Els dos àtoms de clor d'aquesta molècula de solvent interaccionen amb les unitats α-CH₂ enllaçades a N1 (H1b-Cl1, 3.122 Å; H1b-Cl2, 3.256 Å, H12a-Cl1, 2.984 Å) d'un macrocicle i amb els àtoms d'hidrogen de la unitat metil del 4-metilfenil d'una altra molècula de macrocicle (H26a-Cl1, 3.038 Å).

Taula IV-1. Dades cristal·logràfiques per a **5bbe**.

5bbe			
Fórmula empírica	C ₃₇ H ₄₂ Cl ₂ N ₄ O ₆ PdS ₃	V, Å ³	1979.5(3)
Pes molecular	912.23	Unitat/cel·la	2
Sistema cristal·lí	Triclínic	ρ _{calcd} , Mg m ⁻³	1.530
Grup espacial	$P\bar{1}$	Temperatura, K	153(2)
a, Å	11.1889(12)	Longitud d'ona, Å	0.71073
b, Å	14.1440(14)	μ, mm ⁻¹	0.812
c, Å	14.4425(14)	F(000)	936
α, deg	117.683(4)	R ₁ ^a	0.0699
β, deg	100.507(4)	wR ₂ ^b	0.1738
γ, deg	90.266(3)		

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

$$^b wR_2 = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{1/2}, \text{ on } w = 1 / [\sigma^2 F_o^2 + (0.0377P)^2 + 1.65P] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Taula IV-2. Angles i distàncies d'enllaç seleccionats per a **5bbe**.

5bbe			
Pd(1)-C(2)	2.197(6)	C(11)-Pd(1)-C(7)	117.6(3)
Pd(1)-C(3)	2.216(7)	C(6)-Pd(1)-C(7)	36.8(5)
Pd(1)-C(6)	2.211(11)	C(2)-Pd(1)-C(7)	151.9(3)
Pd(1)-C(7)	2.191(10)	C(3)-Pd(1)-C(7)	119.7(3)
Pd(1)-C(10)	2.185(7)	C(3)-C(2)-Pd(1)	72.3(4)
Pd(1)-C(11)	2.186(7)	C(1)-C(2)-Pd(1)	112.5(5)
C(10)-Pd(1)-C(11)	36.7(3)	C(2)-C(3)-Pd(1)	70.7(4)
C(10)-Pd(1)-C(6)	118.7(5)	C(4)-C(3)-Pd(1)	111.7(5)
C(11)-Pd(1)-C(6)	154.0(5)	C(5)-C(6)-Pd(1)	118.1(7)
C(10)-Pd(1)-C(2)	121.9(3)	C(7)-C(6)-Pd(1)	70.8(7)
C(11)-Pd(1)-C(2)	86.7(3)	C(8)-C(7)-Pd(1)	112.4(7)
C(6)-Pd(1)-C(2)	119.1(5)	C(6)-C(7)-Pd(1)	72.4(6)
C(10)-Pd(1)-C(3)	152.5(3)	C(11)-C(10)-Pd(1)	71.7(4)
C(11)-Pd(1)-C(3)	122.5(3)	C(9)-C(10)-Pd(1)	115.0(5)
C(6)-Pd(1)-C(3)	83.4(5)	C(10)-C(11)-Pd(1)	71.6(4)
C(2)-Pd(1)-C(3)	37.0(2)	C(12)-C(11)-Pd(1)	115.3(5)
C(10)-Pd(1)-C(7)	85.1(3)		

IV.3.3. Propietats redox i heterogeneïtzació

En el capítol II s'ha descrit l'electroquímica dels lligands **4** i dels complexos de tipus **5** contenint o no unitats de ferrocè en la seva estructura. S'ha vist que el potencial de l'ona Fe(III/II) no es veu alterat per la complexació amb el pal·ladi, i que l'ona irreversible associada a aquest últim varia en intensitat en funció dels grups aril del compost, veient-se incrementada per la presència de grups ferrocenílics en l'estructura. En el cas dels lligands i dels complexos preparats en aquest capítol, **4-5bbc**, **4-5cce**, **4-5cee**, el comportament electroquímic és totalment equivalent.

A la **Figura IV-12a** es mostren un conjunt de voltamperometries cícliques successives realitzades sobre una solució del complex **5cce** en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (TBAH), emprant un elèctrode de disc de grafit com a elèctrode de treball, $\text{Ag}/10 \text{ mM } \text{Ag}^+$ com a elèctrode de referència, i en condicions estrictament controlades d'aigua i d'oxigen dins una caixa de guants ($<1 \text{ ppm}$ de H_2O i O_2). Mitjançant un escombrat anòdic començant a 0.0 V , s'observa una primera ona associada a la parella redox Fe(III/II) a $E_{1/2} = 0.561 \text{ V}$ ($E_{p,a} = 0.680 \text{ V}$, $E_{p,c} = 0.442 \text{ V}$, $\Delta E_{1/2} = 232 \text{ mV}$). L'elevada diferència de potencial entre el pic anòdic i el catòdic per a aquesta ona és un fenomen habitual en sistemes de polimerització basats en complexos de metalls de transició^{3h} i està relacionat amb la naturalesa intrínseca de l'espècie immobilitzada, així com amb els múltiples processos que estan tenint lloc de manera simultània.¹¹ Un segon procés redox, menys intens i més ample, apareix en el primer cicle amb $E_{p,a} = 1.05 \text{ V}$ i s'assigna a l'oxidació irreversible del grup pirrol amb polimerització concomitant del monòmer (l'observació d'aquesta ona només en el primer cicle és un comportament típic d'aquest tipus de sistemes i es relaciona amb els canvis experimentats a la superfície de l'elèctrode després de la deposició de la primera capa de polipirrol^{11a,11c}). L'oxidació irreversible del Pd que s'observa en l'electroquímica dels sistemes no pirròlics hauria d'aparèixer aproximadament al mateix potencial en què s'observa l'oxidació del pirrol en aquests compostos, cosa que fa pensar que aquesta ona del Pd es veu emmascarada per la resposta electroquímica del grup pirrol.

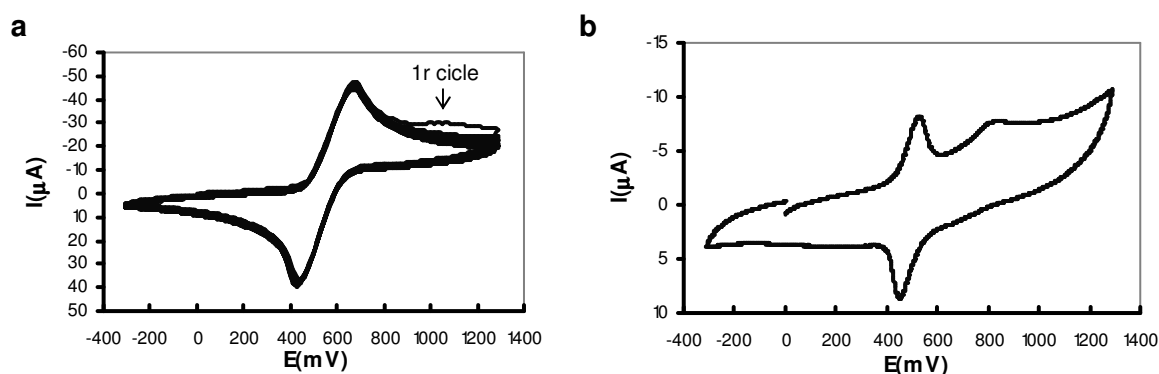


Figura IV-12. Voltamperometries cícliques del complex **5cce** (1mM) i del respectiu polímer polipirròlic **C/poli-5cce**, realitzades a l'interior d'una caixa de guants. (a) Creixement del polímer **C/poli-5cce** per ciclació del potencial entre 0 i 1.3 V, amb $u = 0.1 \text{ V/s}$, durant 20 cicles, en diclorometà + 0.1 M TBAH dins una caixa de guants. (b) Voltamperometria cíclica de l'elèctrode modificat en solució neta d'electròlit després de 10 cicles d'estabilització (2.19×10^{-11} mols de monòmer, $\Gamma = 3.10 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$)⁴³. Els potencials estan referits a $\text{Ag}/10 \text{ mM } \text{Ag}^+$.

⁴³ El recobriment de l'elèctrode i la quantitat de complex sobre aquest es calculen, en tots els experiments realitzats en aquest capítol, a partir de la integració de la càrrega corresponent a l'ona del ferroccè (Fe(III/II)) en la VC.

Escombrats successius del potencial en la regió compresa entre 0.0 i 1.3 V produeixen la polimerització progressiva dels grups pirrol i, per tant, són la via per a la preparació d'elèctrodes modificats, amb unitats del monòmer **5cce** ancorades covalentment a la cadena de polipirrol (**Figura IV-12a**). El seguiment del procés de polimerització en aquest tipus d'experiments es pot realitzar mitjançant l'increment de la intensitat de les ones característiques del monòmer. En aquest cas, però, la realització de 20 cicles successius entre els límits esmentats no mostra un increment perceptible en la intensitat de l'ona Fe(III/II), cosa que podria fer pensar, en principi, que no té lloc la formació del corresponent polímer (**C/poli-5cce**) en la superfície de l'elèctrode. Tanmateix, en transferir l'elèctrode a una solució neta d'electròlit (no contenint complex monomèric) s'observen les ones característiques del monòmer: l'ona de la parella redox Fe(III/II) ($E_{1/2} = 0.490$ V, $E_{p,a} = 0.538$ V, $E_{p,c} = 0.442$ V, $\Delta E = 96$ mV) i una segona ona amb $E_{p,a} = 0.83$ V, que es pot assignar a l'oxidació electroquímicament irreversible del pal·ladi en el sistema heterogeni. Així, té lloc la immobilització del complex sobre l'elèctrode, tot i no observar-se el procés visualment. Cal esmentar també que no s'observa cap senyal corresponent a l'esquelet de polipirrol, ja que el polímer s'obté en estat sobreoxidat, a causa del valor elevat del potencial anòdic emprat en el procés.^{11c}

Si la polimerització es realitza sobre el lligand macrocíclic corresponent, **4cce**, sota condicions equivalents, no s'observa cap ona entorn de 0.8 V. Aquesta observació, juntament amb el fet que aquests complexos polimeritzats han mostrat activitat catalítica en reaccions catalitzades per Pd(0) (veure més endavant en aquest capítol), permet afirmar que el pal·ladi es manté coordinat al lligand triolefínic en els elèctrodes modificats generats.

Les propietats electroquímiques de **5cee** respecte a **5cce** són idèntiques, excepte que l'ona corresponent al ferrocè en el cas de **5cee** té la meitat de la intensitat observada per a **5cce**, tal com era d'esperar, ja que aquest presenta només una unitat de ferrocè. Per al complex **5bbe**, l'absència de substituents ferrocenílics impedeix la monitorització electroquímica del procés de polimerització, dificultant la quantificació del polímer sobre l'elèctrode. Així doncs, de cara a possibles aplicacions catalítiques, en què és important controlar la quantitat de catalitzador en el medi, aquest complex no és prioritari. Per altra banda, els lligands corresponents, **4cce** i **4bbe**, poden ser immobilitzats de la mateixa manera que els respectius complexos de pal·ladi.

És important destacar que el procés de polimerització es pot realitzar fora de la caixa de guants, amb dissolvents anhidritzats, podent-se immobilitzar quantitats similars de catalitzador (**Figura IV-13**). Així, a diferència del que es podia esperar *a priori*, el procés d'electropolimerització dels monòmers **4** i **5** no es veu significativament influenciat per la humitat del medi, ni per la presència d'oxigen. Tanmateix, la resposta electroquímica del pal·ladi només s'ha observat en condicions rigorosament controlades dins la caixa de guants, tal com es pot veure si es compara, per exemple, la **Figura IV-13d** amb la **Figura IV-12b**, en què els experiments electroquímics s'han dut a terme a l'exterior i a l'interior de la caixa de guants, respectivament.

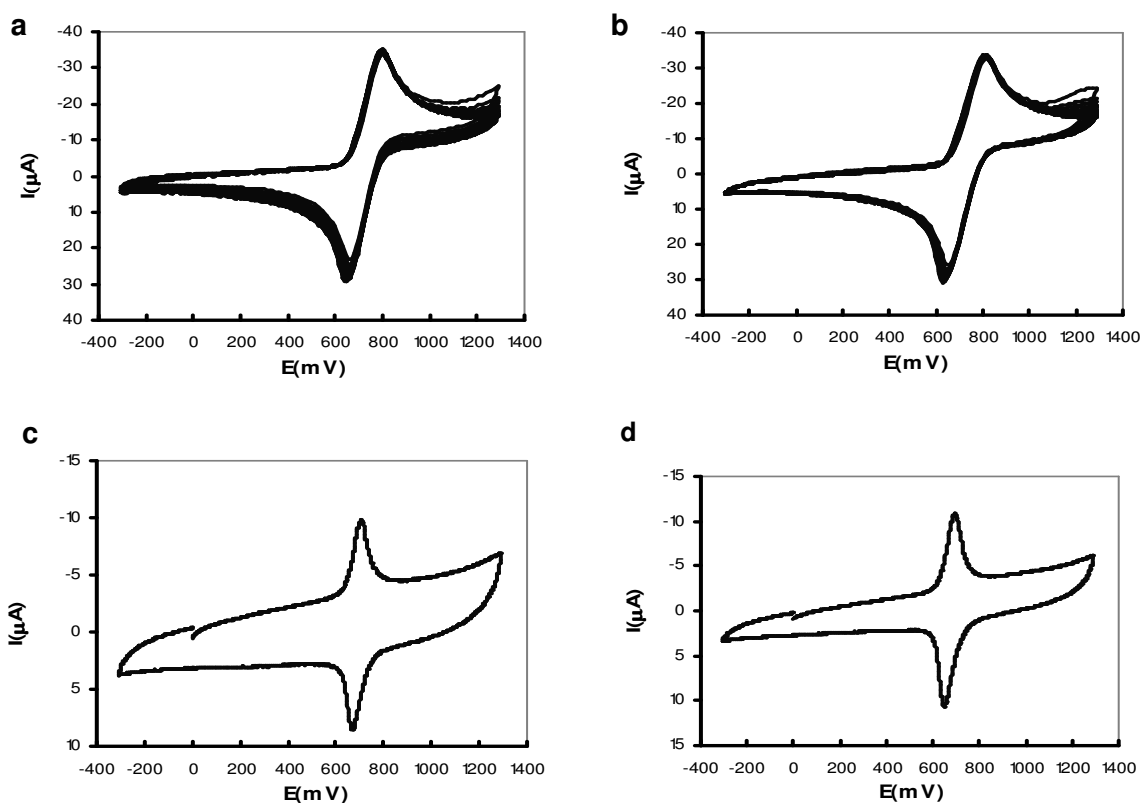


Figura IV-13. Voltamperometries cícliques fora de la caixa de guants del lligand **4cce** (1 mM) i del seu complex de Pd(0), **5cce** (1 mM), juntament amb els corresponents elèctrodes modificats (**C/poli-4cce** i **C/poli-5cce**). (a) i (b) Creixement dels polímers, **C/poli-4cce** i **C/poli-5cce** respectivament, per ciclació del potencial entre 0 i 1.3 V, amb $\nu = 0.1$ V/s, durant 20 cicles, en diclorometà + 0.1 M TBAH. (c) i (d) Voltamperometries cícliques dels elèctrodes modificats **C/poli-4cce** (2.73×10^{-11} mols monòmer, $\Gamma = 3.90 \times 10^{-10}$ mol/cm²) i **C/poli-5cce** (3.69×10^{-11} mols monòmer, $\Gamma = 5.27 \times 10^{-10}$ mol/cm²) respectivament, en solució neta d'electròlit després de 10 cicles d'estabilització. Els potencials estan referits a SSCE.

Per simplificar el mètode d'obtenció dels elèctrodes modificats des d'un punt de vista pràctic, i ja que dins la caixa de guants l'eficiència del procés no millora, totes les electropolimeritzacions posteriors s'han realitzat fora d'aquesta.

IV.3.3.1. Discussió del procés de polimerització

Tots els lligands i complexos avaluats s'han pogut electropolimeritzar per ciclació del potencial. El procés d'electropolimerització del monòmer es pot seguir amb l'increment de la intensitat de l'ona que s'agafa com a referència durant el procés de ciclació, en aquest cas l'ona Fe(III/II), que apareix entorn de 0.70 V respecte a SSCE. El pobre increment d'intensitat que s'observa durant el procés al llarg dels cicles successius, tant per als lligands com per als complexos, indica una baixa eficiència de polimerització que pot ser conseqüència de problemes cinètics durant el procés. Tot i no observar-se la polimerització de manera clara durant el procés de

ciclació del potencial, la generació dels elèctrodes modificats corresponents es fa evident en passar els elèctrodes a solució neta d'electròlit i observar la resposta electroquímica del monòmer.

Una altra evidència clara de què realment té lloc la immobilització s'obté en estudiar com varia el grau de deposició dels monòmers amb l'increment del nombre de cicles de potencial. L'experiment s'ha realitzat amb el complex **5cce**. S'han obtingut quatre elèctrodes modificats, **C/poli-5cce**, després de 10, 20, 30 i 40 cicles de potencial, emprant Ag/10 mM Ag⁺ com a elèctrode de referència. Les voltamperometries cícliques corresponents realitzades en una solució neta d'electròlit suport (**Figura IV-14**) mostren una intensitat de l'ona Fe(III/II) corresponent a $2.3 \cdot 10^{-11}$, $3.05 \cdot 10^{-11}$, $4.8 \cdot 10^{-11}$ i $3.94 \cdot 10^{-11}$ mols de complex **5cce** immobilitzat, respectivament. L'elèctrode corresponent als 40 cicles presenta menys complex immobilitzat en la superfície que el generat a partir de 30 escombrats del potencial. Aquest resultat es pot atribuir a la saturació del procés i al consegüent despreniment d'una part del film dipositat sobre l'elèctrode.

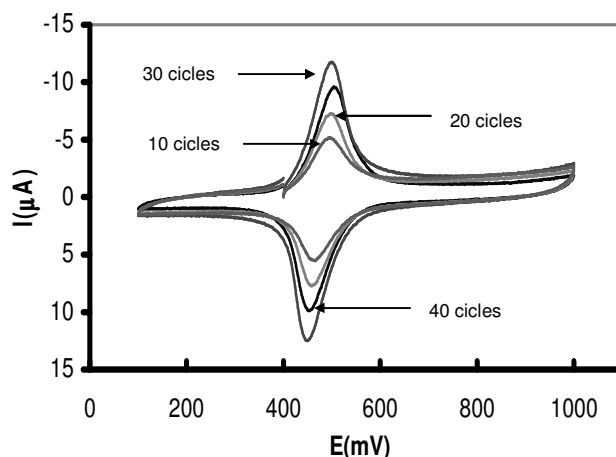


Figura IV-14. Voltamperometries cícliques en solució neta d'electròlit corresponents a diferents **C/poli-5cce** generats després de 10, 20, 30 i 40 cicles, tal com s'indica a la figura. Els potencials estan referits a Ag/10 mM Ag⁺.

Els films obtinguts són altament estables. Després d'efectuar més de 40 cicles d'escombrat en la regió de potencial compresa entre -2.0 i 2.0 V, en solució neta d'electròlit, la disminució de la intensitat de l'ona Fe(III/II) és insignificant. Aquesta estabilitat dels polímers obtinguts, malgrat que els monòmers **4cce** i **5cce** contenen només un únic grup pirrol per cada molècula, és sorprenent. La majoria d'elèctrodes modificats amb complexos contenant grups *N*-pirrol necessiten, per tenir una mínima estabilitat, almenys dos grups pirrol per centre metàl·lic, per afavorir els processos de *cross-linking* durant la polimerització i disminuir d'aquesta manera la solubilitat del polímer, fent-lo més robust.^{11c} Tot i això, en el present estudi no s'observa un increment significatiu de la quantitat de monòmer dipositat quan la polimerització es realitza partint de monòmers amb dos grups pirrol, **4-5cce**.

Per a tots els lligands i complexos polimeritzats, cal remarcar també la sorprenent estabilitat dels films obtinguts malgrat el tret estructural, contraproduent segons la literatura, de presentar els grups *N*-pirrol directament units al grup fenil del macrocicle, i no enllaçats a aquest mitjançant una cadena flexible. Per al cas de porfirines de cobalt^{11c,18a} es troba descrit que els monòmers amb el pirrol directament unit al fenil han presentat força menys eficiència de polimerització que els seus anàlegs amb cadena flexible, a causa de l'impediment estèric entre els monòmers en la matriu polipirròlica.

IV.3.3.2. Adaptació de l'elèctrode suport a les necessitats de les catàlisis a realitzar

Un cop vist el comportament dels complexos de Pd(0) ancorats sobre elèctrodes de disc de grafit, s'ha procedit a la seva polimerització sobre elèctrodes d'elevada superfície, de tipus feltre de carboni (1.0 × 0.5 × 0.5 cm), per tal d'adaptar l'elèctrode suport a les necessitats de les catàlisis heterogènies a realitzar, i poder immobilitzar una major quantitat de catalitzador. El procés de polimerització s'ha dut a terme amb solucions de concentració aproximadament 1 mM dels complexos respectius, **5cce** i **5cee**, seguint el mateix protocol que amb els elèctrodes de disc de grafit i generant els corresponents films, **C-felt/poli-5cce**, **C-felt/poli-5cee**. Amb aquest mètode s'han preparat diferents elèctrodes modificats que contenen entre 1.40 i 16.80 nmol de Pd en la superfície, cosa que evidencia que l'efectivitat de la polimerització es troba fortament influenciada per factors externs i és poc reproducible.

És important mencionar que els elèctrodes modificats han estat sotmesos a un canvi de solvent abans d'efectuar les catàlisis, ja que la polimerització té lloc en dissolvent diclorometà i la catàlisi en toluè. Així doncs, abans de ser utilitzats, els feltres es transfereixen i es deixen establir, durant un dia, en el si de toluè.

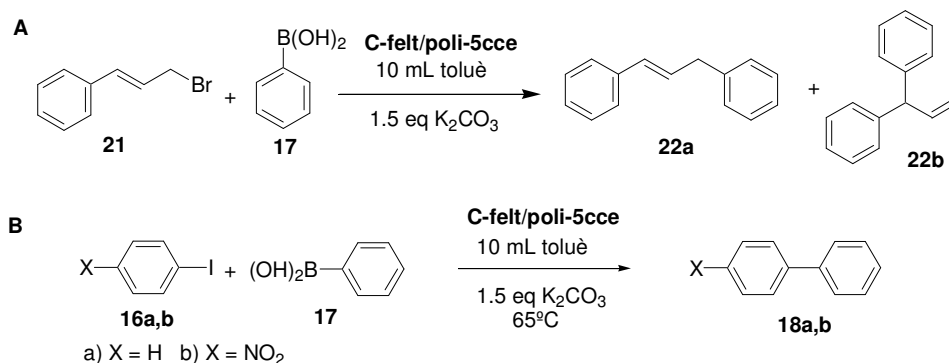
IV.3.4. Activitat catalítica heterogènia

Tal com s'ha comentat en el capítol I, "Introducció general", els complexos de Pd(0) de tipus **5** són catalitzadors eficients en reaccions de formació d'enllaços C-C, tals com l'acoblament creuat de Suzuki o la reacció de Heck. Aquests tipus de reaccions disposen en l'actualitat de bons catalitzadors homogenis, amb excel·lent activitat. Tot i això, el principal aspecte a millorar és la recuperació del catalitzador del medi de reacció i la seva posterior reutilització.

Per als complexos de tipus **5** s'han obtingut excel·lents resultats, tant pel que fa al rendiment com a la recuperació del catalitzador, i tant en fase homogènia com heterogènia, en la reacció de Suzuki (**Esquema IV-19**). En aquest capítol s'ha dissenyat una nova versió heterogènia d'aquests catalitzadors macrocíclics mitjançant electropolimerització del grup pirrol. Així doncs, el pas següent ha estat avaluar l'eficiència en catàlisi dels nous materials preparats i comparar els resultats amb els ja existents.

Per examinar l'eficiència catalítica i la possibilitat de recuperació dels sistemes heterogenis dissenyats, s'ha emprat el material generat a partir del complex **5cce**: **C-felt/poli-5cce**. S'han

estudiat dues reaccions d'acoblament creuat de Suzuki: la reacció del bromur de cinnamil, **21**, amb l'àcid benzenborònic, **17**, per obtenir el *trans*-1,3-difenilpropè, **22a**, juntament amb quantitats minoritàries del regioisòmer **22b**; i la reacció de l'àcid benzenborònic, **17**, amb diferents iodoarens, **16a-b**, per obtenir els corresponents bifeníls, **18a-b**.



Esquema IV-19. Acoblaments creuats de Suzuki assajats.⁴⁴

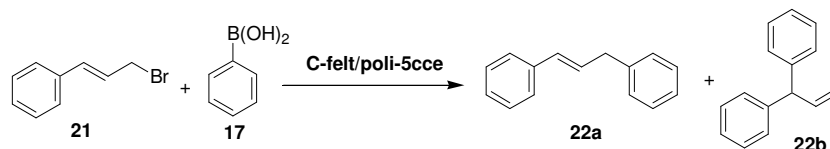
Experimentalment, les catàlisis s'han dut a terme agitant una mescla de reacció que conté l'halur orgànic corresponent, l'àcid benzenborònic, el carbonat potàssic i el catalitzador immobilitzat sobre la superfície de l'elèctrode, en toluè anhidre i cuidadosament desgasat, sota atmosfera de nitrogen. L'elèctrode modificat es recupera del medi de reacció retirant-lo del baló i rentant-lo diverses vegades amb toluè net i amb agitació vigorosa per eliminar les restes de sals, reactius o productes que hi pugui haver adherides. A continuació es reutilitza en una nova catàlisi. A la **Taula IV-3** i a la **Taula IV-4** es mostren els resultats de catàlisi obtinguts en els dos tipus de reaccions assajades, que es discuteixen a continuació.

Pel que fa a l'acoblament entre l'àcid benzenborònic i el bromur de cinnamil (reacció A, **Esquema IV-19**), les entrades 1-4 corresponen als resultats obtinguts en quatre utilitzacions consecutives del mateix catalitzador heterogeni **C-felt/poli-5cce**. L'entrada 1 de la **Taula IV-3** mostra que a 27 °C i després de 24 hores de reacció, el sistema "**C-felt/poli-5cce**, 16.8 nmol / **21**, 15 mM / **17**, 22.5 mM / K₂CO₃, 22.5 mM/toluè", fins a un volum total de 10 mL, és capaç de generar 7.65 mM de *trans*-1,3-difenilpropè, **22a**, i 1.50 mM del seu producte isomèric 3,3-difenilpropè, **22b**. Aquests valors impliquen una conversió de substrat del 61 % amb un TON ("turnover number") de 5483 cicles. L'entrada 2 mostra que l'activitat del catalitzador continua augmentant fins a 48 hores de reacció, però en menor proporció, per diverses raons: a) la menor concentració de reactius en avançar la reacció, b) la menor concentració de catalitzador com a conseqüència d'una petita quantitat de *leaching* (es discutirà més endavant) i c) la desactivació parcial del catalitzador suportat a causa de reaccions secundàries no desitjades. Aquest últim punt es fa evident si s'examinen les entrades 3 i 4, en què el material catalític ha estat reutilitzat de nou, observant-se una davallada important de l'activitat catalítica. És

⁴⁴ La numeració dels substrats i productes de les catàlisis de Suzuki assajades s'ha fet concordar amb la del capítol II.

interessant remarcar aquí que a aquesta temperatura la relació isomèrica (**22a/22b**) es manté relativament constant en el rang 5.0-7.0.

Taula IV-3. Acoblaments creuats de Suzuki del bromur de cinnamil, **21**, amb l'àcid benzenborònic, **17**.



Entrada	T, °C	Subs, mM	Cat, % ^a (nmol)	Subs/ Cat ^b	Temps, h	Prod, mM	Conv, %	TON
1	27	21 (15.0)	1.12.10 ⁻² (16.80)	8929	24	22a (7.65) 22b (1.50)	61	5483
2	27	21 (15.0)	1.12.10 ⁻² (16.80)	8929	48	22a (10.50) 22b (1.65)	81	7226
3	27	21 (15.0)	1.12.10 ⁻² (16.80) ^c	8929	24	22a (2.10) 22b (0.30)	16	1404
4	27	21 (15.0)	1.12.10 ⁻² (16.80) ^c	8929	48	22a (2.85) 22b (0.45)	22	1947
5	65	21 (15.0)	7.27.10 ⁻³ (10.91)	13761	24	22a (13.50) 22b (0.90)	96	12518
6	65	21 (15.0)	7.27.10 ⁻³ (10.91) ^c	13761	24	22a (12.90) 22b (0.45)	89	12231
7	65	21 (15.0)	7.27.10 ⁻³ (10.91) ^d	13761	24	22a (7.20) 22b (0.45)	51	7027
8	65	21 (15.0)	5.14.10 ⁻³ (7.71)	19455	24	22a (15.00) 22b (0.00)	100	19455
9	65	21 (15.0)	5.14.10 ⁻³ (7.71) ^c	19455	24	22a (8.70) 22b (0.60)	62	12102
10	65	21 (15.0)	5.14.10 ⁻³ (7.71) ^d	19455	24	22a (5.40) 22b (1.05)	51	8392
11	65	21 (15.0)	3.73.10 ⁻³ (5.60)	26788	24	22a (15.00) 22b (0.00)	100	26786
12	65	21 (15.0)	3.73.10 ⁻³ (5.60) ^c	26788	24	22a (4.95) 22b (0.75)	38	10071

Continuació Taula IV-3.

13	65	21 (80.0)	$9.30 \cdot 10^{-4}$ (1.40)	107527	24	22a (67.20) 22b (4.00)	89	95249
14	65	21 (80.0)	$9.30 \cdot 10^{-4}$ (1.40) ^c	107527	24	22a (52.80) 22b (4.00)	71	79805
15	65	21 (80.0)	$9.30 \cdot 10^{-4}$ (1.40) ^d	107527	24	22a (32.80) 22b (2.40)	44	47970

^a Cat representa **C-felt/poli-5cce**. % és el percentatge molar de complex de Pd en el polímer en relació al substrat. Entre parèntesis s'indica la quantitat total de complex de Pd en el polímer en nanomols. ^b Relació molar. ^c Primera reutilització. ^d Segona reutilització. ^e Tercera reutilització.

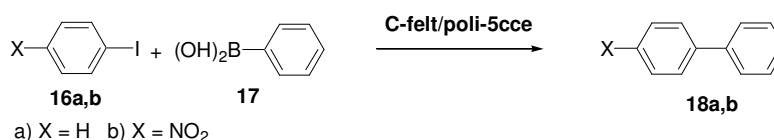
Les entrades 5-7 de la **Taula IV-3** mostren un increment espectacular de l'activitat catalítica quan la temperatura i la relació Subs/Cat s'incrementen des de 27 fins a 65 °C i des de 8929 fins a 13761, respectivament, mantenint la resta de paràmetres del sistema invariants. En particular, l'entrada 5 mostra una conversió del 96 % en 24 hores, amb una relació isomèrica de 15.0. Aquest resultat indica clarament que, incrementant la temperatura i la relació Subs/Cat, els camins de reacció que condueixen a l'obtenció de **22a** estan cinèticament afavorits respecte aquells que condueixen a **22b**. Les entrades 6 i 7 mostren l'efecte de reutilitzar el catalitzador, després de rentar-lo adequadament, en un sistema nou, observant-se una lleugera davallada de l'activitat. Per altra banda, s'obté una conversió del 100 % amb un 100 % de puresa isomèrica en l'entrada 8, quan la temperatura es manté a 65 °C, però la relació Subs/Cat s'incrementa a 19455. Valors similars s'obtenen en l'entrada 11, on es té una relació Subs/Cat encara més gran, de 26788, tot i que ara la desactivació del catalitzador és més severa en reutilitzar-lo (comparar entrades 9 i 12). Finalment, en les entrades 13-15 la relació Subs/Cat s'incrementa fins a 107527. Aquesta disminució important de la concentració de catalitzador en el sistema es tradueix en una lleugera disminució de la conversió (89 %) i de la selectivitat (16.8), però també en una reducció de la desactivació del sistema catalític en reutilitzar-lo (entrades 14 i 15). A més, es genera un TON global de 223024 cicles. Aquest valor representa un ordre de magnitud superior respecte als resultats prèviament descrits a la literatura, on s'ancoren complexos similars de Pd però emprant poliestirè com a matriu polimèrica.^{35a}

Els resultats comentats abans mostren clarament que, per al sistema catalític en estudi, la temperatura i la relació Subs/Cat són paràmetres clau que influeixen fortament l'activitat catalítica. En particular, la relació Subs/Cat pot modular: a) la conversió de substrat, b) la selectivitat isomèrica, c) la capacitat de reutilització i d) el TOF a l'igual que el TON.

Els substrats de tipus iodoarè han estat també estudiats en reaccions d'acoblament amb l'àcid benzenborònic, **17** (reacció B, **Esquema IV-19**). Les entrades 1-4 de la **Taula IV-4** mostren els resultats obtinguts quan **17** reacciona amb el iodobenzè, **16a**, i les entrades 5-8 corresponen a la reacció amb el 4-iodonitrobenzè, **16b**, utilitzant un sistema catalític similar al cas anterior, a

65 °C i després de 24 hores de reacció. En aquests casos les conversions han estat menors (entrades 1 i 5), però sorprenentment el catalitzador s'ha pogut reutilitzar sense pèrdua significativa d'activitat (entrades 2 i 6). Tanmateix, en la segona reutilització (entrades 3 i 7) l'activitat catalítica es redueix fins al 50 % de la conversió inicial, i en la tercera (entrades 4 i 8) aquesta es redueix dramàticament obtenint-se només un 4 % de conversió del substrat. Les catàlisis s'han efectuat amb concentracions molt elevades de substrat, ja que la dilució ha resultat ser contraproductiu.

Taula IV-4. Acoblaments creuats de Suzuki dels iodoarens, **16a-b**, amb l'àcid benzenborònic, **17**.



Entrada	T, °C	Subs, mM	Cat, % ^a (nmol)	Subs/ Cat ^b	Temps, h	Prod, mM	Conv, %	TON
1	65	16a (87.4)	1.56.10 ⁻³ (13.63)	64103	24	18a (18.35)	21	13529
2	65	16a (87.4)	1.56.10 ⁻³ (13.63) ^c	64103	24	18a (17.04)	19.5	12500
3	65	16a (87.4)	1.56.10 ⁻³ (13.63) ^d	64103	24	18a (8.74)	10	6618
4	65	16a (87.4)	1.56.10 ⁻³ (13.63) ^e	64103	24	18a (3.50)	4	2676
5	65	16b (78.7)	1.51.10 ⁻³ (11.88)	66225	24	18b (23.61)	30	19773
6	65	16b (78.7)	1.51.10 ⁻³ (11.88) ^c	66225	24	18b (25.97)	33	21850
7	65	16b (78.7)	1.51.10 ⁻³ (11.88) ^d	66225	24	18b (13.77)	17.5	11581
8	65	16b (78.7)	1.51.10 ⁻³ (11.88) ^e	66225	24	18b (3.15)	4	2431

^a Cat representa **C-felt/poli-5cce**. % és el percentatge molar de complex de Pd en el polímer en relació al substrat. Entre parèntesis s'indica la quantitat total de complex de Pd en el polímer en nanomols. ^b Relació molar. ^c Primera reutilització. ^d Segona reutilització. ^e Tercera reutilització.

Una de les raons de la baixa conversió assolida en aquestes catàlisis i de l'estancament de les reaccions podria ser que la base requerida, K₂CO₃, no és soluble en toluè anhidre quedant en

suspensió. Aquesta pot quedar adherida al feltre, dificultant o fins i tot arribant a impedir, l'accessibilitat dels substrats al catalitzador.⁴⁵ Aquest problema s'acusa molt més en el cas de les catàlisis amb iodoarens, ja que la concentració de carbonat en el medi és molt més elevada que en el cas del bromur de cinnamil. És conegut que en reaccions homogènies sovint és desitjable utilitzar un solvent on la base o la sal formada com a subproducte de la catàlisi hi siguin insolubles, ja que així és més senzilla la seva eliminació de la mescla de reacció. Amb un catalitzador heterogeni, però, la base insoluble o la sal poden precipitar sobre la superfície del catalitzador bloquejant-lo de cara a poder seguir convertint el reactiu. Per aquesta raó, s'ha intentat solucionar el problema utilitzant un sistema homogeni base/dissolvent. Les proves realitzades i els resultats obtinguts per l'acoblament amb el 4-iodonitrobenzè es mostren a la **Taula IV-5**.

Taula IV-5. Intents per a millorar la conversió en l'acoblament entre l'àcid fenilborònic, **17**, i el 4-iodonitrobenzè, **16b**.

O=[N+]([O-])c1ccc(I)cc1 + Oc1ccccc1B(O)O
 $\xrightarrow{\text{C-felt/poli-5cce}}$
O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)-c2ccccc2

16b **17** **18b**

Entrada	[16b] (mM)	Base	Temperatura (°C)	Temps Reacció (h)	Rendiment 18b (%)
1	78.7	Et ₃ N	65	24	traces
2	78.7	MeN(Cy) ₂	65	24	traces
3	78.7	Proton Sponge ^a	65	24	traces
4	78.7	K ₂ CO ₃ / aigua (10:1)	65	24	0
5	78.7	K ₂ CO ₃	80	24	32

^a 1,8-bis-(dimetilamino)naftalina.

En primer lloc, per intentar solucionar el problema s'han emprat bases solubles del tipus amina terciària (entrades 1-3). La primera que s'ha provat és la trietilamina, àmpliament emprada com a base en aquest tipus de reaccions. Malauradament, no s'ha observat formació de producte en quantificar per GC. En ser una amina bastant nucleòfila, pot provocar la descoordinació del Pd(0) de l'interior del macrocicle en el sistema catalític, provocant la seva desactivació. Per això, en segon lloc, s'han utilitzat altres bases solubles més voluminoses i, per tant, menys nucleòfiles (entrades 2 i 3). Els resultats observats són, però, idèntics als de l'entrada 1, cosa

⁴⁵ Tachikawa, H.; Suchida, T. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 277.

que ha portat a pensar que aquestes amines potser no són suficientment bàsiques com per eliminar l'equivalent d'àcid que es genera en cada volta del cicle catalític. L'eliminació d'aquest àcid és indispensable perquè es pugui donar el cicle.

Com a últim intent, s'ha provat la solubilització del carbonat del medi en la mínima quantitat d'aigua. Així s'aconsegueix no tenir sòlid en suspensió (entrada 4). Tanmateix, l'aigua ha resultat ser totalment contraproductent en el sistema, no observant-se gens de conversió. Aquest fet resulta estrany, ja que s'ha demostrat amb anterioritat que la presència d'aigua en les catàlisis homogènies dels complexos **5** és molt beneficiosa (veure capítol II). En treure el feltre del baló de reacció s'observa que està recobert per una pel·lícula d'aigua. Així, sembla que l'aigua probablement impedeix la bona difusió dels substrats per l'interior del feltre. En la literatura es troben casos com aquest, en què l'aigua millora les catàlisis homogènies, però és contraproductent en les heterogènies.⁴⁶

Un altre intent per augmentar la conversió ha consistit en augmentar la temperatura de reacció (entrada 5), ja que augmentant la velocitat de la reacció pot ser que s'assoleixi una major conversió en el mateix temps (abans que l'elèctrode quedi obstruït per les sals presents en el medi). Observant la conversió assolida i comparant-la amb la de l'entrada 5 de la **Taula IV-4**, no hi ha canvis significatius. Així doncs, se segueix treballant a 65 °C, ja que són condicions més suaus i, per tant, menys crítiques per a l'estabilitat del catalitzador, de cara a la seva possible reutilització.

També s'han fet proves emprant altres dissolvents més polars, com per exemple el THF o la DMF, però en cap cas no s'han millorat els resultats.

És important esmentar que també s'han assajat aquestes reaccions d'acoblament creuat de Suzuki emprant com a catalitzador heterogeni els elèctrodes modificats obtinguts a partir del complex **5cce**, **C-felt/poli-5cce**. Tot i que aquest complex presenta dues unitats pirròliques en l'estructura, el procés d'electropolimerització no millora significativament respecte a **5cce**. Tanmateix, calia provar aquest sistema com a catalitzador, ja que aquesta modificació estructural podia influir en l'estabilitat del film polipirròlic generat, i per tant, en la seva potencial activitat catalítica i capacitat de reutilització. Malauradament, els resultats obtinguts amb aquest nou sistema no han millorat els del sistema **C-felt/poli-5cce**.

IV.3.4.1. Avaluació del *leaching* de pal·ladi

Per avaluar el grau de *leaching* (despreniment) de pal·ladi des del suport fins a la solució durant els experiments de catàlisi en les reaccions d'acoblament creuat de Suzuki, s'ha realitzat una anàlisi quantitativa de Pd emprant la tècnica d'espectroscòpia d'absorció atòmica. Els resultats obtinguts indiquen que un 5 % del Pd inicialment immobilitzat en la superfície de l'elèctrode se solubilitza en el medi durant les 24 primeres hores de reacció. Tot i això, aquesta quantitat de

⁴⁶ Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *App. Catal. A* **2002**, 236, 179.

pal·ladi després no catalitza significativament la reacció d'acoblament, com s'ha demostrat realitzant el següent experiment: passades 12 hores de reacció es treu el catalitzador heterogeni, **C-felt/poli-5cce**, del si de la reacció i es deixa evolucionar el sistema sota les mateixes condicions fins a 24 hores (veure entrada 5, **Taula IV-4**), comparant-se després els valors de conversió assolits. La conversió es manté igual, per tant, la reacció no avança sense la presència del catalitzador dipositat en l'elèctrode. Aquest experiment és, doncs, una prova de què la catàlisi estudiada té únicament un component heterogeni.⁴⁷

També s'han realitzat els blancs apropiats de les catàlisis en absència del complex de pal·ladi. Per al bromur de cinnamil, **21**, sota condicions similars a les de l'entrada 11 (**Taula IV-3**), la conversió observada és del 30 %. Aquesta conversió decreix fins només l'11 % en disminuir la temperatura del sistema de 65 a 27 °C (entrada 1, **Taula IV-3**). En el cas dels iodoarens la conversió és totalment negligible. Per al cas particular del iodobenzè, **16a**, també s'ha demostrat que tot el bifeníl, **18a**, generat en les catàlisis prové de la reacció d'acoblament creuat, i no d'una possible reacció secundària d'homoacoblament de l'àcid fenilborònic⁴⁸, **17**, amb si mateix. Aquests resultats s'han publicat recentment.⁴⁹

IV.3.5. Millora del procés d'electropolimerització dels complexos **5**⁵⁰

Tal com s'indica a la **Taula IV-3** i a la **Taula IV-4**, la quantitat de catalitzador que s'aconsegueix immobilitzar en els feltres generant homopolímers pel mètode de ciclació del potencial és de pocs *nanomols*. Aquests valors representen en el millor dels casos un 0.01 % de catalitzador respecte al reactiu limitant. Considerant que normalment s'empra un 5 % de catalitzador en estudis catalítics amb complexos de tipus **5**, sembla evident pensar que s'aconseguirien millorar els resultats de les catàlisis si s'aconseguís incrementar la quantitat de catalitzador immobilitzat en els elèctrodes. D'aquesta manera, a més, els temps de reacció es reduirien, podent-se minimitzar fins i tot el problema que suposa l'ús d'una base en suspensió. Els estudis realitzats a partir d'aquest moment s'han centrat en assolir aquest objectiu.

A banda del procediment d'electropolimerització per ciclació del potencial, a la literatura es descriu un segon mètode d'immobilització de complexos amb grups pirrol sobre la superfície d'elèctrodes per electrodeposició a potencial controlat. Aquesta opció és la següent que s'ha avaluat amb els complexos de tipus **5**.

⁴⁷ Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.

⁴⁸ Aramendia, M. A.; Lafont, F.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3592.

⁴⁹ Lobet, A.; Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Roglans, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1601.

⁵⁰ Tots els experiments recollits en aquest apartat es van realitzar durant la meua estada predoctoral a Grenoble (França), al *Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox* (CNRS UMR 5630), de la Universitat Joseph Fourier, sota la direcció dels doctors Alain Deronzier i Marie Nöelle Collomb. Setembre-desembre **2004**.

IV.3.5.1. Electrodeposició a potencial controlat

La principal dificultat d'aquest mètode és trobar el potencial òptim d'electropolimerització, el qual varia en funció del monòmer. Després d'una certa experimentació s'ha vist que en el cas dels complexos **5** el potencial òptim és de 0.6 V (vs Ag/10 mM Ag⁺). La **Figura IV-15** mostra els polímers polipirròlics **C/poli-5cce** i **C/poli-5cee** obtinguts, per aplicació d'una càrrega total de 3 mC, a un potencial de 0.6 V (vs Ag/10 mM Ag⁺), sobre una solució 1 mM del monòmer corresponent en diclorometà + 0.1 M *nBu*₄NClO₄ (TBAP), i després de transferir-los a una solució neta d'electròlit.

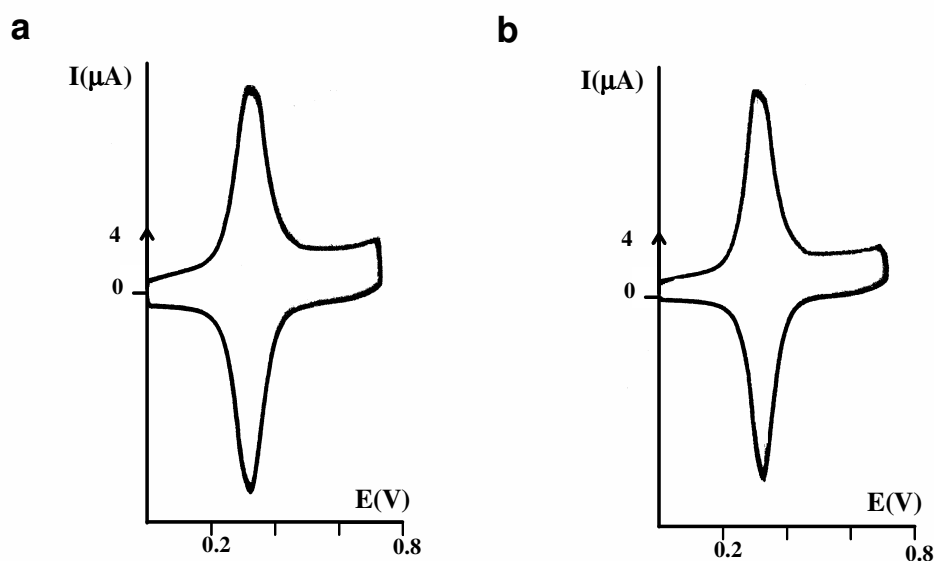


Figura IV-15. Voltamperometries cícliques dels elèctrodes modificats: (a) **C/poli-5cce** (1.43×10^{-10} mols monòmer, $\Gamma = 2.02 \times 10^{-9}$ mol/cm²); i (b) **C/poli-5cee** (3.13×10^{-10} mols monòmer, $\Gamma = 4.43 \times 10^{-9}$ mol/cm²) obtinguts aplicant una càrrega de 3 mC sobre una solució 1 mM del monòmer. $\nu = 0.1$ V/s.

Comparant el recobriment de la superfície de l'elèctrode, Γ , per als dos polímers, es pot veure que el complex amb dos grups pirrol, **5cee**, permet immobilitzar aproximadament el doble de monòmer que **5cce**. Aquests resultats es poden explicar d'acord amb les diferències estructurals entre ells, ja que l'eficiència de l'electropolimerització augmenta en augmentar el nombre d'unitats pirròliques per monòmer.^{11c,3h} Tot i que **5cee** millora els resultats obtinguts per a **5cce**, el principal problema per treballar-hi és la més baixa solubilitat en diclorometà (dissolvent en què té lloc l'electropolimerització), com a resultat de la presència dels dos grups pirròlics en l'estructura macrocíclica.

S'han generat també els corresponents polímers polipirròlics sobre la superfície d'elèctrodes d'elevada superfície de tipus feltre (1.0 x 1.0 x 0.5 cm). La **Figura IV-16** mostra l'elèctrode modificat **C-felt/poli-5cce** obtingut per aplicació de 100 mC de càrrega, a potencial aplicat de

0.7 V (vs Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl)), sobre una solució 1 mM de **5cce** en diclorometà + 0.1 M TBAP. En transferir l'elèctrode a solució neta d'electròlit s'observa clarament l'ona Fe(III/II) de les unitats ferroceníliques del macrocicle a $E_{1/2} = 0.77$ V.

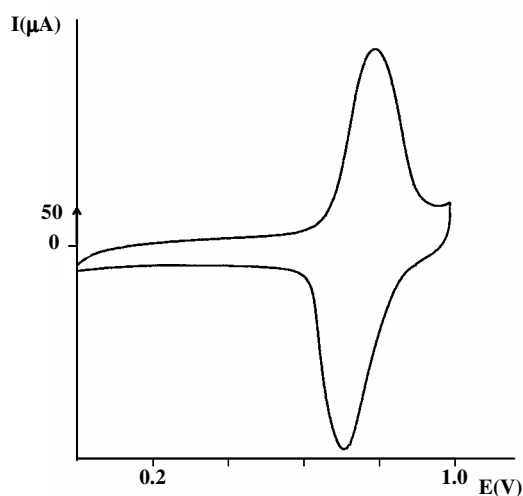


Figura IV-16. Voltamperometria cíclica de l'elèctrode modificat **C-felt/poli-5cce** obtingut sobre feltre aplicant una càrrega de 100 mC (3.64×10^{-8} mols monòmer). $\nu = 5$ mV/s.

A diferència dels polímers dipositats per ciclació, amb aquest mètode els resultats són completament reproduïbles, podent-se controlar la quantitat de complex sobre l'elèctrode a partir de la quantitat de càrrega aplicada al sistema. Si a més es compara el nombre de mols de monòmer immobilitzats que s'havien obtingut en els materials preparats per ciclació (valors entre 1.4 i 16.8 nmol de metall), amb el valor que s'obté aplicant 100 mC de càrrega a potencial constant (36.4 nmol), es pot concloure que amb la nova estratègia es pot immobilitzar com a mínim dues vegades més de monòmer en l'elèctrode.

Tot i que amb aquest mètode s'incrementa sensiblement la càrrega de metall dels materials heterogenis, aspecte molt interessant de cara a les aplicacions catalítiques, no se solucionen els problemes d'impediment estèric entre els monòmers en el polímer deguts a la rigidesa estructural i voluminositat de l'estructura macrocíclica. Solventar aquest problema pot millorar encara més el procés d'electropolimerització. Es poden seguir dues estratègies: (1) introduir flexibilitat a l'estructura a partir del disseny d'una nova estratègia sintètica que porti a obtenir un complex amb unitats aríliques del tipus que es mostra a la **Figura IV-17(1)**, en què el pirrol es troba separat de l'aril del macrocicle per una cadena flexible; (2) espaiar els macrocicles en l'estructura del polímer per copolimerització amb un altre monòmer pirròlic, amb bones propietats de polimerització, que actuï només com a agent de dilució (**Figura IV-17(2)**).

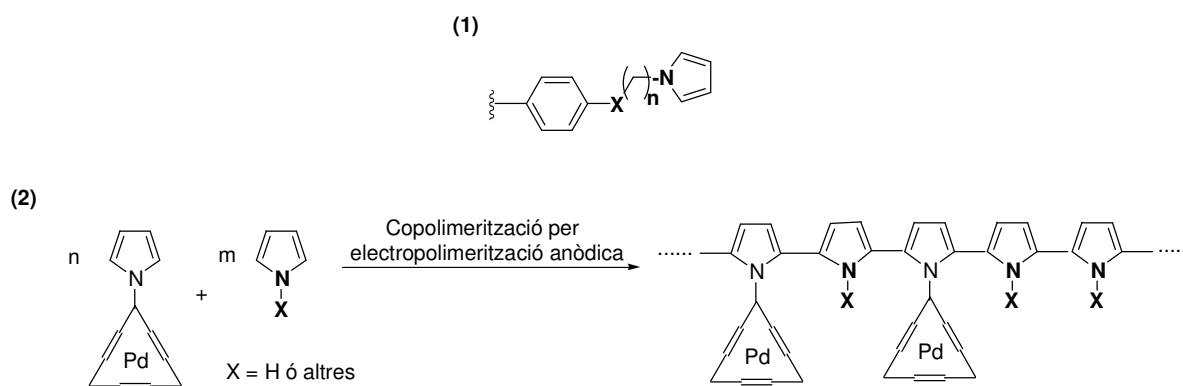


Figura IV-17

S'ha treballat en els dos sentits, aprofitant que s'ha pogut obtenir el complex **5cch** (Figura IV-18), que presenta una cadena etilendiamínica flexible entre el grup polimeritzable i el fenil de la sulfonamida, a diferència dels complexos **5bbe**, **5cce** i **5cee**. La seva preparació s'ha detallat en l'apartat IV.3.1.3 d'aquest capítol.

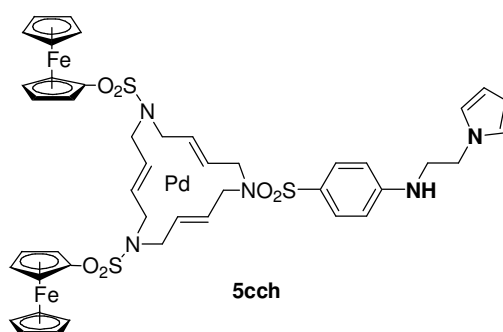


Figura IV-18

IV.3.5.2. Estudi electroquímic i heterogeneïtzació del complex **5cch**

El comportament electroquímic del complex **5cch** és totalment equivalent al comentat per a **5cce**. Pel que fa a les seves propietats d'electropolimerització, l'estratègia a potencial fixe ha estat de nou la que ha donat millors resultats pel que fa a la quantitat de complex immobilitzat. La Figura IV-19 mostra la VC en acetonitril del polímer, **C/poli-5cch**, obtingut en aplicar una càrrega de 3 mC a un potencial de 0.6 V (vs Ag/10 mM Ag⁺) sobre una solució 1 mM del complex en diclorometà + 0.1 M de TBAP. S'ha realitzat la VC del polímer format en acetonitril, ja que en diclorometà hi és altament soluble, desancorant-se ràpidament de la superfície de l'elèctrode en efectuar ciclacions successives.

Per comparació amb els resultats de **5cce** i **5cee** (Figura IV-15), es pot observar que el complex **5cch** permet immobilitzar sobre l'elèctrode de treball el doble de complex que en el cas de **5cee**, i entre 4 i 5 vegades més que per a **5cce**. Aquests resultats eren d'esperar, d'acord amb la literatura, ja que en general l'eficiència de polimerització disminueix si el grup

polimeritzable està directament unit a l'anell macrocíclic.^{11c} Tanmateix, el desancorament del film de la superfície de l'elèctrode en diclorometà pot significar una menor estabilitat del polímer i, per tant, una menor aplicabilitat en catàlisi.

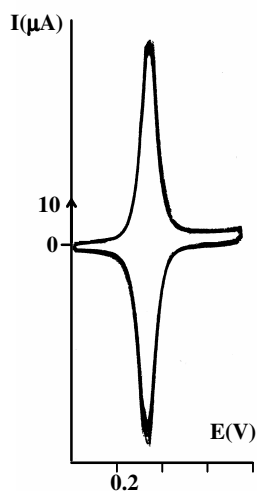


Figura IV-19. Voltamperometria cíclica en acetonitril + 0.1M TBAP de l'elèctrode modificat **C/poli-5cch** (6.53×10^{-10} mols monòmer, $\Gamma = 9.23 \times 10^{-9}$ mol/cm²) obtingut aplicant una càrrega de 3 mC sobre una solució 1 mM del complex. $\nu = 0.1$ V/s.

Es troba descrit a la literatura que la presència de grups amina lliures en els monòmers pirròlics pot inhibir l'electropolimerització. Per contra, quan aquesta funció es troba protonada l'electropolimerització és possible.^{17,51} Per al complex **5cch** es va dur a terme la polimerització en presència i en absència d'àcid HClO₄, però no es van apreciar diferències significatives.

IV.3.5.3. Generació de materials copolimèrics

Com ja s'ha comentat anteriorment, els problemes d'impediment estèric en monòmers voluminosos com les porfirines metàl·liques poden impedir un creixement eficient del polímer durant el procés d'electropolimerització. Per solucionar aquest problema, els exemples que es troben a la literatura apunten a la generació d'estructures copolimèriques amb monòmers pirròlics, gairebé sempre el mateix pirrol, denominats agents de dilució. Si bé l'efecte de "dilució" resultant dels complexos macrocíclics en el polímer té un efecte positiu en la minimització dels problemes estèrics, pot provocar una disminució important en el recobriment aparent de la superfície de l'elèctrode per part del complex. Aquest fet es pot explicar per la polimerització electroquímica preferent del pirrol. Tanmateix, un avantatge important d'aquesta estratègia és que en general les matrius copolimèriques obtingudes presenten una major estabilitat respecte als homopolímers corresponents.^{18a,20}

⁵¹ Marques, M. J. Tesi Doctoral, Laboratoire d'Electrochimie Organique et Photochimie Redox (LEOPR), Grenoble (France), 9 juliol 1987.

L'agent de dilució a copolimeritzar amb els complexos macrocíclics de pal·ladi(0) **5** pot ser qualsevol compost *N*-pirròlic que presenti les característiques següents: (1) bona eficiència de polimerització, (2) condicions d'electropolimerització compatibles amb les del complex, (3) resposta electroquímica ben definida i suficientment diferenciada de la del complex per tal de poder conèixer la composició aproximada dels dos compostos en la matriu copolimèrica (calculada a partir de la càrrega corresponent a l'ona de cada compost en la VC del copolímer).

Es disposava del pirrol i d'un derivat ferrocènic *N*-pirròlic descrit a la literatura⁵² (**Figura IV-20**). Per tal de decidir entre l'un i l'altre, ha calgut estudiar les propietats d'electropolimerització de cadascun separatament abans d'assajar la generació de copolímers.

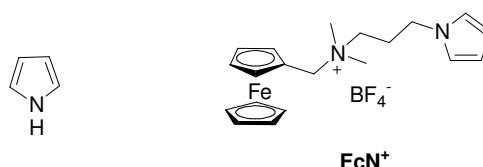


Figura IV-20. Possibles agents de copolimerització.

IV.3.5.3.1. Electropolimerització del pirrol

El pirrol es pot electropolimeritzar eficientment (en diclorometà + 0.1 M TBAP) per ciclació del potencial entre -0.6 i 1.1 V (vs Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl)) (**Figura IV-21**), o bé per electròlisi a potencial aplicat de 1.0 V, condicions totalment compatibles amb les del monòmer de tipus **5**. El copolímer transferit a solució neta d'electròlit mostra una ona ampla entorn de 0.2-0.3 V corresponent a l'electroactivitat de l'esquelet polipirròlic generat, prou diferent de la resposta de **5**. Aquesta electroactivitat no es destrueix si no se supera el potencial de 1.15 V en realitzar cicles successius. Així doncs, és possible quantificar els dos monòmers en el copolímer un cop format.

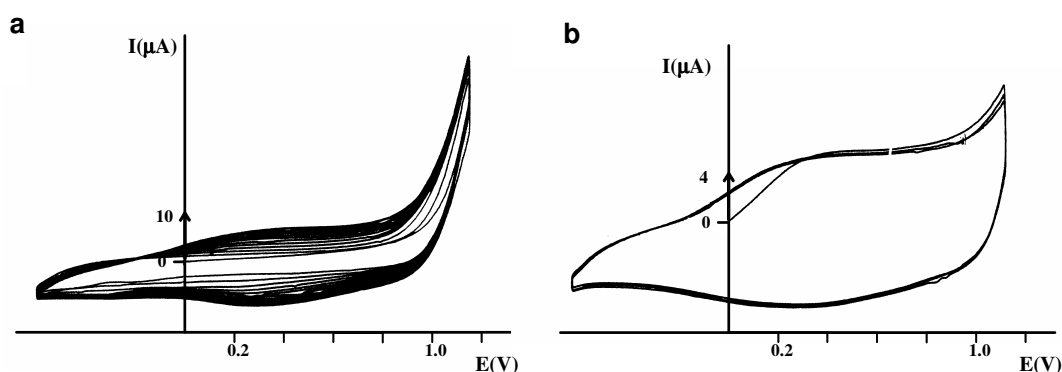


Figura IV-21. (a) Creixement del film polipirròlic durant 10 cicles consecutius de VC en una solució 1 mM de pirrol. (b) Film en solució neta d'electròlit. $u = 0.1$ V/s.

⁵² Reynes, O.; Royal, G.; Chaînet, E.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 65.

IV.3.5.3.2. Electropolimerització del FcN⁺

El FcN⁺ electropolimeritza de manera eficient (en diclorometà + 0.1 M TBAP) per ciclació del potencial entre 0.0 i 1.25 V (vs Ag⁺/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl)) (**Figura IV-22**), o bé per electròlisi a potencial aplicat de 1.1 V, potencial lleugerament superior al potencial òptim per als complexos de tipus **5** (1.0 V). El copolímer transferit a solució neta d'electròlit mostra l'ona reversible Fe(III/II) a $E_{1/2} = 0.62$ V, bastant pròxima a l'ona Fe(III/II) de **5** ($E_{1/2} = 0.74$ V), cosa que dificultaria notablement la quantificació dels dos monòmers en el copolímer. Per altra banda, no s'observa resposta de l'esquelet polipirròlic, ja que el polímer s'obté en estat sobreoxidat.⁵²

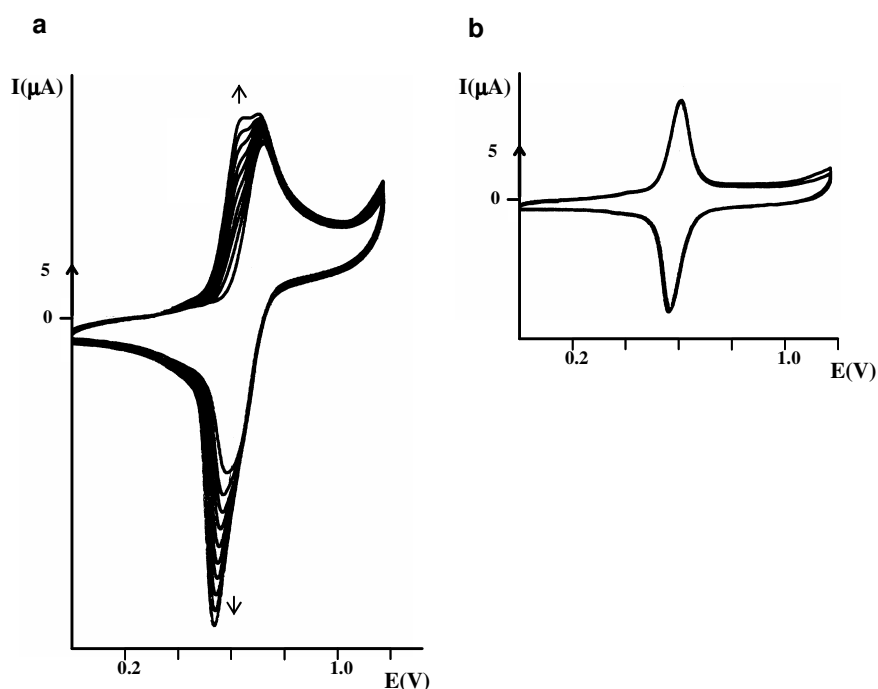


Figura IV-22. (a) Creixement del film polipirròlic durant 10 cicles consecutius de VC en una solució 1 mM de FcN⁺. (b) Film en solució neta d'electròlit. $u = 0.1$ V/s.

Veient aquests resultats, s'ha escollit el pirrol com a compost a copolimeritzar amb els complexos macrocíclics de pal·ladi(0) de tipus **5**, ja que el procediment d'electropolimerització és totalment compatible per a tots dos i la seva resposta electroquímica és suficientment diferenciada per permetre la quantificació de cada espècie en el copolímer.

IV.3.5.3.3. Generació de copolímers entre els complexos **5** i el pirrol

En general, els copolímers entre dos compostos es generen a partir de realitzar el procés d'electropolimerització corresponent sobre una solució contenint les dues espècies electroactives. La quantitat de cada monòmer en la matriu polimèrica es pot controlar jugant amb les concentracions relatives de cada un en la solució de polimerització.

Per al cas del complex **5cce**, l'optimització de la concentració de cada compost (complex i pirrol) en la mescla de polimerització ha mostrat que són necessaris cinc equivalents de pirrol respecte a **5cce** per obtenir una elevada eficiència de polimerització. En aquestes condicions i per ciclació del potencial entre -0.6 i 1.1 V (vs Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl)), s'observa un creixement continuat de les ones corresponents als monòmers en la VC, indicant que té lloc la immobilització eficient del copolímer en la superfície de l'elèctrode de treball de disc de grafit. Amb aquest mètode de polimerització, a diferència del que s'ha descrit anteriorment amb complexos de tipus **5** (*apartat IV.3.3*), sí que s'observa creixement en la intensitat de les ones durant el procés d'electropolimerització. La VC del film un cop transferit a solució neta mostra l'electroactivitat de l'esquelet de polipirrol entorn de 0.2 V i l'ona Fe(III/II) del complex de Pd(0) a $E_{1/2} = 0.74$ V (**Figura IV-23**).

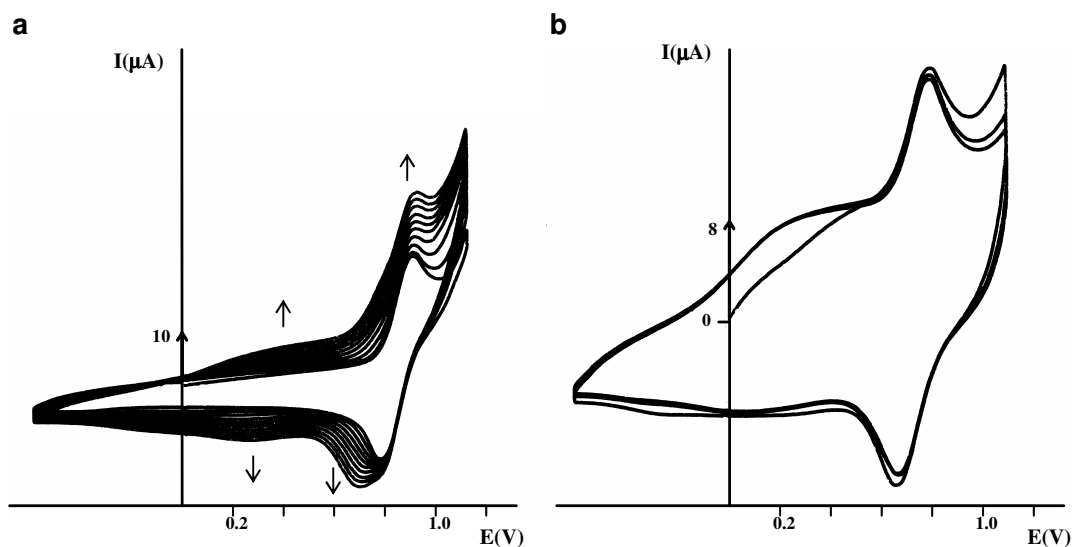


Figura IV-23. (a) Creixement del film polipirròlic **C/poli-(5cce/pyr)** durant 10 cicles consecutius de VC en una solució 1 mM de **5cce** / 5 mM de pirrol. (b) Estabilitat del copolímer en solució neta d'electròlit (diclorometà + 0.1 M TBAP). $u = 0.1$ V/s.

De la mateixa manera que passa amb els homopolímers de **5cce**, **C/poli-5cce**, l'eficiència del procés de polimerització es pot incrementar emprant el mètode d'electrodeposició a potencial controlat. Després de diverses proves, s'ha determinat que el potencial òptim per dur a terme el procés és de 1.0 V (vs Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl), **Figura IV-24**). Comparant l'elèctrode modificat obtingut per ciclació (**Figura IV-23b**) amb els obtinguts per electròlisi (**Figura IV-24b**), és evident que la relació **5cce**/pirrol en el copolímer s'incrementa considerablement per electrodeposició a potencial controlat. Així, aquest mètode dóna de nou els millors resultats, permetent obtenir més copolímer sobre l'elèctrode i més proporció de complex en la seva estructura.

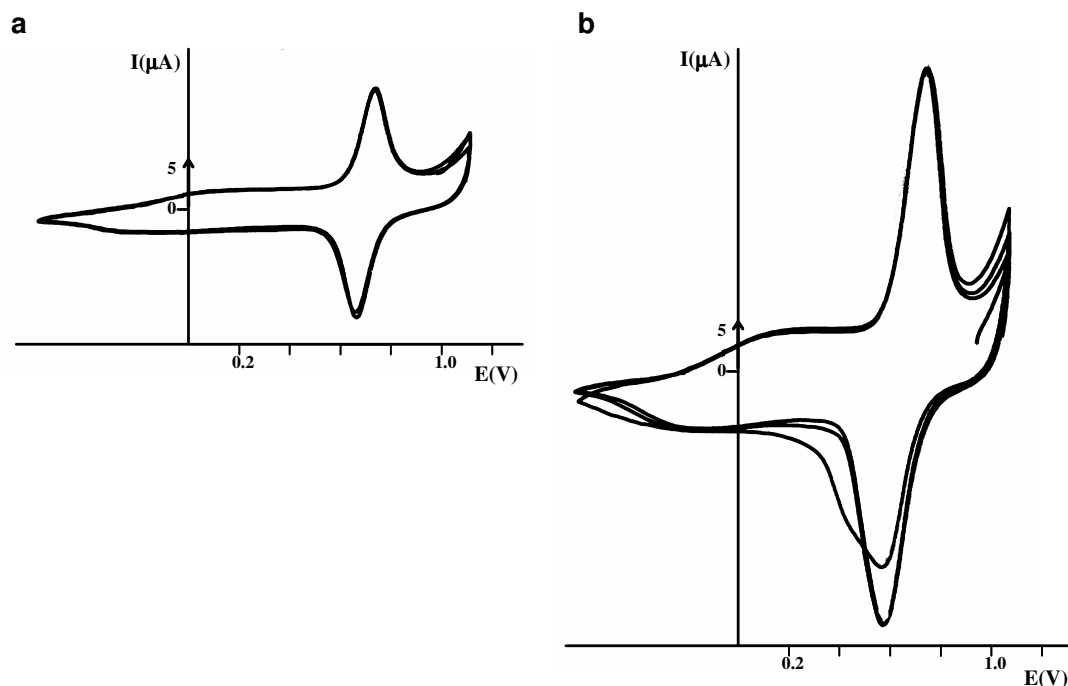


Figura IV-24. Voltamperometries cíciques de dos elèctrodes modificats **C-felt/poli-(5cce/pyr)** obtinguts sobre disc de grafit, aplicant una càrrega de (a) 1 mC (4.17×10^{-10} mols Pd, 2.70×10^{-9} mols pirrol) i (b) 3 mC (1.33×10^{-9} mols Pd, 5.21×10^{-9} mols pirrol) sobre una solució 1 mM de **5cce** / 5 mM de pirrol. $u = 20$ mV/s. La composició aproximada del copolímer s'ha calculat a partir de la càrrega sota l'ona corresponent a cada monòmer.

Emprant el mètode a potencial controlat, també ha estat possible preparar copolímers sobre elèctrodes d'elevada superfície de tipus feltre de grafit ($1.0 \times 1.0 \times 0.5$ cm) i placa de platí (1×1 cm) (**Figura IV-25**). Per exemple, sobre feltre i aplicant una càrrega de 100 mC a la solució s'ha generat un copolímer contenint 2.69×10^{-7} mols de complex de Pd i 1.72×10^{-6} mols de pirrol, calculats a partir de l'àrea sota les respectives ones en la VC. Aquesta quantitat de complex immobilitzada sobre l'elèctrode significa un increment de més de set vegades respecte a quan es generen homopolímers del complex **5cce** (veure **Figura IV-16**).

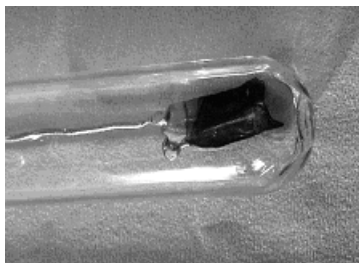


Figura IV-25. Fotografia d'un elèctrode modificat **Pt-placa/poli-(5cce/pyr)** generat emprant un elèctrode de treball de tipus placa de platí. La franja més fosca en la superfície del platí correspon a la part recoberta pel copolímer.

Com que el complex flexible **5cch** permet immobilitzar més complex en els elèctrodes que el complex **5cce** quan es generen els homopolímers corresponents a potencial controlat, s'ha volgut comprovar si millora encara més els resultats per copolimerització amb el pirrol. L'experiment s'ha realitzat addicionant 5 equivalents de pirrol a una solució 1 mM de complex **5cch**, de manera equivalent als estudis realitzats amb **5cce**. Malauradament, en aquest cas, per obtenir resultats similars a **5cce** (**Figura IV-23**), i observar el procés de copolimerització, s'ha hagut d'addicionar una concentració molt elevada de protons al medi (almenys 10 equivalents), segurament com a conseqüència de la presència del grup -NH- en l'estructura del monòmer (**Figura IV-26**).⁵¹ De totes maneres, la quantitat de complex immobilitzada no millora respecte als estudis prèviament realitzats.

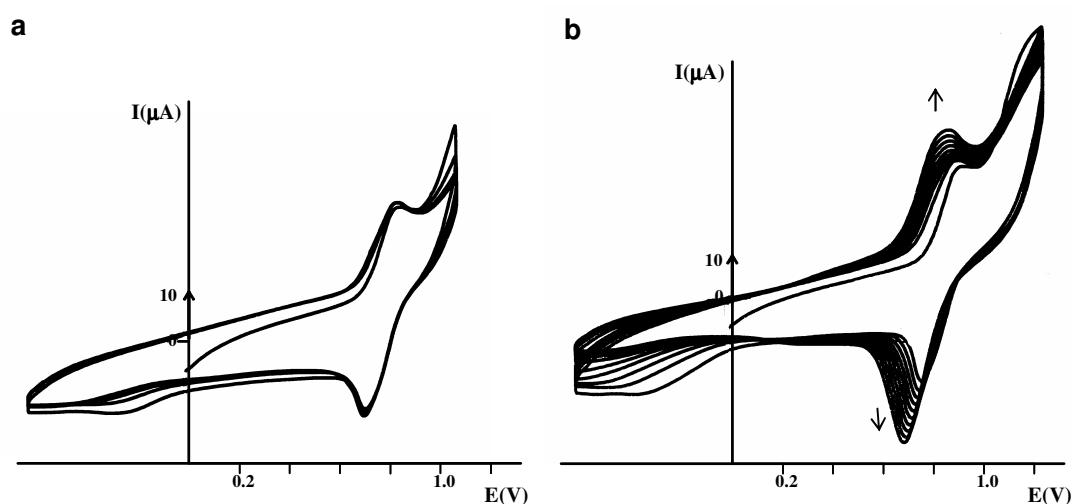


Figura IV-26. (a) Creixement del film polipirròlic **C/poli-(5cch/pyr)** durant 10 cicles consecutius de VC en una solució 1 mM de **5cch** i 5 mM de pirrol. (b) Creixement del film polipirròlic **C/poli-(5cch/pyr)** durant 10 cicles consecutius de VC en una solució 1 mM de **5cch** / 5 mM de pirrol havent-hi afegit 10 eq. d'HClO₄. $\nu = 0.1$ V/s.

L'increment considerable en la quantitat de complex sobre l'elèctrode que s'obté mitjançant la generació de copolímers del tipus **C-felt/poli-(5cce/pyr)** ha propiciat la repetició de les proves catalítiques efectuades anteriorment amb els elèctrodes modificats contenint homopolímers de **5cce**.

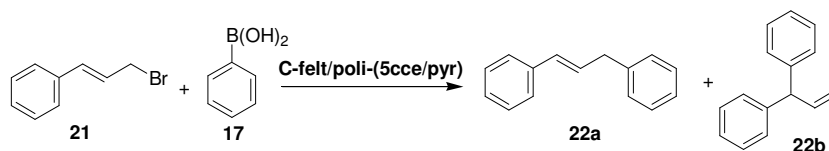
IV.3.6. Elèctrodes modificats de tipus copolimèric en catàlisi

Per copolimerització del complex **5cce** amb el monòmer simple pirrol, s'aconsegueix incrementar notablement l'eficiència del procés d'electropolimerització, podent immobilitzar almenys set vegades més quantitat de catalitzador macrocíclic en la superfície de l'elèctrode que en el cas dels homopolímers de **5cce**. Així doncs, s'ha decidit avaluar de nou la reacció de Suzuki entre el bromur de cinnamil, **21**, i l'àcid benzenborònic, **17**, (veure *apartat IV.3.4.*) emprant els nous elèctrodes modificats copolimèrics com a catalitzadors heterogenis.

Concretament, s'ha generat un elèctrode modificat copolimèric sobre feltre, **C-felt/poli-(5cce/pyr)**, contenint 2.03×10^{-7} mols de monòmer catalític **5cce** en la superfície. Aquest ha estat aplicat a la reacció d'acoblament de Suzuki per obtenir 1,3-diarilpropens (**Esquema IV-19A**), seguint el mateix protocol que en el cas d'utilitzar homopolímers. Els resultats obtinguts es mostren a la **Taula IV-6**.

Cal destacar que, en l'etapa de recuperació del catalitzador, per eliminar de manera més eficient les restes de sals de l'interior del feltre abans de reciclar-lo, en lloc de rentar-lo amb toluè diverses vegades amb agitació vigorosa, s'ha optat per sotmetre el feltre, submergit en toluè net, durant mig minut, a l'acció d'ultrasons. Aquest procediment s'ha repetit dues vegades abans de reutilitzar l'elèctrode modificat en una nova reacció.

Taula IV-6. Acoblament creuat de Suzuki entre el bromur de cinnamil, **21**, i l'àcid fenilborònic, **17**.



Entrada	T, °C	Subs, mM	Cat, % ^a (nmol)	Subs/ Cat ^b	Temps, h	Prod, mM ^h	Conv, %	TON
1	65	21 (15.0)	0.135 (203)	739	5	22a (15.00)	100	739
2	65	21 (15.0)	0.135 (203) ^c	739	5	22a (15.00)	100	739
3	65	21 (15.0)	0.135 (203) ^d	739	5	22a (15.00)	100	739
4	65	21 (15.0)	0.135 (203) ^e	739	5	22a (15.00)	100	739
5	65	21 (15.0)	0.135 (203) ^f	739	5	22a (15.00)	100	739
6	65	21 (15.0)	0.135 (203) ^g	739	5	22a (15.00)	100	739

^a Cat representa **C-felt/poli-(5cce/pyr)**. % és el percentatge molar de complex de Pd en el polímer **C-felt/poli-(5cce/pyr)** en relació al substrat. Entre parèntesis s'indica la quantitat total de complex de Pd en **C-felt/poli-(5cce/pyr)** en nanomols. ^b Relació molar. ^c Primera reutilització. ^d Segona reutilització. ^e Tercera reutilització. ^f Quarta reutilització. ^g Cinquena reutilització. ^h En tots els casos només s'observen traces de l'isòmer **22b**.

L'entrada 1 a la **Taula IV-6** mostra que, a 65 °C i després de 5 hores de reacció, el sistema "**C-felt/poli-(5cce/pyr)**, 203.0 nmol Pd / **21**, 15 mM / **17**, 22.5 mM / K₂CO₃, 22.5 mM / toluè", fins a

un volum total de 10 mL”, és capaç de generar 15.00 mM de *trans*-1,3-difenilpropè, **22a**, de manera gairebé exclusiva, només observant-se traces del seu producte isomèric 3,3-difenilpropè, **22b**. Aquests valors impliquen una conversió total del substrat, amb un TON (“turnover number”) de 739 cicles. Les entrades següents mostren que l'activitat del complex es manté totalment inalterada en cinc reutilitzacions consecutives, obtenint-se conversions totals i bona selectivitat pel producte desitjat, **22a**.

Així doncs, es pot afirmar que l'increment en la quantitat de catalitzador, com a conseqüència de la generació de copolímers, ha tingut com a resultat (1) una disminució important del temps de reacció de 24 a només 5 hores, (2) una selectivitat molt més marcada cap a l'obtenció de l'isòmer desitjat **22a**, i (3) la possibilitat de reciclar el catalitzador almenys fins a cinc vegades sense pèrdua d'activitat catalítica.

IV.4. Conclusions

- ❖ S'han preparat satisfactòriament i caracteritzat completament quatre nous complexos triolefínics macrocíclics de pal·ladi(0) contenint unitats de pirrol i/o ferrocenil en la seva estructura. Aquests grups s'han introduït amb l'objectiu de realitzar funcions específiques, com són l'ancorament dels complexos mitjançant electropolimerització anòdica i la monitorització electroquímica del procés de polimerització, respectivament.
- ❖ S'han dissenyat i obtingut amb èxit nous materials polipirròlics suportats sobre elèctrodes contenint els catalitzadors macrocíclics de pal·ladi(0) de tipus **5**. L'estudi comparatiu entre l'eficiència del procés de polimerització i les característiques estructurals dels monòmers disponibles segueix la tendència descrita a la literatura per a monòmers macrocíclics voluminosos. L'optimització exhaustiva del procés ha mostrat que és necessària la copolimerització d'aquest tipus de compostos amb el pirrol per millorar notablement l'eficiència del procés i la quantitat de complex immobilitzat sobre l'elèctrode.
- ❖ Els elèctrodes modificats de tipus polipirròlic obtinguts amb aquests complexos (siguin homopolímers o copolímers amb el pirrol) representen el primer exemple de sistema heterogeni generat per electropolimerització i lliure de fosfines, capaç de catalitzar eficientment la reacció d'acoblament creuat de Suzuki, donant bons resultats de conversió i excel·lents valors de TON i TOF. S'han establert, a més, els diferents paràmetres que governen la reactivitat del sistema catalític.
- ❖ Els materials generats per copolimerització del complex de tipus **5** amb el pirrol (**C-felt/poli-(5cce/pyr)**) s'han mostrat més actius en la reacció de Suzuki que els homopolímers corresponents, **C-felt/poli-5cce**, en presentar més complex immobilitzat sobre l'elèctrode. Amb aquests sistemes ha estat possible recuperar el sistema catalític i reutilitzar-lo fins a cinc vegades sense pèrdua d'activitat.

❖ L'interès d'aquests nous materials rau en el fet que presenten una alta estabilitat a l'aire i a la temperatura, així com una gran resistència al solvent. Cal remarcar, a més, que són catalitzadors heterogenis fàcilment recuperables del si de la reacció i reutilitzables. Tenint en compte que es tracta de catalitzadors de pal·ladi (metall de transició econòmicament car), la possibilitat de recuperar-los i reciclar-los és molt interessant des d'un punt de vista econòmic.

IV.5. Secció experimental

IV.5.1. Instrumentació i mesures

Els Espectres d'Infraroig (IR) s'han enregistrat en un espectrofotòmetre model Mattson-Satelite FT-IR amb transformada de Fourier. Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona*, en un aparell Bruker DPX-200 (^1H (200 MHz) i ^{13}C (50 MHz)), i al *Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona*, en un aparell Bruker AC250 (^1H (250 MHz) i ^{13}C (62.5 MHz)). Gairebé tots els espectres s'han realitzat en CDCl_3 com a dissolvent i tetrametilsilà (TMS) com a referència interna. Els espectres de masses d'ionització per electrospai (ESI-MS) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona* en un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator (FinniganAQA) equipat amb font d'ionització d'electrospai. S'ha treballat en el mode d'ionització positiu (ESI(+)), amb un voltatge de font de 30 kV i emprant àcid fòrmic per protonar les mostres. Els espectres de masses per impacte electrònic (EI) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona* en un aparell ThermoQuest Finnigan, model Trace GC 2000 series. Els espectres de masses d'alta resolució (HRMS) han estat enregistrats a l'*S.C.A.I Unidad de Espectrometría de Masas, Universidad de Córdoba* en mode de ionització positiu, emprant com a matriu tioglicerol contenint un 1 % de PEG per recalibració de masses. La cromatografia en capa fina (CCF) s'ha realitzat en Cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.20 mm de gruix. Per a les cromatografies en columna s'ha emprat gel de sílice SDS amb una mida de gra de 35-70 μm . Les cromatografies de gasos (GC) s'han enregistrat en un cromatògraf model Hewlett-Packard 5890 acoblat a un integrador Hewlett-Packard 3396, contenint una columna HP-5 (*cross-linked* 5 % Ph Me silicona) de 25 m \times 0.2 mm \times 0.33 μm . El programa utilitzat és el següent: T. injector = 250 $^\circ\text{C}$, T. detector = 270 $^\circ\text{C}$, T. inicial del forn = 100 $^\circ\text{C}$, temps inicial = 1 minut, gradient = 12 $^\circ\text{C}/\text{min}$ i T. final del forn = 250 $^\circ\text{C}$. Les anàlisis elementals (AE) s'han realitzat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona* en un analitzador CHNS-O EA-1108 de Fisons. Els punts de fusió (P.f.) s'han mesurat emprant un aparell IA9200 de la marca Electrothermal i en cap cas no s'han corregit. La difracció de raigs X s'ha resolt en els laboratoris de raigs X BIS-ZAS, Geb. Q18; Raum 490, Bayer AG, D-51368 Leverkusen, Alemanya.

Les mesures electroquímiques s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G o en 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. Les voltamperometries cícliques (VC) ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$) s'han realitzat a temperatura ambient, dins una caixa de guants o fora d'aquesta, amb dissolvents cuidadosament anhidritzats i emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE, o Ag/10mM Ag⁺ en CH₂Cl₂ + 0.1 M *nBu*₄NClO₄, o Ag⁺/Ag (EtOH abs. Saturat amb LiCl) en CH₂Cl₂ + 0.1 M *nBu*₄NClO₄. Com a elèctrodes de treball s'han utilitzat discs de grafit ($\Phi = 3$ mm, $S = 0.0707$ cm²) o de platí ($\Phi = 5$ mm, $S = 0.1963$ cm²) polits sistemàticament amb pasta de diamant de 1 μm, plaques de platí (1 cm x 1 cm, $S = 2$ cm²) i feltres de carboni (1 cm x 0.5 cm x 0.5 cm ó 1 cm x 1 cm x 0.5 cm). Com a elèctrode auxiliar s'ha emprat un fil de platí. Les mostres s'han dissolt en clorur de metilè contenint la quantitat necessària d'electròlit suport (*nBu*₄NPF₆ (TBAH), *nBu*₄NClO₄ (TBAP)) per assegurar una força iònica de 0.1 M, de manera que la concentració d'analit sigui aproximadament d'1 mM. El recobriment aparent de la superfície de l'elèctrode de treball (I) s'ha determinat per integració de les ones en la VC per les parelles redox apropiades.

El seguiment de les catàlisis s'ha realitzat per GC, amb un aparell Shimadzu GC-17A equipat amb una columna capil·lar d'alta resolució amb fase estacionària del tipus TRB-5 i heli com a gas portador. L'anàlisi dels productes s'ha realitzat per GC amb mostres autèntiques calibrades utilitzant naftalè com a patró intern.

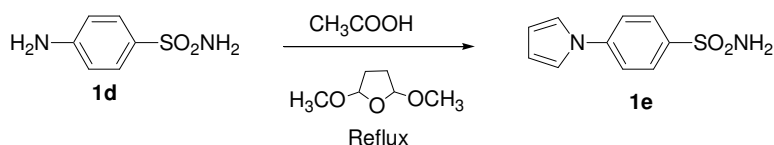
IV.5.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i han estat utilitzats directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q.

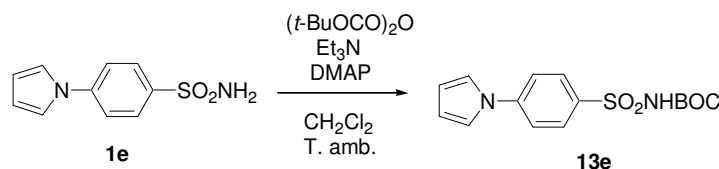
IV.5.3. Preparació de lligands i complexos⁵³

Els compostos **1c**, **7bb**, **8bb**, **13b-c** i **14bb** s'han sintetitzat seguint el mètode descrit en el capítol II. La preparació de la resta de compostos es detalla tot seguit.

⁵³ Els espectres de tots els compostos d'aquest capítol es recullen en el material suplementari que es troba en el CD adjunt.

IV.5.3.1. Preparació de la (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **1e**


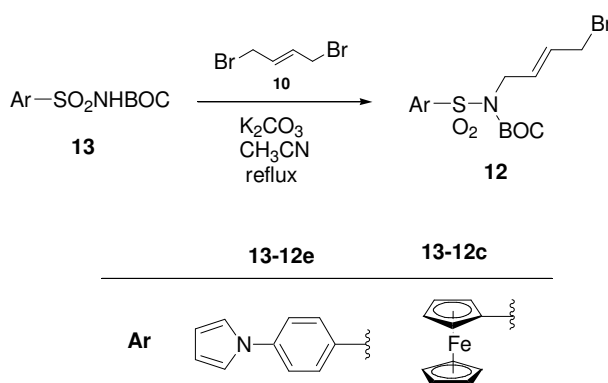
En un baló de reacció de 25 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'addicionen 2.01 g (11.4 mmol) de sulfanilamida, **1d**, i 10 mL d'àcid acètic glacial. Seguidament s'addiciona, gota a gota, 1.52 mL (11.4 mmol) de 2,5-dimetoxitetrahidrofuran i es porta la mescla a reflux. L'evolució de la reacció es controla per CCF i es dona per acabada després de 45 minuts. A continuació s'evapora l'excés d'àcid acètic. El residu sòlid marró resultant es purifica mitjançant cromatografia a pressió a través de gel de sílice, utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil (6:4). S'obtenen 1.95 g (**75 % rend.**) d'un sòlid blanc, que s'identifica per les seves dades espectroscòpiques com (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **1e**. **Fórmula molecular:** C₁₀H₁₀N₂O₂S; **Pm:** 222.261 g/mol; **P.f.:** 246-247 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3349, 3260, 1600, 1513, 1334, 1296, 1165; **¹H-RMN (200 MHz, DMSO) δ (ppm):** 6.12 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.17 (s, 2H), 7.29 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.67 (part A, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, DMSO) δ (ppm):** 111.9, 119.4, 119.6, 127.9, 140.8, 142.5

 IV.5.3.2. Preparació de *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **13e**


En un baló de 100 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, s'introdueixen 0.50 g (2.3 mmol) de (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **1e**, 0.35 mL (2.5 mmol) de trietilamina, 0.03 g (0.2 mmol) de 4-dimetilaminopiridina i 10 mL de diclorometà. A continuació s'addicionen 0.61 g (2.7 mmol) de (*t*-BuOCO)₂O dissolts en 10 mL de diclorometà. La reacció se segueix per CCF i es dona per acabada al cap de 4 hores. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el residu resultant es redissol en 10 mL de diclorometà. La fase orgànica es renta amb HCl 1N (2 × 10 mL), amb solució saturada de NaCl (aq) (10 mL) i amb H₂O (10 mL). La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 0.68 g (**94 % rend.**) d'un sòlid blanc, identificat com a *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **13e**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₁₅H₁₈N₂O₄S; **Pm:** 322.377 g/mol; **P.f.:** 162-163 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3312, 1741, 1594, 1511, 1415, 1340, 1151; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.42 (s, 9H), 6.41 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 7.53 (part A, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H), 8.08

(part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H); $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, DMSO) δ (ppm): 27.5, 82.2, 111.7, 118.8, 119.2, 129.2, 135.3, 143.2, 149.8; **ESI-MS** (m/z): 323 [M+H]⁺, 340 [M+NH₄]⁺; **Anàlisi Elemental**: calculat: N, 8.69; C, 55.88; H, 5.63; S, 9.95. Experimental: N, 8.49 i 8.50; C, 55.71 i 55.33; H, 5.65 i 5.56; S, 9.65 i 9.52.

IV.5.3.3. Preparació de *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)arilsulfonamides, **12**



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, **12c**

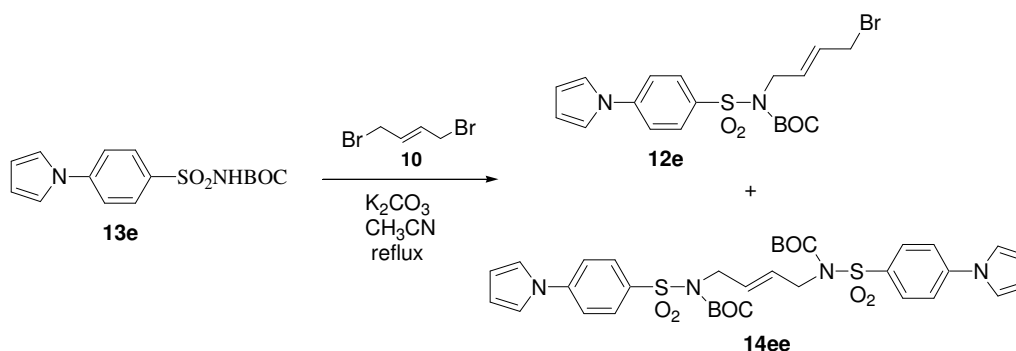
En un baló de reacció de 100 mL proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, es barregen 1.05 g (2.9 mmol) de *N*-(*tert*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, **13c**, 2.46 g (11.5 mmol) de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, 2.01 g (14.4 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 40 mL d'acetonitril. La reacció es porta a reflux, se segueix per CCF, i es dóna per acabada al cap de 15 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu oliós obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil (9:1). S'obtenen 1.15 g (**80 % rend.**) d'un sòlid taronja que s'identifica com a *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, **12c**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes.

Fórmula molecular: C₁₉H₂₄BrFeNO₄S; **Pm:** 498.221 g/mol; **P.f.:** 122-124 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2978, 2930, 1721, 1336, 1250, 1140; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.44 (s, 9H), 3.93 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 4.29 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 4.42 (s, 5H), 4.40-4.43 (m, 2H), 4.79 (t ap, J = 1.9 Hz, 2H), 5.67-5.93 (m, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 28.0, 31.7, 47.5, 70.2, 70.6, 71.0, 84.0, 87.0, 129.1, 130.3, 150.9; **ESI-MS (m/z):** 497 [M]⁺, 515 [M+NH₄]⁺, 561 [M+Na+CH₃CN]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 2.81; C, 45.80; H, 4.86; S, 6.44. Experimental: N, 2.88 i 2.91; C, 45.80 i 45.87; H, 4.77 i 4.78; S, 6.23 i 6.20.

N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)-(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **12e*

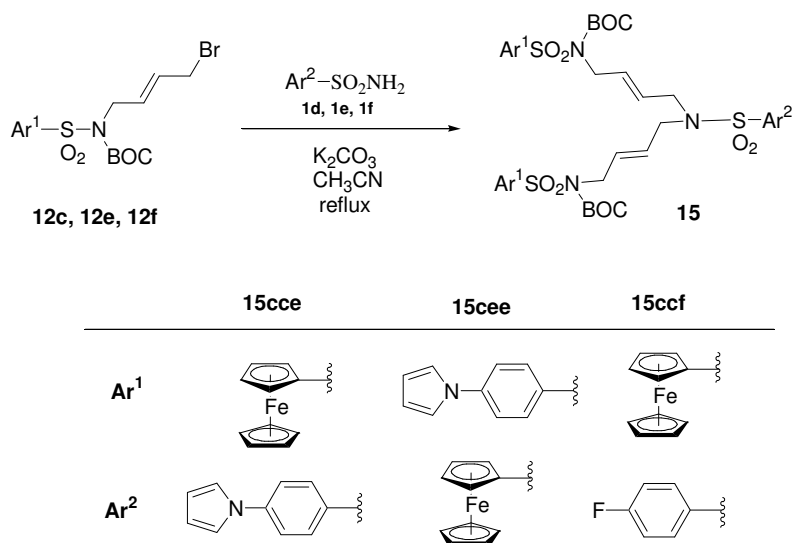
Rendiment: 72 %; **Fórmula molecular:** C₁₉H₂₃BrN₂O₄S; **Pm:** 455.365 g/mol; **P.f.:** 109-110 °C (Èter dietílic); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2973, 2926, 1723, 1593, 1514, 1333, 1157; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.39 (s, 9H), 3.98 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.47 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 5.79-6.08 (m, 2H), 6.40 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.50 (part A, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 2H), 7.99 (part B, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 27.9, 31.6, 47.3, 84.8, 112.1, 119.0, 119.2, 129.9, 130.2, 130.3, 135.9, 144.2, 150.5; **ESI-MS (m/z):** 455-457 [M+H]⁺, 472-474 [M+NH₄]⁺, 493-495 [M+K]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 6.15; C, 50.11; H, 5.09; S, 7.04. Experimental: N, 6.00; C, 49.68; H, 5.00; S, 6.80.

S'obté com a mescla separable per cromatografia en columna amb el compost **14ee**.

**(*E*)-*N,N'*-bis(*t*-butiloxicarbonil)-bis-*N,N'*-bis[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, **14ee****

Rendiment: 14 %; **Fórmula molecular:** C₃₄H₄₀N₄O₈S₂; **Pm:** 696.830 g/mol; **P.f.:** 185-186 °C (Hexà/AcOEt); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2980, 2934, 2876, 1729, 1597, 1511, 1477, 1424, 1354, 1335, 1281, 1254, 1166, 1090, 1066, 970, 916, 840, 780, 749, 725; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.36 (s, 18H), 4.50-4.52 (m, 4H), 5.94-5.98 (m, 2H), 6.38 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.11 (t, J = 2.3 Hz, 4H), 7.45 (part A, sistema AA'BB', J = 8.4 Hz, 4H), 7.96 (part B, sistema AA'BB', J = 8.6 Hz, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 27.8, 47.4, 85.6, 111.9, 118.9, 119.1, 129.1, 129.9, 135.9, 143.9, 150.5; **ESI-MS (m/z):** 719 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental** (C₃₄H₄₀N₄O₈S₂·H₂O): calculat: N, 7.84; C, 57.13; H, 5.92; S, 8.97. Experimental: N, 7.64 i 7.63; C, 57.30 i 57.40; H, 5.64 i 5.71; S, 8.74 i 8.79.

IV.5.3.4. Preparació de (*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,6,11-tris(arilsulfonyl)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diens, 15



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 15cce

En un baló de reacció de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, es barregen 1.14 g (2.3 mmol) de *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*t*-butiloxicarbonil)ferrocenilsulfonamida, **12c**, 0.25 g (1.1 mmol) de (4-pirrol-1-ilfenil)sulfonamida, **1e**, i 0.96 g (6.9 mmol) de carbonat potàssic anhidre en 20 mL d'acetonitril. La reacció es porta a reflux, se segueix per CCF, i es dona per acabada al cap de 16 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu sòlid taronja obtingut es redissol en acetat d'etil i es renta amb H₂O (2 × 10 mL) i amb solució saturada de NaCl (aq) (10 mL). S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 1.20 g (**100 % rend.**) d'un sòlid taronja que s'identifica com a (*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **15cce**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₄₈H₅₆Fe₂N₄O₁₀S₃; **Pm:** 1056.862 g/mol; **P.f.:** 98 – 99 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2977, 2929, 1725, 1596, 1509, 1361, 1132; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.40 (s, 18H), 3.78 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 4.23 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 4.39-4.44 (m, 14H), 4.75 (t ap, J = 2.2 Hz, 4H), 5.39-5.65 (m, 4H), 6.39 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.19 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.50 (part A, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H), 7.83 (part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 28.0, 47.6, 47.7, 70.1, 70.6, 71.0, 83.9, 87.2, 111.7, 119.1, 120.1, 126.7, 128.9, 130.5, 136.9, 143.6, 151.0; **ESI-MS (m/z):** 1074 [M+NH₄]⁺, 1079 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 5.30; C, 54.55; H, 5.34; S, 9.10. Experimental: N, 4.87 i 4.98; C, 54.11 i 55.01; H, 5.43 i 5.55; S, 8.19 i 8.13.

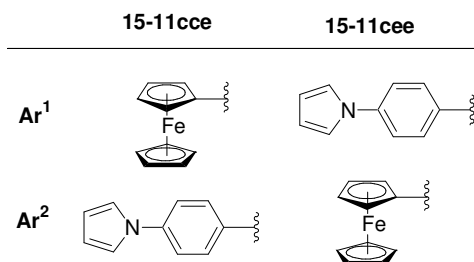
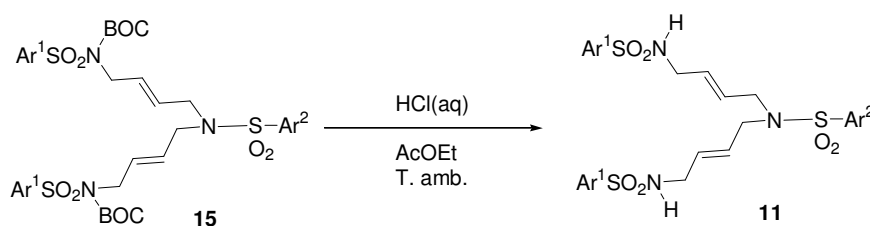
(*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonil]-6-(ferrocenilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 15cee

Rendiment: 76 %; **Fórmula molecular:** C₄₈H₅₅FeN₅O₁₀S₃; **Pm:** 1014.015 g/mol; **P.f.:** 113-114 °C (Hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2979, 2930, 1729, 1596, 1510, 1356, 1335, 1168; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.35 (s, 18H), 3.73 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 4.37-4.39 (m, 11H), 4.60 (t ap, J = 2.0 Hz, 2H), 5.51-5.79 (m, 4H), 6.39 (t, J = 2.3 Hz, 4H), 7.18 (t, J = 2.3 Hz, 4H), 7.52 (part A, sistema AA'BB', J = 8.7 Hz, 4H), 7.95 (part B, sistema AA'BB', J = 8.7 Hz, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 27.9, 47.6, 48.1, 68.6, 70.6, 70.7, 84.6, 87.5, 112.0, 119.0, 119.2, 128.8, 129.3, 130.0, 136.2, 144.1, 150.5; **ESI-MS (m/z):** 1014 [M+H]⁺, 1036 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 6.91; C, 56.86; H, 5.47; S, 9.49. Experimental: N, 6.97; C, 57.20 i 56.29; H, 5.62 i 5.52; S, 8.94 i 9.10.

(*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonil)-6-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 15ccf

Rendiment: 97 %; **Fórmula molecular:** C₄₄H₅₂Fe₂N₃O₁₀S₃F; **Pm:** 1009.795 g/mol; **P.f.:** 82 – 83 °C (Hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2979, 2931, 1725, 1365, 1164, 1133; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.42 (s, 18H), 3.76 (d, J = 5.3 Hz, 4H), 4.20 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 4.42 (s, 14H), 4.75 (d ap, J = 1.5 Hz, 4H), 5.37-5.64 (m, 4H), 7.18 (part A, sistema AA'BB', 2H), 7.79 (part B, sistema AA'BB', 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 28.8, 48.3, 48.4, 70.8, 71.3, 71.7, 84.6, 87.9, 117.(d, J = 22.35 Hz), 130.5 .(d, J = 9.3 Hz), 131.2, 137.3 .(d, J = 3.55 Hz), 167.2 .(d, J = 295.55 Hz); **ESI-MS (m/z):** 1027 [M+NH₄]⁺, 1032 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental** (C₄₄H₅₂Fe₂N₃O₁₀S₃F · ½ CH₂Cl₂): calculat: N, 3.99; C, 50.80; H, 5.08; S, 9.14. Experimental: N, 4.08 i 4.06; C, 51.16 i 50.87; H, 5.18 i 5.13; S, 9.02 i 9.11.

IV.5.3.5. Preparació de (*E,E*)-1,6,11-tris(arilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diens, 11

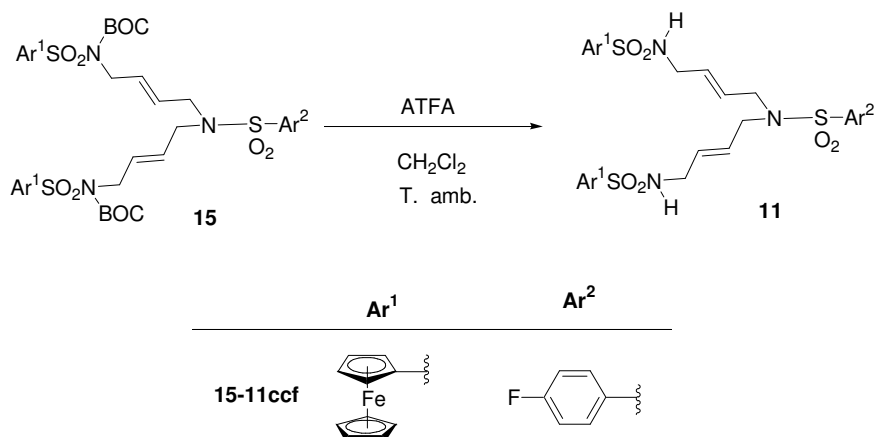


PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (*E,E*)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11cce

En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, es dissolen 0.96 g (0.9 mmol) de (*E,E*)-1,11-bis(*t*-butiloxycarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **15cce**, en 6 mL d'una mescla de HCl concentrat i AcOEt (1:2). La reacció es deixa amb agitació a temperatura ambient, se segueix per CCF, i es dona per acabada al cap de 2 hores. Al cru de reacció s'hi afegeix acetat d'etil (10 mL) i la fase orgànica es renta amb solució saturada de NaHCO₃ (fins pH neutre) (2 × 10 mL) i amb H₂O (10 mL). S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 0.76 g (**100 % rend.**) d'un sòlid taronja que s'identifica com a (*E,E*)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11cce**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₃₈H₄₀Fe₂N₄O₆S₃; **Pm:** 856.630 g/mol; **P.f.:** 95-96 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3274, 2922, 1595, 1508, 1328, 1135; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.49 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 3.68 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 4.38-4.40 (m, 14H), 4.54-4.64 (m, 6H), 5.39-5.60 (m, 4H), 6.40 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.50 (part A, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 2H), 7.81 (part B, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 44.3, 48.7, 68.5, 70.5, 70.7, 87.5, 111.9, 119.0, 119.9, 127.4, 129.0, 130.2, 136.2, 143.7; **ESI-MS (m/z):** 857 [M+H]⁺, 879 [M+Na]⁺; **FAB-HRMS:** *m/z* calculat per (M+1): 857.0888, trobat: 857.0880.

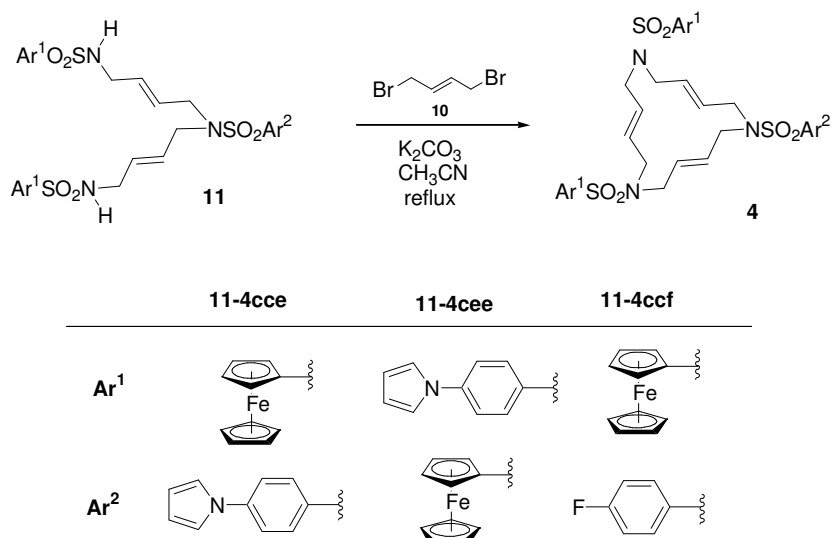
(*E,E*)-1,11-bis-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-6-(ferrocenilsulfonyl)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11cee

Rendiment: 81 %; **Fórmula molecular:** C₃₈H₃₉FeN₅O₆S₃; **Pm:** 813.782 g/mol; **P.f.:** 177-178 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3277, 2923, 1597, 1509, 1333, 1159; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.52-3.54 (m, 8H), 4.36-4.38 (m, 7H), 4.54 (t ap, J = 2.0 Hz, 2H), 5.00 (s. a, 2H), 5.50-5.52 (m, 4H), 6.39 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.15 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.49 (part A, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 4H), 7.90 (part B, sistema AA'BB', J = 9.0 Hz, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 44.4, 49.2, 68.6, 70.6, 70.8, 86.8, 112.0, 119.1, 119.9, 128.6, 129.0, 129.1, 136.2, 143.8; **ESI-MS (m/z):** 814 [M+H]⁺, 836 [M+Na]⁺, 852 [M+K]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 8.61; C, 56.09; H, 4.83; S, 11.82. Experimental: N, 8.35 i 8.24; C, 56.43 i 56.08; H, 5.07 i 4.91; S, 10.86 i 11.43.

Preparació de (E,E)-1,11-bis(ferrocenilsulfonil)-6-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11ccf


En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, es dissolen 2.17 g (2.2 mmol) de (E,E)-1,11-bis(*t*-butiloxicarbonil)-1,11-bis(ferrocenilsulfonil)-6-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **15ccf**, en 12 mL d'una mescla d'àcid trifluoroacètic i CH₂Cl₂ (1:1). La reacció es deixa amb agitació a temperatura ambient, se segueix per CCF, i es dona per acabada al cap de 1 hora. A continuació s'evapora el dissolvent i l'excés d'àcid a pressió reduïda. Es dissol el residu obtingut en 15 mL d'acetat d'etil i es fan rentats amb dissolució saturada de NaHCO₃ i aigua. S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i es detil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 1.56 g (**89 % rend.**) d'un sòlid taronja que s'identifica com a (E,E)-1,11-bis(ferrocenilsulfonil)-6-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11ccf**, mitjançant les dades espectroscòpiques obtingudes. **Fórmula molecular:** C₃₄H₃₆Fe₂N₃O₆S₃F; **Pm:** 809.561 g/mol; **P.f.:** 93-94 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3276, 3106, 2922, 1321, 1135; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.48 (t ap, 4H), 3.66 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 4.40 (s, 14H), 4.55-4.65 (m, 6H), 5.39-5.51 (m, 4H), 7.18 (part A, sistema AA'BB', 2H), 7.76 (part B, sistema AA'BB', 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 45.0, 49.3, 69.2, 71.2, 71.4, 88.2, 117.1 (d, J = 22.35 Hz), 128.0, 130.5 (d, J = 9.25 Hz), 131.0, 136.7 (d, J = 3.45 Hz), 165.7 (d, J = 253.25Hz); **ESI-MS (m/z):** 810 [M+H]⁺, 832 [M+Na]⁺, 848 [M+K]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 5.19; C, 50.44; H, 4.48; S, 11.88. Experimental: N, 5.09 i 5.12; C, 50.34 i 50.10; H, 4.77 i 4.79; S, 11.14 i 11.05.

IV.5.3.6. Preparació dels lligands macrocíclics, 4

IV.5.3.6.1. Preparació de (*E,E,E*)-1,6,11-tris(arilsulfonyl)-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triens, 4, per reacció de macrociclació**PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonyl)-11-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4cce**

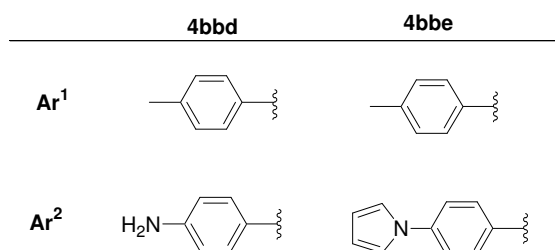
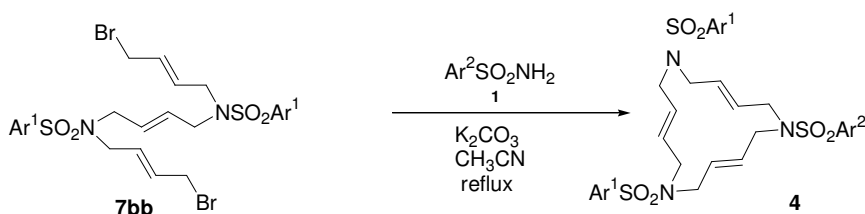
En un baló de reacció de 250 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'addicionen 0.62 g (4.4 mmol) de carbonat potàssic anhidre i 70 mL d'acetonitril. Es porta la suspensió a reflux i, mitjançant un embut d'addició compensada, es va afegint gota a gota durant 2 hores, una dissolució de 0.76 g (0.9 mmol) de (*E,E*)-1,11-bis(ferrocenilsulfonyl)-6-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11cce**, i 0.20 g (0.9 mmol) de (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, en acetonitril (60 mL). Un cop finalitzada l'addició, la reacció es porta a reflux, se segueix per CCF, i es dona per acabada al cap de 16 hores. A continuació es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu sòlid taronja obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice emprant com a eluent una barreja d'hexà i acetat d'etil (8:2). S'obtenen 0.59 g (**73 % rend.**) d'un sòlid taronja identificat com a (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonyl)-11-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4cce**, mitjançant les seves dades espectroscòpiques. **Fórmula molecular:** C₄₂H₄₄Fe₂N₄O₆S₃; **Pm:** 908.706 g/mol; **P.f.:** 150-151 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2922, 1596, 1508, 1336, 1136; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.55 (s.a., 8H), 3.70 (*s. ample*, 4H), 4.38-4.40 (m, 14H), 4.55 (t ap, J = 1.9 Hz, 4H), 5.50-5.52 (m, 6H), 6.40 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 7.51 (part A, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H), 7.82 (part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 50.6, 50.8, 68.6, 70.6, 70.8, 86.2, 112.0, 119.1, 120.0, 128.6, 129.0, 129.4, 130.0, 135.7, 143.7; **ESI-MS (m/z):** 908 [M]⁺, 931 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental** (C₄₂H₄₄Fe₂N₄O₆S₃·H₂O): calculat: N, 6.05; C, 54.43; H, 5.00; S, 10.38. Experimental: N, 5.81 i 5.81; C, 54.14 i 54.12; H, 5.02 i 4.95; S, 9.66 i 9.75.

(*E,E,E*)-1,6-bis-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonyl]-11-(ferrocenilsulfonyl)-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4cee

Rendiment: 91 %; **Fórmula molecular:** C₄₂H₄₃FeN₅O₆S₃; **Pm:** 865.858 g/mol; **P.f.:** 139-140 °C (Hexà); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2920, 1731, 1596, 1507, 1334, 1160, 1133; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.56-3.71 (m, 12H), 4.37-4.39 (m, 7H), 4.54-4.56 (m, 2H), 5.50-5.60 (m, 6H), 6.41 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.16 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.50 (part A, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 4H), 7.81 (part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 50.1, 50.7, 68.5, 70.6, 70.8, 86.1, 112.0, 119.0, 119.8, 119.9, 128.7, 128.9, 129.3, 130.1, 135.5, 143.7; **ESI-MS (m/z):** 866 [M+H]⁺, 883 [M+NH₄]⁺, 888 [M+Na]⁺; **FAB-HRMS:** m/z calculat per (M+1): 866.1804, trobat: 866.1810.

(*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonyl)-11-[(4-fluorofenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ccf

Rendiment: 100 %; **Fórmula molecular:** C₃₈H₄₀Fe₂N₃O₆S₃F; **Pm:** 861.637 g/mol; **P.f.:** 177-185 °C (DEC); **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2923, 2854, 1342, 1166, 1139; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.54-3.67 (m, 12H), 4.40 (s a, 7H), 4.56-4.58 (m, 2H), 5.46-5.57 (m, 6H), 7.21 (part A, sistema AA'BB', 4H), 7.79 (part B, sistema AA'BB', 4H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 51.3, 51.4, 69.3, 71.3, 71.5, 86.7, 117.1 (d, J = 22.4 Hz), 129.2, 130.0, 130.5 (d, J = 9.15 Hz), 130.7, 136.1 (d, J = 3.3 Hz), 165.8 (d, J = 253.25 Hz); **ESI-MS (m/z):** 862 [M+H]⁺, 884 [M+Na]⁺; **Anàlisi Elemental:** (C₃₈H₄₀Fe₂N₃O₆S₃F.3/2 CH₂Cl₂): calculat: N, 4.25; C, 47.97; H, 4.38; S, 9.72. Experimental: N, 4.46 i 4.41; C, 47.78 i 47.57; H, 4.36 i 4.25; S, 9.89 i 9.60.



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de l'(*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4bbd

En un baló de 250 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'introdueixen 0.27 g (1.52 mmol) de sulfanilamida, **1d**, 0.85 g (6.06 mmol) de carbonat

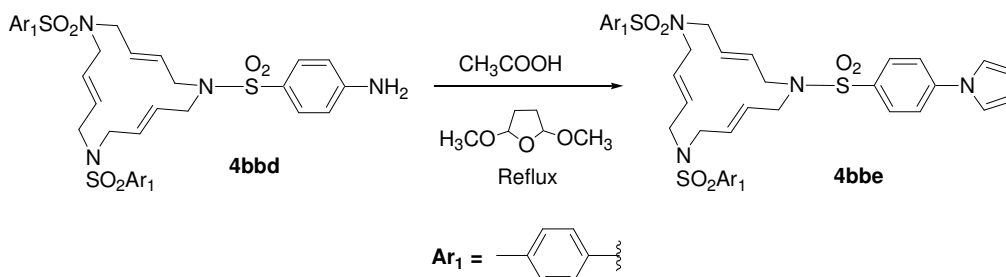
potàssic anhidre i 110 mL d'acetonitril. La suspensió s'escalfa a 70 °C una mitja hora i transcorreguda aquesta s'hi addicionen 1.00 g (1.52 mmol) de l'(*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7bb**. Es porta la mescla a reflux i se segueix per CCF, aturant-la al cap de 24 hores. A continuació es deixa refredar a temperatura ambient, es filtren les sals i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El residu oliós obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice, tot utilitzant com a fase mòbil una mescla de diclorometà i metanol 19:1. S'obtenen 0.50 g (**50 % rend.**) d'un sòlid blanc que s'identifica, gràcies a les seves dades espectroscòpiques, com el macrocicle d'interès, l'(*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bbd**. **Fórmula molecular:** C₃₂H₃₈N₄O₆S₃; **Pm:** 670.860 g/mol; **P.f.:** 195-197 °C (hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3470, 3375, 2920, 1732, 1631, 1596, 1504, 1442, 1335, 1156, 1090, 971, 816, 655, 550; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.43 (s, 6H), 3.66 (s.a., 12H), 4.15 (sa, 2H), 5.56 (s.a., 6H), 6.69 (part A, sistema AA'BB', J = 8.6 Hz, 2H), 7.31 (part A, sistema AA'BB', J = 8.0 Hz, 4H), 7.54 (part B, sistema AA'BB', J = 8.8 Hz, 2H), 7.66 (part B, sistema AA'BB', J = 8.2 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.4, 50.5, 50.6, 114.1, 126.6, 127.1, 129.0, 129.2, 129.3, 129.7, 129.8, 136.0, 143.5, 150.9; **ESI-MS (m/z):** 671 [M+H]⁺, 688 [M+NH₄]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 8.35; C, 57.29; H, 5.71; S, 14.34. Experimental: N, 8.35; C, 57.15; H, 5.63; S, 13.91.

(*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8-13-triè, 4bbe

Rendiment: 88 %; **Fórmula molecular:** C₃₆H₄₀N₄O₆S₃; **Pm:** 720.914g/mol; **P.f.:** 127-128 °C (hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2921, 1597, 1508, 1334, 1159, 1090; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.43 (s, 6H), 3.66-3.75 (m, 12H), 5.51-5.60 (m, 6H), 6.40 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 7.16 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 7.30 (part A, sistema AA'BB', J = 8.2 Hz, 4H), 7.52 (part A, sistema AA'BB', J = 8.6 Hz, 2H), 7.65 (part B, sistema AA'BB', J = 8.2 Hz, 4H), 7.83 (part B, sistema AA'BB', J = 8.6 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 21.5, 50.5, 50.7, 50.8, 111.9, 119.1, 120.0, 123.9, 127.2, 128.9, 129.0, 129.6, 129.8, 135.7, 136.0, 143.6, 143.8; **ESI-MS (m/z):** 721 [M+H]⁺, 738 [M+NH₄]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 7.77; C, 59.98; H, 5.59; S, 13.34. Experimental: N, 7.41 i 7.34; C, 59.68 i 59.30; H, 5.69 i 5.66; S, 12.61 i 12.66.

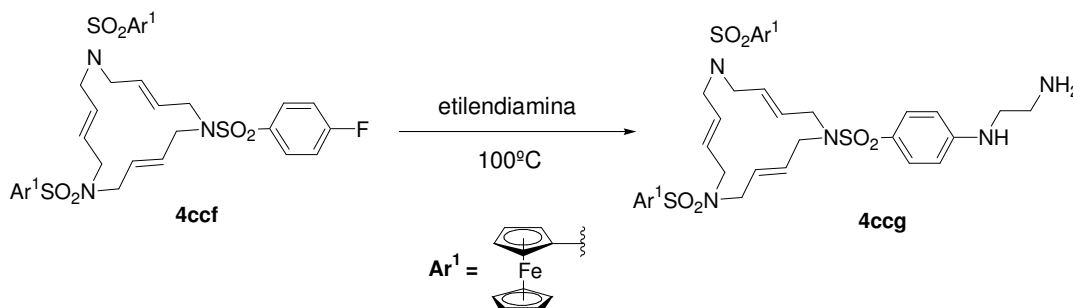
IV.5.3.6.2. Preparació de (*E,E,E*)-1,6,11-tris(arilsulfonil)-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triens, 4, per modificació dels grups aril perifèrics

Preparació de (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4bbe



En un baló de reacció de 25 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic, s'addicionen 0.40 g (0.60 mmol) de **4bbd** i 5 mL d'àcid acètic glacial. Seguidament s'addicionen, gota a gota, 0.08 mL (0.60 mmol) de 2,5-dimetoxitetrahidrofuran i es porta la mescla a reflux. La reacció se segueix per CCF, i es dona per acabada al cap de 55 minuts. A continuació s'evapora l'excés d'àcid acètic. El residu marró resultant es purifica mitjançant cromatografia a pressió a través de gel de sílice, utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil (6:4). S'obtenen 0.32 g (**75 % rend.**) d'un sòlid blanc, que s'identifica, mitjançant les seves dades espectroscòpiques, com a (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4bbe**.

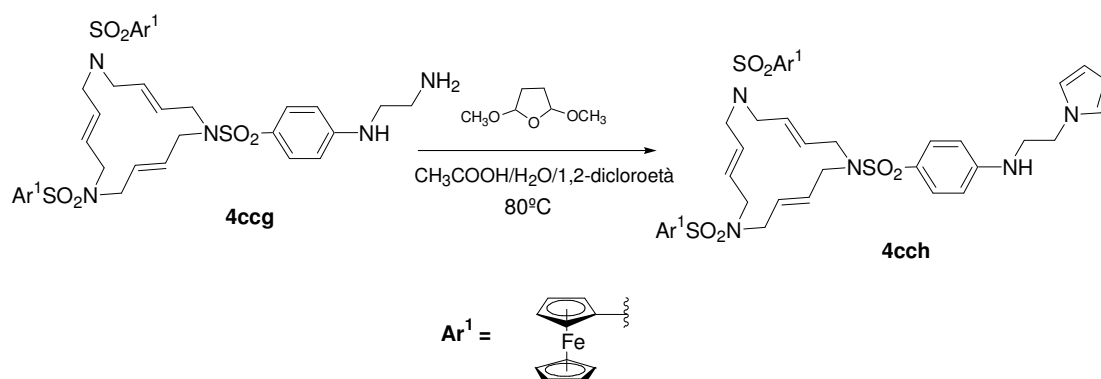
Preparació de (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[4-(2-aminoetilamino)fenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ccg



En un baló de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, es pesen 0.28 g (0.3 mmol) de (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[4-(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8, **4ccf**. A continuació s'addiciona 1 mL d'etilendiamina i es porta la mescla a reflux durant 2.5 hores (seguiment per CCF). S'evapora l'etilendiamina a sequedat i es redissol el sòlid resultant en diclorometà. Es fan extraccions amb solució saturada de clorur sòdic, s'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i es detil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obtenen 0.27 g (**94 % rend**) d'un sòlid taronja que s'identifica mitjançant les seves dades espectroscòpiques com a (*E,E,E*)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[4-(2-aminoetil

amino)fenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ccg**. **Fórmula molecular:** C₄₀H₄₇Fe₂N₅O₆S₃; **Pm:** 901.714 g/mol; **P.f.:** 97-98 °C (èter dietílic); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3284, 2935, 1563, 1478, 1384, 1318; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.00 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 3.19-3.26 (m, 2H), 3.43-3.61 (m, 12H), 4.39 (s, 14H), 4.56 (s a, 4H), 4.72-4.75 (m, 1H, NH), 5.30-5.50 (m, 6H), 6.61 (part A, sistema AA'BB', J = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (part B, sistema AA'BB', J = 8.0 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 41.4, 46.2, 51.2, 51.3, 69.3, 71.3, 71.4, 87.0, 112.6, 126.2, 129.9, 130.1, 152.5; **ESI-MS (m/z):** 902 [M+H]⁺; **Anàlisi Elemental:** (C₄₀H₄₇Fe₂N₅O₆S₃·2H₂O): **calculat:** N, 7.47; C, 51.23; H, 5.48; S, 10.26. Experimental: N, 7.84 i 7.85; C, 51.00 i 50.96; H, 5.58 i 5.49; S, 9.19 i 9.14.

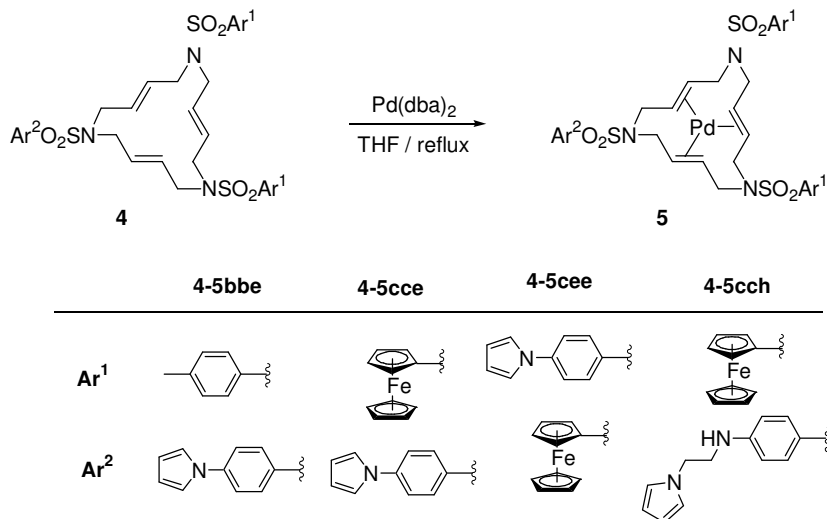
Preparació de (E,E,E)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[(4-[(2-pirrol-1-il)etilamino]fenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4cch



En un baló de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, es pesen 0.20 g (0.2 mmol) de (E,E,E)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[(4-(2-aminoetilamino)fenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ccg**. A continuació s'addiciona 29.6 µL (0.2 mmol) de 2,5-dimetoxitetrahidrofuran, 2.5 mL de 1,2-dicloroetà, 1.75 mL d'aigua destil·lada i 0.75 mL d'àcid acètic. Es porta la mescla a 80 °C i es realitza el seguiment de la reacció per CCF, donant la reacció per acabada al cap d'una hora. Es deixa refredar a temperatura ambient i es separa la fase orgànica. Es realitzen extraccions de la fase aquosa amb diclorometà (4 x 5 mL) i les fases orgàniques combinades s'assequen amb sulfat sòdic anhidre. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El sòlid toronja-marró obtingut es cromatografia a pressió a través de gel de sílice emprant com a mescla d'eluent hexà/AcOEt/CH₂Cl₂/MeOH (4:5:1:gotes). S'obtenen 0.30 g (**96 % rend**) d'un sòlid groc que s'identifica mitjançant les seves dades espectroscòpiques com a (E,E,E)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[(4-[(2-pirrol-1-il)etilamino]fenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4cch**. **Fórmula molecular:** C₄₄H₄₉Fe₂N₅O₆S₃; **Pm:** 951.774 g/mol; **P.f.:** 104-105 °C (èter dietílic); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3384, 3101, 2922, 2853, 1598, 1325, 1134, 725; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.50-4.10 (m, 14H), 4.11-4.16 (m, 2H), 4.17-4.24 (m, 1H), 4.38-4.42 (m, 4H), 4.39 (s, 10H), 4.57-4.59 (m, 4H), 5.40-5.50 (m, 6H), 6.20 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 6.59 (part A, sistema AA'BB', 2H), 6.68 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 7.56 (part B,

sistema AA'BB', 2H); $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 45.0, 49.0, 51.3, 69.3, 71.3, 71.4, 86.9, 109.7, 112.8, 121.3, 127.2, 129.9, 130.0, 151.4; **ESI-MS** (m/z): 952 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IV.5.3.7. Preparació dels complexos de Pd(0), 5.



PROCEDIMENT GENERAL: Preparació de l'(*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trienpal·ladi(0), 5bbe

En un baló de 50 mL proveït d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueixen 0.20 g (0.3 mmol) d'(*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trien, **4bbe**, 0.18 g (0.3 mmol) de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ i 7 mL de tetrahidrofuran. La mescla de reacció s'escalfa a reflux i es fa el seguiment de la reacció per CCF. Passada 1 h. es dóna per acabada la reacció. Es refreda la mescla a temperatura ambient, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. L'aïllament del producte final es realitza mitjançant cromatografia a pressió a través de gel de sílice emprant mescles d'hexà i acetat d'etil de polaritat creixent. S'obtenen 0.18 g (**78 % rend.**) d'un sòlid de color blanc que s'identifica per les seves dades espectroscòpiques com a (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[4-(pirrol-1-il)fenilsulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trienpal·ladi(0), **5bbe**. **Fórmula molecular:** $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_3\text{Pd}$ **Pm:** 827.314g/mol; **P.f.:** 172-173 °C (hexà); **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2922, 1596, 1507, 1336, 1161, 1094; **$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 1.65-1.74 (m, 4H), 2.38 (s, 6H), 2.81 (t, $J = 12.6$ Hz, 2H), 3.00-3.12 (m, 2H), 3.70-3.80 (m, 2H), 4.00-4.10 (m, 2H), 4.60-4.70 (m, 4H), 4.79 (d, $J = 14.4$ Hz, 2H), 6.39 (s. ample, 2H), 7.11 (s. ample, 2H), 7.24-7.29 (m, 4H), 7.45-7.54 (m, 2H), 7.60-7.73 (m, 4H), 7.80-7.90 (m, 2H); **$^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 21.4, 45.0, 45.2, 48.2, 49.4, 78.1, 78.3, 78.5, 78.6, 78.7, 78.8, 82.4, 82.9, 83.0, 111.9, 118.8, 118.9, 119.8, 119.9, 126.9, 127.1, 128.7, 128.9, 129.8, 129.9, 134.7, 135.0, 135.1, 135.2, 135.9, 143.4, 143.6, 143.7; **ESI-MS (m/z):** 827 $[\text{M}+\text{H}]^+$; **Anàlisi Elemental** ($\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_3\text{Pd} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$): calculat: N, 6.14; C, 48.71; H, 4.64; S, 10.54. Experimental: N, 5.88 i 5.91; C, 48.63 i 48.57; H, 4.76 i 4.69; S, 10.18 i 10.38.

**(E,E,E)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentade
ca-3,8,13-trienpal-ladi(0), 5cce**

Rendiment: 88 %; **Fórmula molecular:** C₄₂H₄₄Fe₂N₄O₆PdS₃; **Pm:** 1015.106 g/mol; **P.f.:** 211-212 °C (Hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2917, 1596, 1508, 1333, 1137, 904; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.51-1.65 (m, 4H), 2.75 (t, J = 11.2 Hz, 2H), 2.85-3.15 (m, 2H), 3.65-3.72 (m, 2H), 3.80-4.05 (m, 2H), 4.32-4.81 (m, 14H), 4.40(s, 10H), 6.38 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 7.10 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 7.45 (part A, sistema AA'BB', J = 8.7 Hz, 2H), 7.81 (part B, sistema AA'BB', J = 8.7 Hz, 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 45.1, 45.2, 48.1, 48.2, 49.3, 49.4, 49.5, 68.4, 68.5, 70.6, 70.8, 77.8, 78.1, 78.4, 78.6, 78.7, 78.9, 82.2, 82.9, 83.1, 85.4, 85.5, 85.9, 112.0, 118.9, 119.9, 128.7, 128.9, 134.9, 135.4, 143.7; **ESI-MS (m/z):** 1014 [M]⁺; **Anàlisi Elemental (C₄₂H₄₄Fe₂N₄O₆PdS₃·1/2CH₂Cl₂):** calculat: N, 5.30; C, 48.27; H, 4.29; S, 9.09. Experimental: N, 5.46 i 5.22; C, 48.32 i 48.34; H, 4.28 i 4.37; S, 8.70 i 8.78.

**(E,E,E)-1,6-bis-[(4-pirrol-1-ilfenil)sulfonil]-11-(ferrocenilsulfonil)-1,6,11-triazaciclopentade
ca-3,8,13-trienpal-ladi(0), 5cee**

Rendiment: 95 %; **Fórmula molecular:** C₄₂H₄₃FeN₅O₆PdS₃; **Pm:** 972.258 g/mol; **P.f.:** 162-163 °C (Hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 2923, 1596, 1508, 1334, 1160; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.50-1.66 (m, 4H), 2.50-3.20 (m, 4H), 3.70-3.80 (m, 2H), 3.90-4.11 (m, 2H), 4.23-4.77 (m, 10H), 4.41 (s, 5H), 6.38 (s.ample, 4H), 7.10 (s.ample, 4H), 7.40-7.50 (m, 4H), 7.78-7.90 (m, 4H); **ESI-MS (m/z):** 972 [M+H]⁺; **Anàlisi Elemental (C₄₂H₄₃FeN₅O₆PdS₃·C₆H₁₄ (hexà):** N, 6.62; C, 54.47; H, 5.43; S, 9.09. Experimental: N, 6.66 i 6.68; C, 54.35 i 54.31; H, 5.07 i 5.09; S, 8.76.

**(E,E,E)-1,6-bis(ferrocenilsulfonil)-11-[(4-[(2-pirrol-1-il)etilamino]fenil)sulfonil]-1,6,11-triaza
ciclopentadeca-3,8,13-trienpal-ladi(0), 5cch**

Rendiment: 87 %; **Fórmula molecular:** C₄₄H₄₉Fe₂N₅O₆PdS₃; **Pm:** 1058.194 g/mol; **P.f.:** 179-180 °C (DEC) (hexà); **IR (KBr) v (cm⁻¹):** 3387, 3101, 2922, 2852, 1597, 1323, 1137, 898, 614; **¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.22-1.29 (m, 4H), 2.66-2.84 (m, 2H), 2.92-3.12 (m, 2H), 3.50 (q, J = 5.7 Hz, 2H), 3.65-3.67 (m, 2H), 3.83-3.93 (m, 2H), 4.05-4.24 (m, 3H), 4.32-4.61 (m, 24H), 6.61 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.52 (part A, sistema AA'BB', J = 8.6 Hz, 2H), 6.63 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 7.50-7.61 (part B, sistema AA'BB', 2H); **¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 44.3, 45.2, 48.1, 48.2, 49.4, 49.5, 68.3, 68.4, 68.5, 70.5, 70.6, 70.8, 78.0, 78.1, 78.2, 78.3, 78.4, 78.5, 82.6, 82.8, 85.4, 85.8, 108.8, 109.0, 112.0, 112.1, 120.6, 129.1, 129.3, 150.5, 150.6; **ESI-MS (m/z):** 1058 [M+H]⁺; **Anàlisi Elemental:** calculat: N, 6.62; C, 49.94; H, 4.67; S, 9.09. Experimental: N, 6.46 i 6.43; C, 49.96 i 50.08; H, 4.99 i 4.96; S, 8.64 i 8.63.

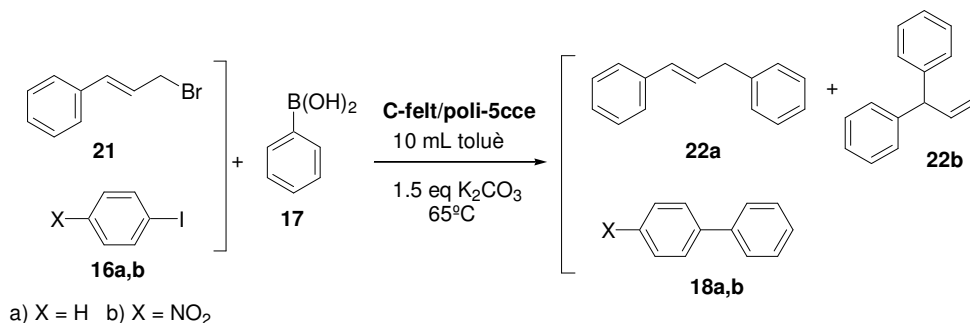
IV.5.4. Preparació dels elèctrodes modificats emprats en catàlisi

C-felt/poli-5cce: electropolimerització per ciclació del potencial entre 0 i 1.3 V (vs SSCE) en una solució 1 mM de **5cce** en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAH, utilitzant elèctrodes de tipus feltre de grafit (1.0 x 1.0 x 0.5 cm) com a elèctrodes de treball. Després del procés de polimerització l'elèctrode es transfereix a solució neta d'electròlit i es realitzen cinc cicles més del potencial. Finalment, l'elèctrode s'acondiciona en el dissolvent de la catàlisi (toluè) durant tota una nit abans de ser utilitzat com a catalitzador heterogeni.

C-felt/poli-(5cce/pyr): electropolimerització a potencial aplicat de 1.0V (vs Ag^+/Ag (EtOH abs. Saturat amb LiCl)), passant 100 mC de càrrega dins una solució 1 mM de **5cce** i 5 mM de pirrol, en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP, utilitzant elèctrodes de tipus feltre de grafit (1.0 x 1.0 x 0.5 cm) com a elèctrodes de treball. Després del procés de polimerització l'elèctrode es transfereix a solució neta d'electròlit i es realitzen cinc cicles més del potencial. Finalment, l'elèctrode s'acondiciona en el dissolvent de la catàlisi (toluè) durant tota una nit abans de ser utilitzat com a catalitzador heterogeni.

IV.5.5. Activitat catalítica heterogènia de 5cce en reaccions de Suzuki

IV.5.5.1. Preparació de 1,3-difenilpropè, 22a. Procediment general pels acoblaments de Suzuki entre l'àcid benzenborònic i diferents halurs orgànics.



En un baló de dues boques de 25 mL de capacitat, proveït d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i sota atmosfera de N_2 , es pesen 0.030 g (0.150 mmol) de bromur de cinnamil, **21**, 0.028 g (0.225 mmol) d'àcid benzenborònic, **17**, i 0.031 g (0.225 mmol) de carbonat potàssic anhidre. A continuació s'introdueix al baló de reacció el catalitzador suportat en el feltre de carboni. La mescla de reacció es desgasifica i s'addicionen 10 mL de toluè anhidre a través de cànula i sota corrent de nitrogen. S'escalfa la mescla a 65 °C durant 24 hores. Passat aquest temps, es porta a terme la quantificació del producte format mitjançant GC quantitatiu, emprant naftalè com a patró intern. El 1,3-difenilpropè, **22a**, presenta un espectre de masses correcte mitjançant la tècnica GC-MS. També s'obtenen quantitats minoritàries del regioisòmer **22b**, que presenta també un espectre de masses correcte.

L'elèctrode contenint el catalitzador polimèric es retira del baló de reacció, es renta amb toluè i amb agitació vigorosa per eliminar les sals i restes de reactius o productes i es reutilitza de nou en una reacció nova.

IV.5.5.2. Preparació del bifeníl 18a (X = H)

Se segueix el procediment general, però amb les següents condicions específiques:

- iodobenzè, **16a**: • 100µL (0.9 mmol)
- Àcid benzenborònic, **17**: • 0.16 g (1.3 mmol)
- Carbonat potàssic anhidre: • 0.18 g (1.3 mmol)
- Temps de reacció: • 24 h.

El bifeníl format, **18a**, presenta el mateix temps de retenció que el compost comercial i un espectre de masses correcte mitjançant la tècnica de GC-MS.

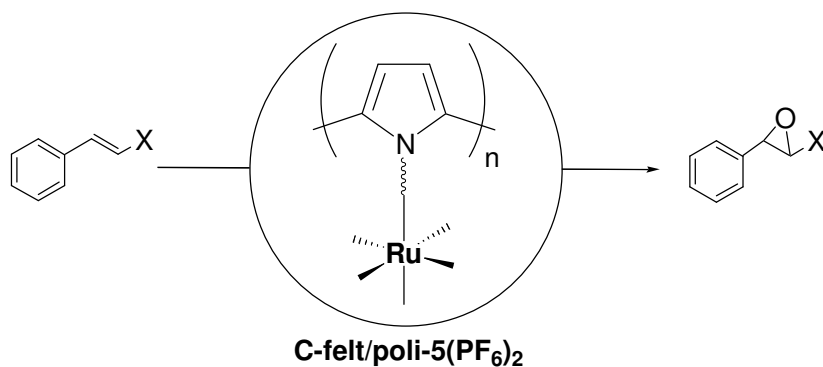
IV.5.5.3. Preparació del 4-nitrobifeníl 18b (X = NO₂)

Se segueix el procediment general, però amb les següents condicions específiques:

- 1-Iodo-4-nitrobenzè, **16b**: • 0.20 g (0.8 mmol)
- Àcid benzenborònic, **17**: • 0.15 g (1.2 mmol)
- Carbonat potàssic anhidre: • 0.17 g (1.2 mmol)
- Temps de reacció: • 24 h.

El 4-nitrobifeníl format, **18b**, presenta el mateix temps de retenció que el compost comercial i un espectre de masses correcte mitjançant la tècnica de GC-MS.

CAPÍTOL V



Preparació i Propietats Catalítiques de Nous Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb el Complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$; CNC = 2,6-bis(butilimidazol-2-ilidè)piridina, bpy = 2,2'-bipiridina

TAULA DE CONTINGUTS

V.1. Introducció	219
V.1.1. Tendències actuals en catàlisi d'epoxidació d'olefines	219
V.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni	221
V.1.3. Catalitzadors electropolimeritzats aplicats a la reacció d'epoxidació d'olefines	223
V.2. Objectiu.....	224
V.3. Resultats i discussió	225
V.3.1. Síntesi.....	225
V.3.2. Propietats espectroscòpiques	229
V.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	229
V.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis.....	235
V.3.3. Propietats redox	236
V.3.4. Heterogeneïtzació del complex [Ru(CNC)(bpy-pyr)(OH ₂)](PF ₆) ₂ , 5(PF₆)₂	237
V.3.5. Activitat catalítica en fase heterogènia.....	239
V.4. Conclusions	242
V.5. Secció experimental	243
V.5.1. Instrumentació i mesures	243
V.5.2. Materials	244
V.5.3. Preparacions	244
V.5.3.1. [Ru(CNC)(bpy-pyr)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ .CH ₃ OH, 5(PF₆)₂.CH₃OH	244
V.5.3.2. [Ru(CNC)(bpy-pyr)(CO)](PF ₆) ₂ , 2(PF₆)₂	246
V.5.3.3. [RuBr(CNC)(bpy-pyr)](PF ₆), 3(PF₆)	246
V.5.3.4. [RuCl(CNC)(bpy-pyr)](PF ₆), 4(PF₆)	247
V.5.3.5. Preparació dels elèctrodes modificats emprats en catàlisi.....	247
V.5.3.6. Activitat catalítica heterogènia.....	247

V. Preparació i Propietats Catalítiques de Nous Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb el Complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$; $\text{CNC} = 2,6\text{-bis}(\text{butilimidazol-2-ilidè})\text{piridina}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipiridina}$

V.1. Introducció

V.1.1. Tendències actuals en catàlisi d'epoxidació d'olefines

De tots els mètodes d'oxidació existents, l'epoxidació d'olefines és d'enorme importància en síntesi orgànica, sobretot en l'àmbit de la química fina, ja que els productes de reacció tenen un gran valor afegit. L'interès se centra actualment en la catàlisi d'epoxidació asimètrica, ja que els epòxids quirals són unitats estructurals molt importants per a la preparació de molècules complexes enantiomèricament pures, en particular, compostos biològicament actius. Una prova d'això és l'aparició aquest mateix any d'un article de revisió centrat en aquest tema.¹ Tanmateix, en aquesta introducció no s'entrarà a parlar d'aquest vessant asimètric.

Pel que fa a l'aplicació de complexos homogenis basats en metalls de transició a l'epoxidació d'olefines, s'ha vist que un dels inconvenients principals radica en la descomposició o degradació d'aquests complexos en el medi de reacció. S'han descrit diferents mecanismes possibles de desactivació del catalitzador en aquests sistemes, entre els quals hi ha l'autooxidació, la dimerització per formació de ponts $\mu\text{-oxo}^2$ o la degradació oxidativa via formació de complexos $\mu\text{-oxo}$ multinuclears.³ La degradació per dimerització dels centres catalítics pot ser disminuïda intercalant o encapsulant el complex metàl·lic en les cavitats d'un sòlid porós (per exemple zeolites),⁴ immobilitzant el complex en una matriu polimèrica com el poliestirè,⁵ o utilitzant l'impediment estèric en el complex.⁶ De manera general, es pot dir que quan els centres catalítics es fixen en una matriu polimèrica o es modifiquen de tal manera que queden suficientment separats els uns dels altres, la degradació oxidativa és més difícil que

¹ Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603.

² Belal, R.; Meunier, B. *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 187.

³ Kitajima, N.; Tamura, N.; Amagai, H.; Fukui, H.; Moro-oka, Y.; Mizutani, Y.; Kitagama, T.; Mathur, R.; Heerwegh, K.; Reed, C. A.; Randall, C. R.; Que, L. Jr.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9071.

⁴ (a) Medina, J. C.; Gabriunas, N.; Paez-Mozo, E. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 233. (b) Li, Z.; Xia, C. G.; Zhang, X. M. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 47.

⁵ Anzenbacher, P. Jr.; Kral, V.; Jursikova, K.; Gunterova, J.; Kasal, A. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, 63.

⁶ (a) Bhyrappa, P.; Young, J. K.; Moore, J. S.; Suslick, K. S. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 109. (b) Bhyrappa, P.; Young, J. K.; Moore, J. S.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708.

tingui lloc, a causa de la inexistència de difusió (s'impedeix que dues molècules de complex puguin trobar-se i interaccionar entre elles).

Els avantatges obvis de la catàlisi heterogènia respecte a l'homogènia (veure capítol I, "Introducció general"), units al fet que sovint l'heterogeneïtzació dels catalitzadors ha permès minimitzar la degradació de l'espècie catalítica, han conduït a la preparació de versions heterogènies dels catalitzadors emprats en epoxidació d'olefines. L'ancorament de l'espècie catalítica a un polímer és una de les aproximacions més emprades.⁷ Destaca, per exemple, el treball realitzat per Che i col·l., en què s'ancoren porfirines de ruteni a una resina peptídica de tipus Merrifield (**Figura V-1**), obtenint-se un material heterogeni molt robust, altament actiu en l'epoxidació d'olefines de naturalesa electrònica molt variada (emprant Cl₂pyNO com a cooxidant), i reutilitzable. En concret, en cas d'utilitzar estirè com a substrat, el sistema es pot reutilitzar fins a nou vegades sense disminució en el rendiment d'epòxid, i no detectant-se *leaching* des del material fins a la solució. D'aquesta manera, s'assoleixen fins a 3.0 x 10⁴ cicles catalítics.^{7a}

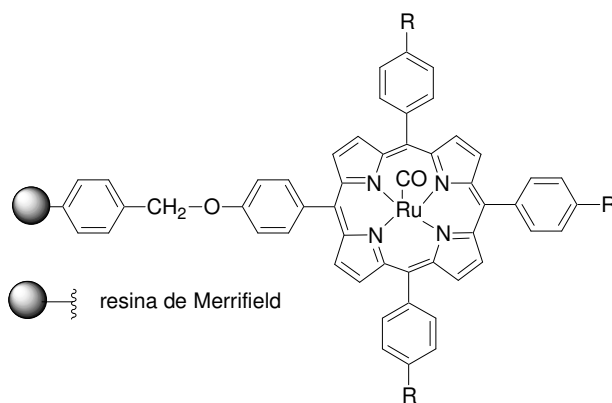


Figura V-1

Una altra estratègia molt emprada es basa en l'ancorament del catalitzador a una matriu inorgànica, com ara síliques o materials mesoporosos (MCM).⁸ A més dels sistemes heterogenis, també és important esmentar l'aplicació de l'arquitectura dendrímica a complexos metàl·lics. Aquesta estratègia proporciona materials catalítics que mantenen els avantatges de la catàlisi homogènia, facilitant a més la separació entre el catalitzador i els productes després de la reacció. De nou, Che i col·l. van reportar l'any 2002 una sèrie de porfirines de ruteni dendrímiques que es van mostrar altament selectives per l'epoxidació d'olefines emprant Cl₂pyNO com a cooxidant.⁹

⁷ (a) Yu, X.-Q.; Huang, J.-S.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5337. (b) Zhang, J.-L.; Che, C.-M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1911. (c) Valodkar, V. B.; Tembe, G. L.; Ravindranathan, M.; Rama, H. S. *Reactive & Functional Polymers* **2003**, *56*, 1.

⁸ (a) Liu, C.-J.; Yu, W.-Y.; Li, S.-G.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7364. (b) Cheung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Yip, W.-P.; Zhu, N.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7716. (c) Jorna, A. M. J.; Boelrijk, A. E. M.; Hoorn, H. J.; Reedijk, J. *Reactive & Functional Polymers* **1996**, *29*, 101. (d) Cheng, K.-W.; Lin, W.-Y.; Li, S.-G.; Che, C.-M.; Pang, W.-Q. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 733.

⁹ Zhang, J.-L.; Zhou, H.-B.; Huang, J.-S.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1554.

El fil conductor d'aquesta tesi doctoral consisteix en la comparació dels sistemes catalítics heterogenis generats mitjançant la tècnica d'ancorament a la superfície d'un elèctrode (veure introducció del capítol IV per a més detalls) amb les respectives versions homogènies. Es comenten a continuació les característiques principals del procés d'electropolimerització de complexos de ruteni modificats amb grups pirrol i els precedents bibliogràfics sobre l'aplicació d'aquesta estratègia d'immobilització a l'epoxidació d'olefines.

V.1.2. Electropolimerització de complexos pirròlics de ruteni

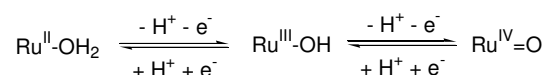
Les característiques de generació de polímers polipirròlics dels complexos de ruteni han estat extensament estudiades, sobretot pel grup de Deronzier.¹⁰ Gairebé tots els treballs realitzats en aquest sentit es basen en complexos polipiridílics de ruteni modificats amb pirrols en els lligands polipiridílics. Destaquen els treballs realitzats amb aquocomplexos polipiridílics d'aquest metall, atesa la riquesa electroquímica que presenten aquests compostos. El complex de ruteni que es pretén heterogeneïtzar en aquest capítol és un aquocomplex. Així doncs, es passen a comentar les característiques principals d'aquests sistemes pel que fa al seu procés d'electropolimerització.

L'any 1992 fou reportada la preparació de films polipirròlics i l'estudi del comportament electroquímic del complex de ruteni més extensament estudiat fins al dia d'avui, el $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (*trpy* = 2,2':6',2"-terpiridina, *bpy* = 2,2'-bipiridina) modificat amb un grup pirrol sobre el lligand *trpy*.^{10b} S'havia vist que l'electropolimerització d'aquest compost resultava difícil en solució aquosa i que els materials polipirròlics obtinguts no eren útils en aplicacions catalítiques.¹¹ Així doncs, es va estudiar el seu comportament en un medi orgànic no coordinant, per evitar la substitució del lligand aquo per una molècula de dissolvent. Es va provar tant diclorometà com acetona, obtenint-se resultats equivalents en ambdós dissolvents. Tanmateix, el medi més àmpliament emprat en aquest tipus d'experiments amb aquocomplexos és el diclorometà.

En general, els dos processos redox (Ru(IV/III) i Ru(III/II)) que mostra l'aquocomplex de ruteni en solució aquosa es mantenen en dissolvents orgànics, i els elèctrodes modificats obtinguts després del procés d'electropolimerització mostren les característiques redox pròpies del monòmer. Tanmateix, cal comentar breument algunes peculiaritats que s'aprecien en la VC del complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ en aquest medi (**Figura V-2**): 1) La VC en diclorometà mostra les dues ones electroquímiques reversibles del ruteni, assignades als processos següents:

¹⁰ (a) De Giovani, W. F.; Deronzier, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1461. (b) De Giovani, W. F.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 285. (c) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Lobet, A.; Deronzier, A. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 1047. (d) Navarro, M.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 150. (e) Laguitton-Pasquier, H.; Martre, A.; Deronzier, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4801. (f) Deronzier, A.; Jardon, P.; Martre, A.; Moutet, J.-C.; Santato, C.; Balzani, V.; Credi, A.; Paolucci, F.; Roffia, S. *New J. Chem.* **1998**, 33.

¹¹ Collin, J.-P.; Jouaiti, A.; Sauvage, J.-P. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 286, 75.



2) El sistema redox a potencial superior (Ru(IV/III)) presenta una intensitat més elevada que l'ona Ru(III/II), que apareix a potencial menor, i la intensitat d'aquesta última és marcadament inferior que el que s'esperaria per a una transferència d'un electró. 3) La separació entre les dues ones (490 mV) és superior que en aigua (130 mV a pH 7). Aquest comportament s'atribueix a una cinètica de desprotonació lenta en aquest dissolvent.

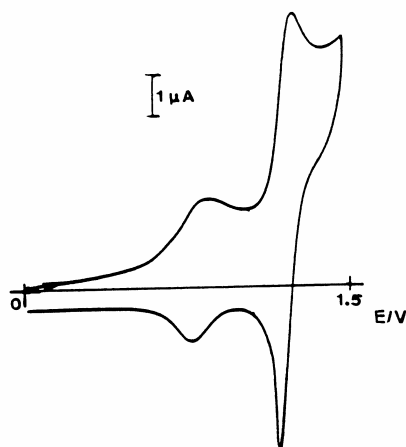


Figura V-2. Voltamperometria cíclica sobre elèctrode de disc de grafit del complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (1 mM) en CH_2Cl_2 + TBAP.

La **Figura V-3A** mostra el creixement d'un film de polipirrol del complex $[\text{Ru}(\text{trpy-pyr})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (on *trpy-pyr* correspon al lligand terpiridina modificat amb un grup pirrol) pel mètode de ciclació del potencial en diclorometà. El primer cicle mostra un comportament electroquímic idèntic a $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ excepte pel fet que l'ona Ru(IV/III) queda lleugerament emmascarada per l'ona d'oxidació del pirrol per generar el polipirrol. Amb escombrats consecutius s'observa un increment constant de l'ona Ru(IV/III), però l'ona Ru(III/II) pràcticament no es veu afectada. Segons els autors, aquest comportament pot ser degut a l'alliberament de protons dels grups pirrol durant el procés de polimerització (veure'n el mecanisme a l'**Esquema IV-1** del capítol IV). Aquesta aportació de protons al medi pot dificultar el procés d'oxidació dels aquocomplexos (en què també s'alliberen protons), que ja de per si és lent en diclorometà. Si es fan escombrats del potencial arribant a la zona en què té lloc la reducció dels protons presents en el medi (-0.9 V vs SCE), llavors sí que s'observa el creixement de les dues ones associades al metall durant la generació del polímer (**Figura V-3B**).

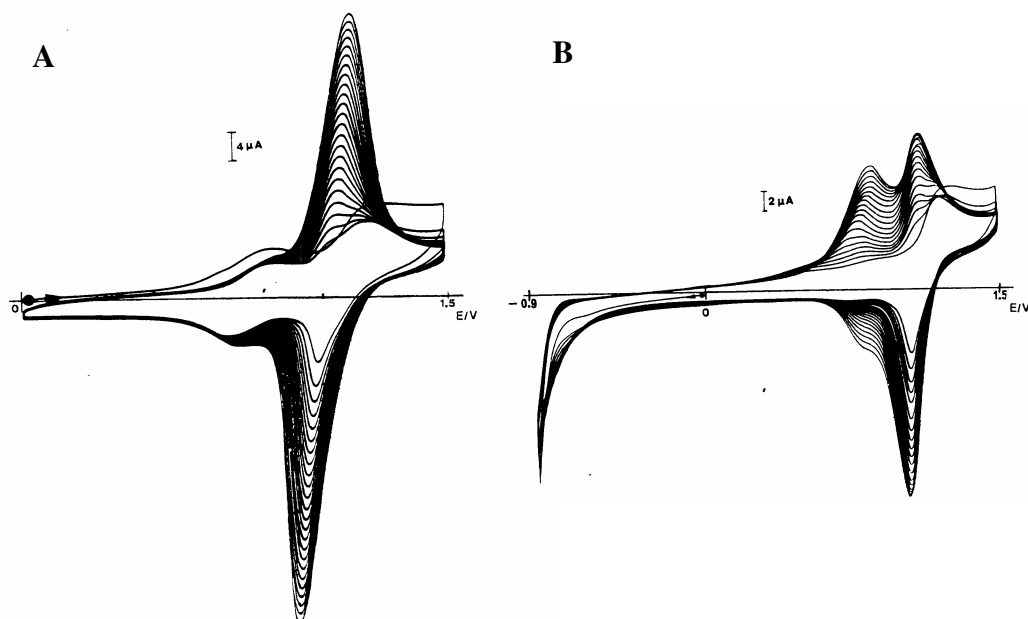


Figura V-3. Electropolimerització oxidativa per ciclació del potencial, sobre elèctrode de disc, en una solució 1 mM de $[\text{Ru}(\text{trpy-pyr})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAP}$. (A) entre 0 i 1.5 V; (B) entre -0.9 i 1.5 V.

V.1.3. Catalitzadors electropolimeritzats aplicats a la reacció d'epoxidació d'olefines

A la literatura es troben alguns exemples de catalitzadors heterogenis generats per electropolimerització que s'han aplicat a la reacció d'epoxidació d'olefines. Destaquen sobretot els treballs recents de Simonneaux i col·l., basats en porfirines de manganès (**Figura V-4**), en què s'empra com a grup polimeritzable el grup fluorenil. Per oxidació anòdica dels quatre grups fluorenil presents en el catalitzador porfirínic es genera el polímer corresponent sobre l'elèctrode de treball emprat (**Esquema V-1**). Aquest material electropolimeritzat, un cop desancorat de la superfície de l'elèctrode i introduït en la reacció com a pols, s'ha mostrat molt actiu en la reacció d'epoxidació d'olefines emprant diacetat de iodobenzè com a cooxidant, podent ser reutilitzat, prèvia filtració del medi, fins a vuit vegades sense observar-se pèrdua d'activitat o selectivitat.¹² Porfirines de ruteni heterogeneïtzades de manera anàloga han estat també aplicades amb èxit, pel mateix autor, a reaccions de transferència de carbè.¹³

¹² (a) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Le Maux, P.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Chem. Commun.* **2003**, 1104. (b) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Le Maux, P.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5086.

¹³ (a) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Le Maux, P.; Paul, C.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Chem. Commun.* **2003**, 2308. (b) Paul-Roth, C.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, 60, 12169.

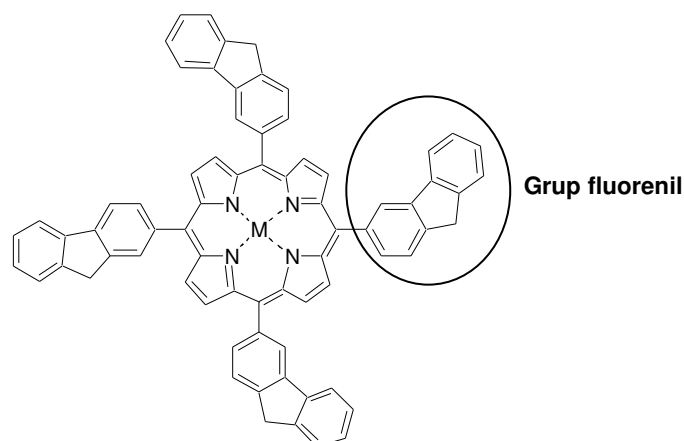
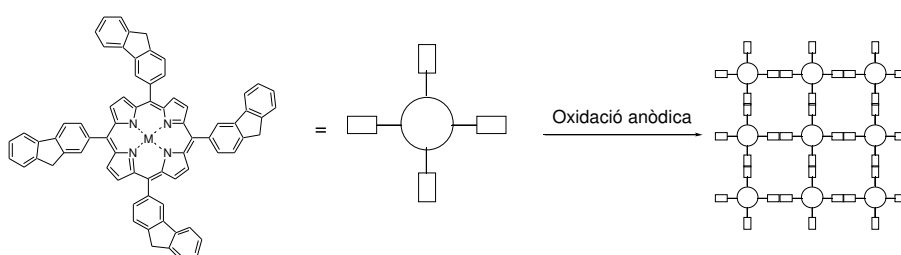


Figura V-4



Esquema V-1. Representació esquemàtica de l'electropolimerització oxidativa en dues dimensions de la tetrafluorenilporfirina per obtenir el polímer corresponent.

Finalment, només afegir que pel que fa a catalitzadors electropolimeritzats utilitzant com a grup polimeritzable el pirrol, tema central d'aquesta tesi, no s'ha trobat a la literatura cap exemple aplicat a la reacció d'epoxidació química de dobles enllaços.

V.2. Objectiu

En el capítol III s'han estudiat les propietats catalítiques en fase homogènia del complex biscarbènic de ruteni $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ i s'ha vist que mostra activitat en la reacció d'epoxidació d'olefines, amb una selectivitat força elevada per l'epòxid. Aquests resultats ens han portat a plantejar-nos com a pas següent el disseny d'un monòmer pirròlic anàleg, $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)]^{2+}$, 5^{2+} , (on *bpy-pyr* = 4-metil-4'-pirrolilbutil-2,2'-bipiridina) (**Figura V-5**), que ha de permetre generar la versió heterogènia de $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ per electropolimerització anòdica del grup pirrol (**Figura V-6**). Segons la literatura existent, el canvi del lligand *bpy* pel lligand *bpy-pyr* no modifica significativament les propietats estèriques ni

electròniques intrínseques del complex, permetent així realitzar una bona comparació entre les propietats catalítiques homogènies i les heterogènies.¹⁴

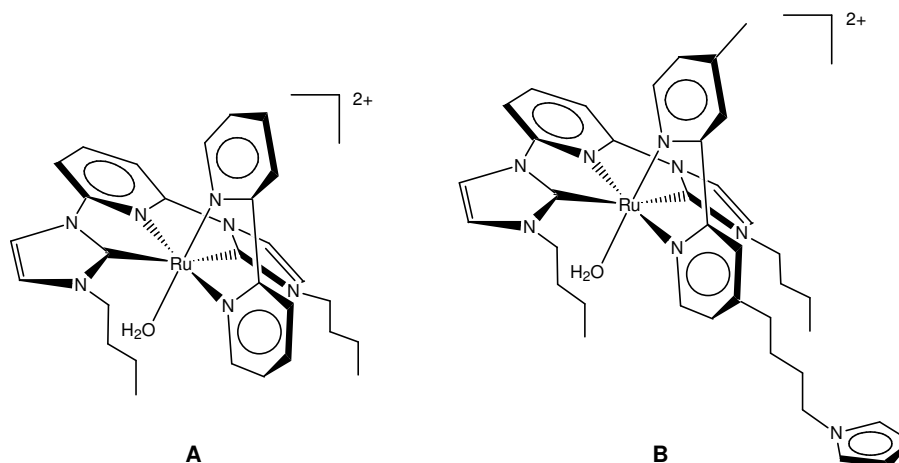


Figura V-5. A) catalitzador d'epoxidació homogeni estudiat en el capítol III. B) Complex objectiu anàleg contenint un grup polimeritzable pirròlic.

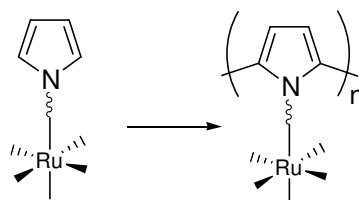


Figura V-6. Representació esquemàtica de l'homopolímer objectiu, generat per electropolimerització anòdica del grup pirrol.

V.3. Resultats i discussió

V.3.1. Síntesi

A l'**Esquema V-2** es resumeix l'estratègia sintètica que s'ha seguit per preparar el complex biscarbènic pirròlic objectiu $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)]^{2+}$, **5**²⁺. Com que es tracta d'un complex anàleg a l'aquocomplex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ descrit en el capítol III d'aquesta memòria, l'estratègia sintètica és idèntica, simplement que, en el pas de coordinació del lligand bidentat, el lligand *bpy-pyr* (**Figura V-7**) s'introdueix en lloc del lligand *bpy*.

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

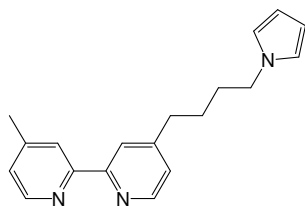
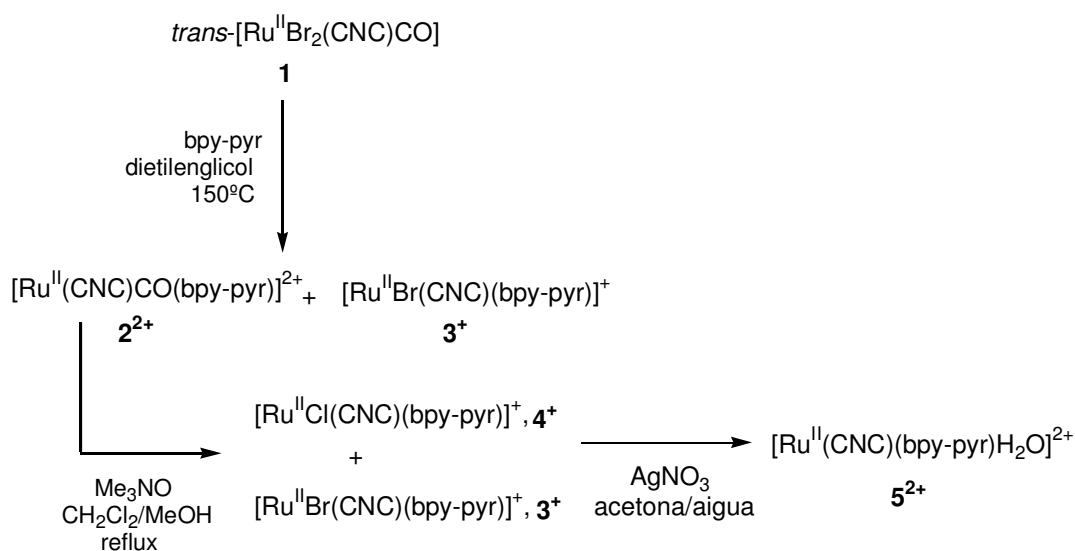


Figura V-7



Esquema V-2

El complex Ru-aqua, $\mathbf{5}^{2+}$, s'ha preparat utilitzant el complex neutre de Ru^{II} que conté ja el lligand biscarbènec CNC, $\text{trans-[RuBr}_2(\text{CNC})\text{CO}]$,¹⁵ com a material de partida. L'addició del lligand 4-metil-4'-pirrolobutil-2,2'-bipiridina (*bpy-pyr*) a la dissolució de $\mathbf{1}$ en dietilenglicol a 150 °C genera una mescla del complex carbonílic $\mathbf{2}^{2+}$ i del bromocomplex $\mathbf{3}^+$ després de 24 hores de reacció. La composició de la mescla s'ha determinat per espectrometria de masses (ESI-MS). La **Figura V-8** mostra que l'espectre experimental concorda perfectament amb el teòric per als dos compostos.

¹⁵ Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1110.

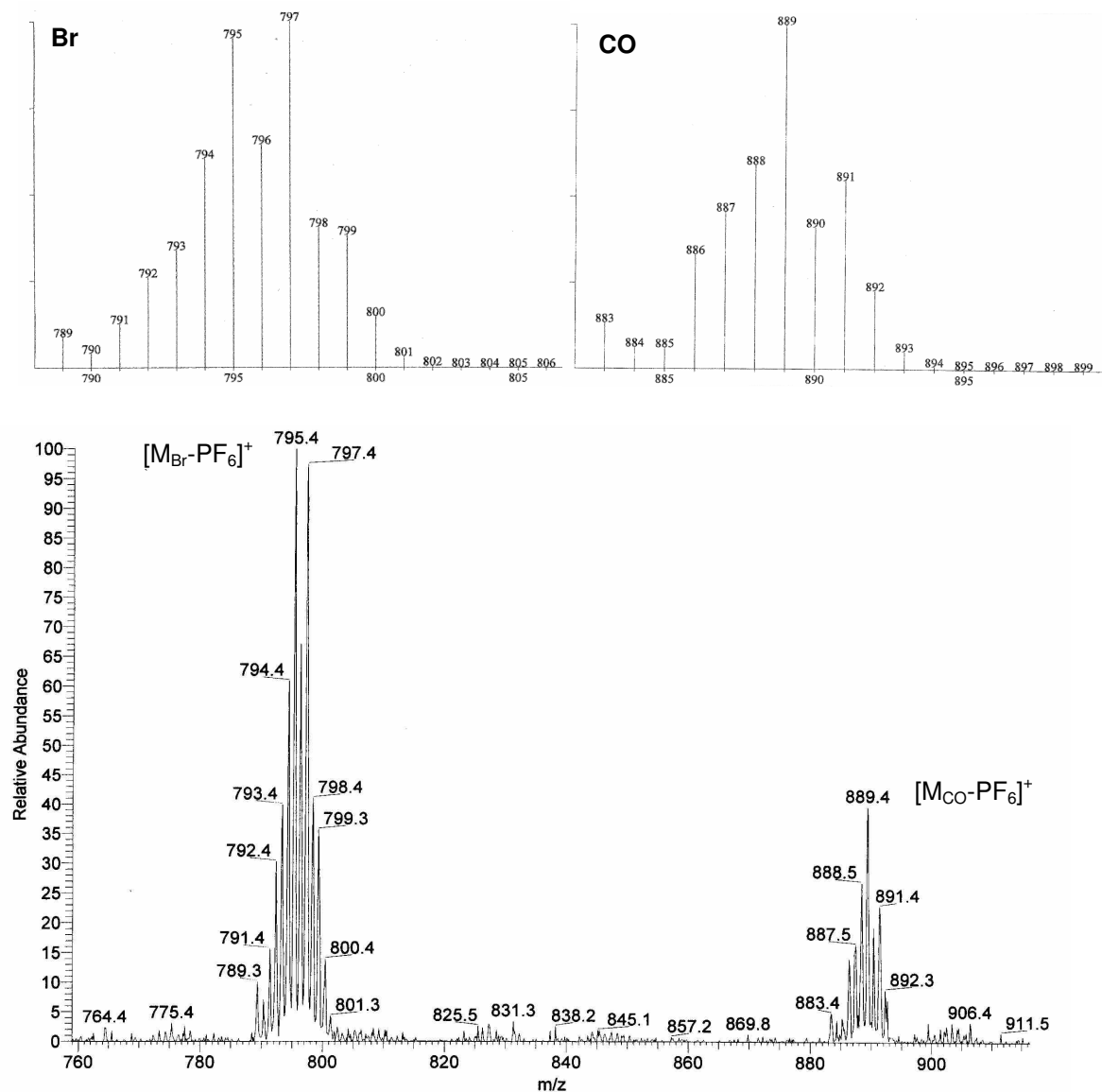


Figura V-8. Espectre ESI-MS experimental determinat per a la mescla de complexos $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)_2$, 2^{2+} , i $[\text{Ru}(\text{Br})(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, 3^+ . Les figures superiors mostren els espectres teòrics esperats per a cada una de les espècies.

L'estructura asimètrica del lligand *bpy-pyr* (**Figura V-7**) pot donar lloc a la formació de dos isòmers en donar-se la coordinació amb el metall, en funció de quin dels anells de piridina es coordina en *trans* al lligand monodentat que ocupa la sisena posició de coordinació. La **Figura V-9** mostra l'estructura dels dos possibles isòmers, així com la numeració que s'utilitzarà al llarg de tot el capítol. A partir d'aquest moment es designaran els isòmers dels complexos amb la combinació del número del compost seguit de la lletra representativa de l'isòmer corresponent, en minúscula. Per exemple, l'isòmer **A** de l'aquocomplex es designarà com a $5a^{2+}$.

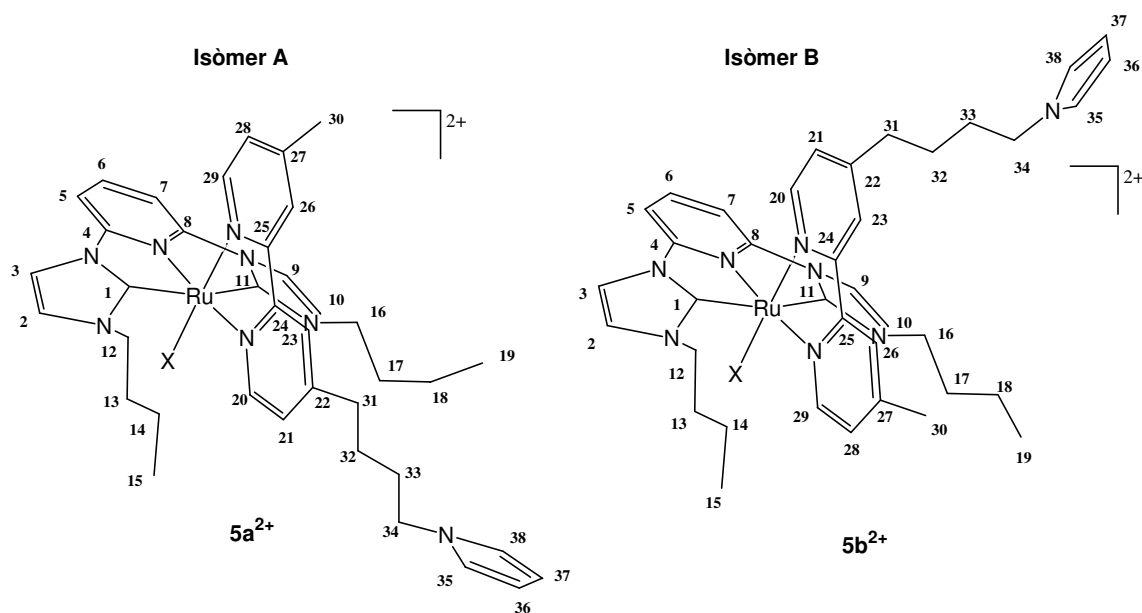


Figura V-9. Estructures numerades dels dos isòmers que es poden formar en coordinar-se el lligand *bpy-pyr* al centre metàl·lic de ruteni.

Quan es coordina el lligand simètric *bpy* (capítol III), s'obté només el complex carbonílic $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})\text{CO}]^{2+}$ com a únic producte de reacció amb molt bon rendiment. En canvi, amb el lligand *bpy-pyr*, s'obté ara una mescla dels complexos CO i Br. L'única diferència introduïda en el sistema són els substituents alquílics sobre el lligand *bpy-pyr*. Tanmateix, aquest diferent comportament no sembla que pugui ser degut a efectes estèrics de la cadena pirrolilbutílica, ja que està situada en posició 4 respecte a l'àtom coordinant. Més endavant es discutirà aquest aspecte amb més detall.

El lligand CO present en el complex 2^{2+} pot ser oxidat a CO_2 amb Me_3NO ,¹⁶ donant lloc a la seva descoordinació del centre metàl·lic. En el capítol III s'ha vist que, en una barreja de dissolvents $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, es genera el clorocomplex corresponent, i que el CH_2Cl_2 actua com a font del lligand Cl. Així doncs, tractant la mescla anterior (CO + Br) amb Me_3NO en aquest medi, s'obté la mescla esperada de bromocomplex 3^+ i clorocomplex 4^+ , també caracteritzada per ESI-MS (**Figura V-10**).

¹⁶ (a) Chin, S. C.; Oh, M.; Won, G.; Cho, H.; Shin, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 85. (b) Park, J-S.; Kim, D-H; Ko, J.; Kim, S. H.; Cho, S.; Lee, C-H.; Kang, S. O. *Organometallics* **2001**, *20*, 4632.

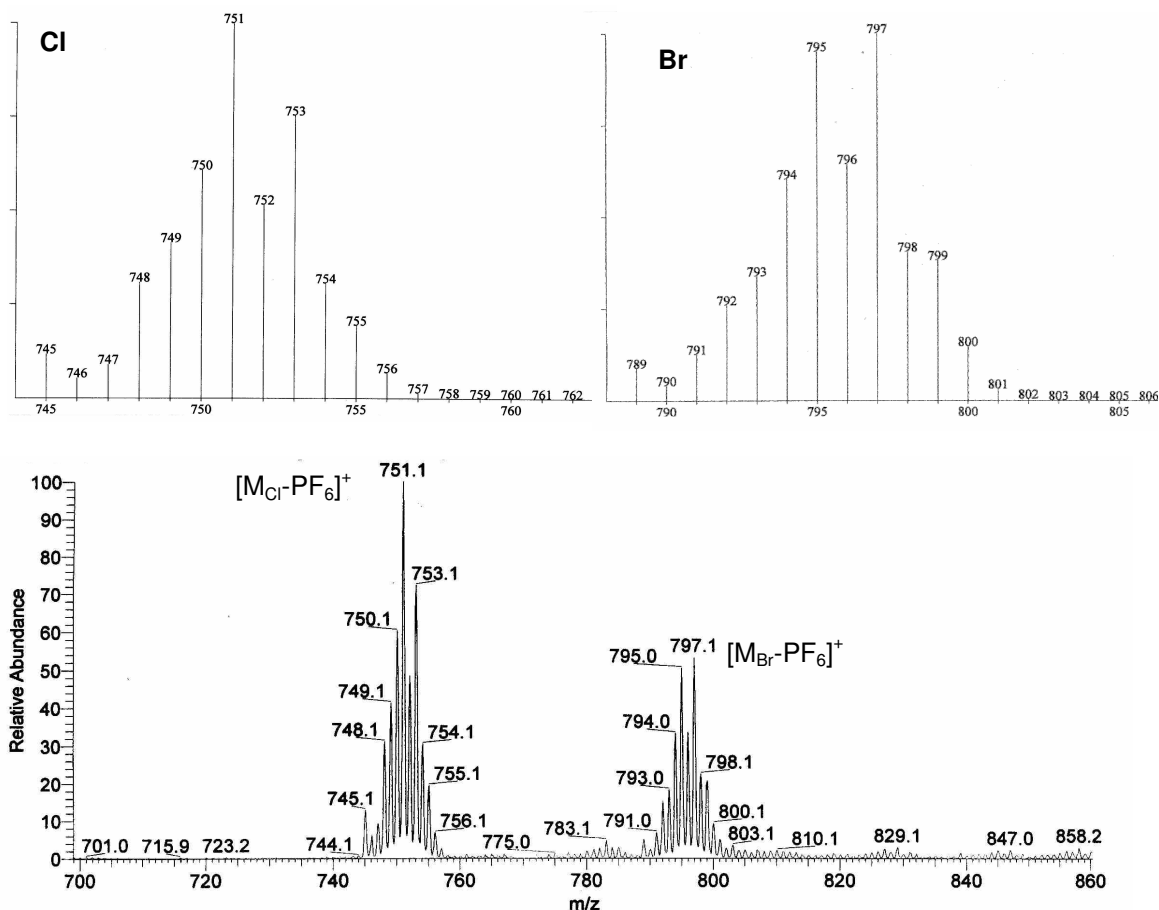


Figura V-10. Espectre ESI-MS experimental determinat per a la mescla de complexos $\text{Ru}(\text{Br})(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, 3^+ , i $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, 4^+ . Les figures superiors mostren els espectres teòrics esperats per a cada una de les espècies.

Finalment, el complex Ru -aquo, 5^{2+} , s'obté amb bon rendiment, per substitució simple dels lligands halogenurs (Br i Cl) en els complexos 3^+ i 4^+ , refluïnt-los en una mescla 3:1 (v:v) d'acetona i aigua en presència d'una quantitat estequiomètrica d'una sal de plata (I).

V.3.2. Propietats espectroscòpiques

V.3.2.1. Espectroscòpia ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN dels complexos descrits en aquest capítol s'han enregistrat en acetona (d_6), i se'n detalla l'assignació a la secció experimental. Tots els senyals que apareixen en els espectres respectius s'han pogut assignar de manera inequívoca tenint en compte la pseudosimetria de la molècula i amb l'ajuda dels espectres RMN 2D. Per als complexos preparats, en diferenciar-se només en el lligand monodentat que completa l'esfera de coordinació del ruteni, l'espectre és totalment equivalent pel que fa al nombre de senyals. La **Figura V-11** mostra l'espectre de ^1H -RMN (500 MHz) de l'aquocomplex 5^{2+} obtingut. La resta d'espectres de RMN per a aquest compost, així com els corresponents a la resta de

compostos, es recullen en el material suplementari.¹⁷ La **Taula V-1**, que es troba al final d'aquest apartat, conté els valors dels desplaçaments químics per a tots els protons d'aquest complex, així com de la resta de complexos preparats.

L'espectre de RMN del complex **5²⁺** mostra un grup de senyals entorn de 9.6 ppm format per dos doblets molt pròxims, que corresponen al senyal del protó H20 de l'isòmer **A** i del protó H29 de l'isòmer **B** (veure **Figura V-9**). Per la intensitat gairebé idèntica dels dos doblets, els isòmers **5a²⁺** i **5b²⁺** estan en relació 1 a 1, aproximadament. L'assignació completa dels protons corresponents als dos isòmers s'ha pogut efectuar mitjançant experiments bidimensionals (veure secció experimental).

La **Figura V-11** conté una representació esquemàtica dels dos isòmers (**5(a-b)²⁺**), així com un codi de colors. Tot i que els desplaçaments químics dels isòmers són semblants o idèntics per a la majoria de protons presents a la zona aromàtica, n'hi ha alguns que es diferencien clarament d'un isòmer a l'altre, tal com s'ha indicat a la figura. Les diferències més grans s'aprecien en els protons del grup pirrol de la cadena pirrolilbutílica. Es pot observar que **5a²⁺**, isòmer que presenta la piridina substituïda amb un grup metil en *trans* al lligand aquo (en blau a la figura), mostra desplaçaments químics superiors, possiblement a causa d'efectes de proximitat espacial de la cadena flexible pirrolilbutílica al lligand aquo coordinat. Per altra banda, la zona alifàtica presenta una elevada complexitat, ja que hi trobem els protons corresponents a les dues cadenes *n*-Bu del lligand biscarbònic, i al metil i a la cadena pirrolilbutílica del lligand *bpy-pyr*. Els dos isòmers també mostren diferències apreciables en aquesta zona (veure **Taula V-1**).

¹⁷ El material suplementari es troba en el CD adjunt.

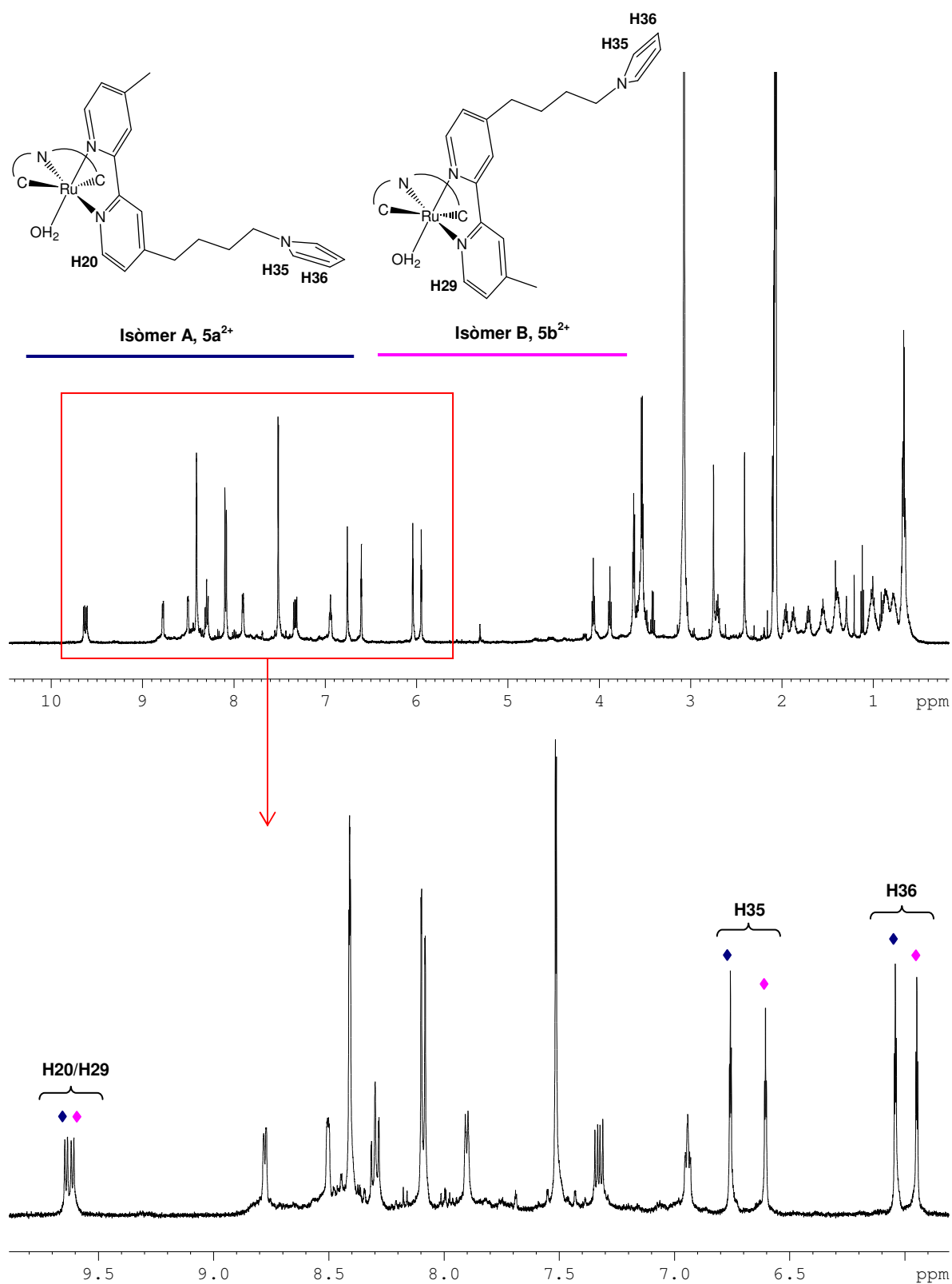


Figura V-11. Espectre de ¹H-RMN de la mescla d'isòmers per al complex 5²⁺. Part inferior: ampliació de la zona de l'espectre compresa entre 5.5 i 10 ppm.

Els dos passos sintètics anteriors a l'obtenció de l'aquocomplex objectiu, 5^{2+} , han proporcionat mescles de dos productes que han pogut ser identificats: CO (2^{2+}) i Br (3^+), per una banda, i Cl (4^+) i Br (3^+), per l'altra (veure **Esquema V-2**). S'ha estudiat per $^1\text{H-RMN}$ l'espectre d'aquestes mescles. Cal considerar que cada una està formada en realitat per quatre productes com a conseqüència dels dos isòmers (**A** i **B**) de què consta cada complex, la qual cosa dóna gran complexitat als espectres.

La **Figura V-12** conté l'espectre de RMN de la mescla de complexos $2^{2+}/3^+$. Es poden observar dos grups de senyals en la zona 9.5-10.5 ppm, un dels quals correspon al bromocomplex 3^+ i l'altre al complex carbonílic 2^{2+} . A més, cada grup consta de dos doblets molt pròxims que corresponen al senyal del protó H20 de l'isòmer **A** i del protó H29 de l'isòmer **B** (veure **Figura V-9**) per a cada complex. La intensitat gairebé idèntica dels dos doblets indica que els isòmers estan en relació 1 a 1, aproximadament, igual com s'ha trobat per a l'aquocomplex 5^{2+} . A partir de la integració d'aquests senyals en l'espectre, es pot extreure que la proporció dels dos complexos, 3^+ i 2^{2+} , en el sòlid obtingut és del 41 % i del 59 %, respectivament.

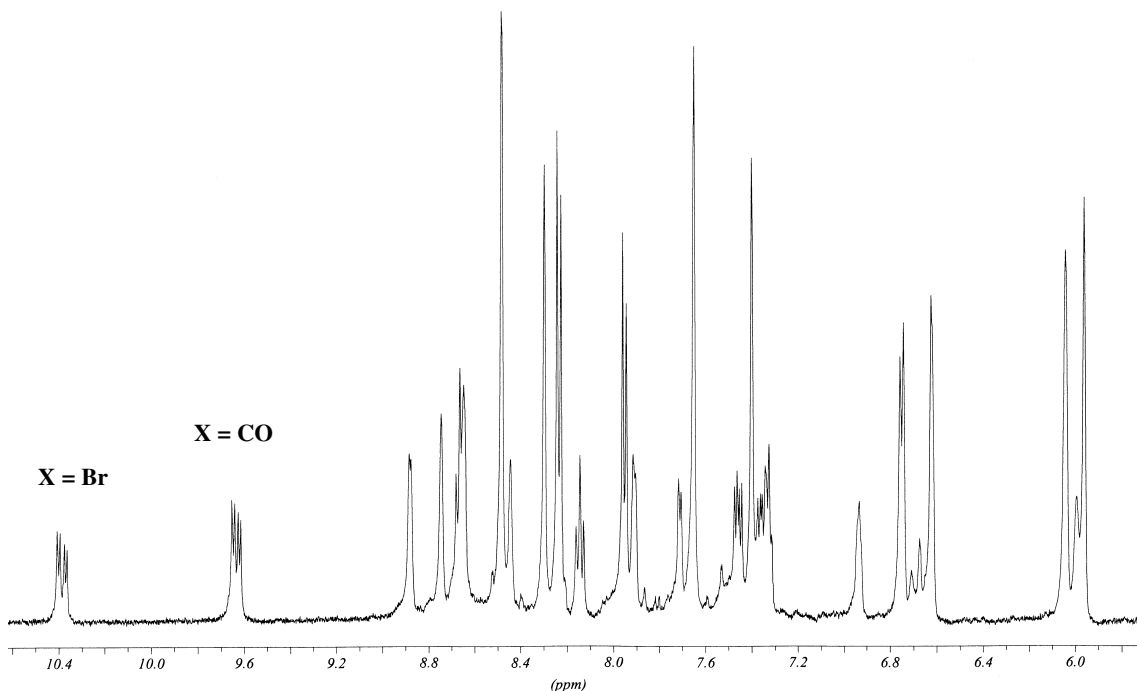


Figura V-12. Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz) de la zona aromàtica corresponent a la mescla de complexos $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{CO}$ (2^{2+}) i $\text{X} = \text{Br}$ (3^+)), en acetona (d^6).

S'han pogut assignar els protons corresponents a cada isòmer de cada complex en la mescla gràcies als espectres bidimensionals (veure **Taula V-1**). Les majors diferències entre els isòmers s'aprecien en les cadenes alifàtiques pirroilbutíliques (H31-H38). Tant per al complex 2^{2+} com per al 3^+ , l'isòmer **A**, que presenta la piridina metil substituïda en *trans* al lligand variable monodentat, mostra desplaçaments químics superiors d'aquests protons, possiblement

a causa d'efectes de proximitat espacial de la cadena flexible pirrolilbutílica al lligand monodentat coordinat.

El fet que, tant per al complex 2^{2+} com per al 3^+ i per al 5^{2+} s'obtinguin els dos isòmers aproximadament en relació equimolar significa que els efectes estèrics deguts a la cadena pirrolilbutílica són mínims, com calia esperar, ja que està col·locada en posició 4 respecte a l'àtom de N de l'anell. Si no s'observa influència en la relació isomèrica, és poc probable que els efectes estèrics tinguin a veure amb l'obtenció de barreges de dos productes de reacció en la primera etapa de l'estratègia sintètica, corresponent a la coordinació del lligand *bpy-pyr* (**Esquema V-2**). Així doncs, un cop descartats els efectes estèrics, només es pot explicar el diferent comportament d'aquesta etapa sintètica respecte al capítol III per efectes electrònics del nou lligand introduït. No es pot deixar de banda l'efecte inductiu que exerceixen els substituents sobre el lligand *bpy-pyr*. Es tracta de grups de naturalesa alquílica per tant, són donadors de densitat electrònica. Es pot proposar com a hipòtesi que la donació de densitat electrònica extra al metall per part del lligand *bpy-pyr* en comparació amb el lligand *bpy*, té com a resultat un afebliment de l'enllaç Ru-CO, convertint el lligand carbonil en un grup sortint una mica millor. Això podria explicar l'obtenció d'una mescla dels complexos bromo i carbonil en lloc del complex CO, 2^{2+} , de manera exclusiva, tal com s'observava en el capítol III.

Per a la mescla de complexos cloro (4^+) i bromo (3^+) s'observa quelcom molt similar (**Figura V-13**). A partir de la integració dels senyals en l'espectre, s'ha pogut determinar que la proporció dels dos complexos, Br i Cl, en el sòlid obtingut és del 47 % i del 53 %, respectivament.

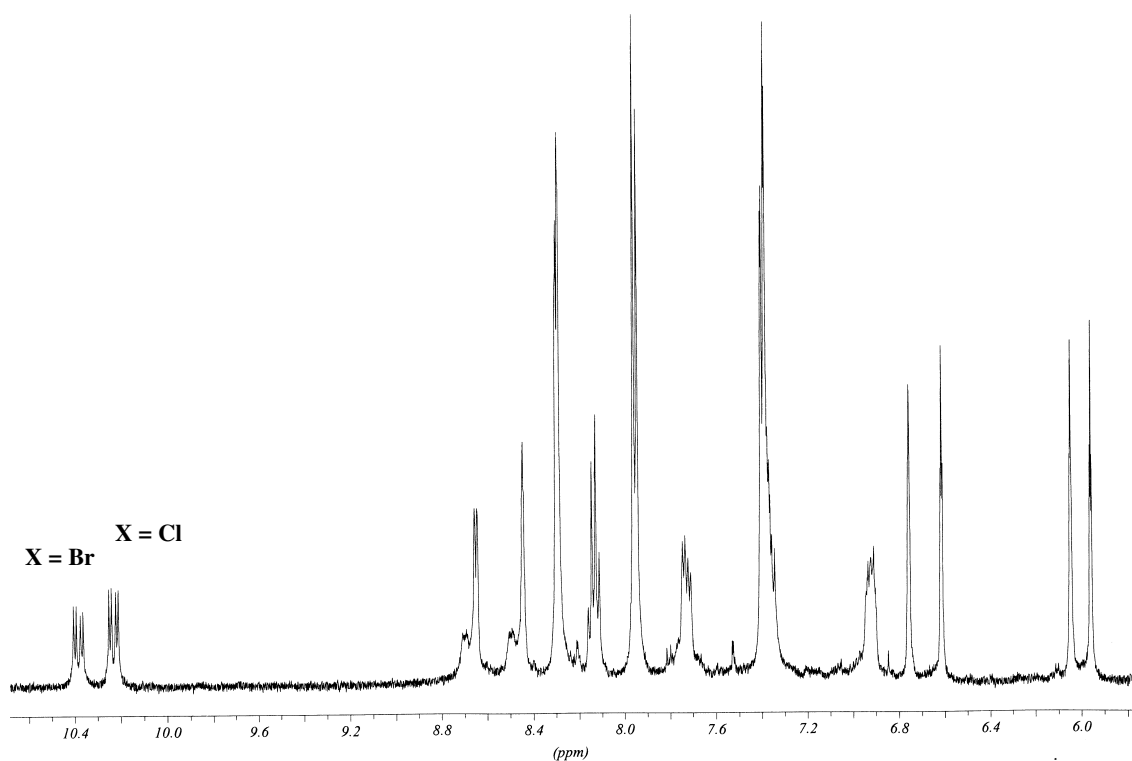


Figura V-13. Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz) de la zona aromàtica corresponent a la mescla de complexos $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (3^+) i $\text{X} = \text{Cl}$ (4^+)), en acetona (d^6).

De manera equivalent al que s'observava per als complexos preparats en el capítol III (sense contenir pirrols en l'estructura), els protons més pròxims en l'espai al lligand monodentat (H20 per a l'isòmer **A** i H29 per a l'isòmer **B**) són els més afectats per la variació en la naturalesa d'aquest lligand. El major desapantallament es produeix en els complexos on X = halogenur. Aquests són àtoms electronegatius que tenen tendència a estirar densitat electrònica cap a si mateixos, provocant que els protons H20 (isòmer **A**) / H29 (isòmer **B**) quedin més desapantallats, desplaçant-se a camps més baixos. D'entre el clor i el bromocomplex, és en aquest últim on s'observa un major desapantallament d'aquests protons. Tot i que el brom és un àtom menys electronegatiu que el clor, presenta un major volum atòmic i, en tractar-se d'un fenomen de proximitat espacial, és perfectament explicable que provoqui un major desapantallament.

Finalment, a la **Taula V-1** es recullen els diferents desplaçaments químics per als complexos descrits.

Taula V-1. Desplaçaments químics de ^1H -RMN per als isòmers dels complexos 2-5.

Protó	Complex							
	2a(PF ₆) ₂	2b(PF ₆) ₂	3a(PF ₆)	3b(PF ₆)	4a(PF ₆)	4b(PF ₆)	5a(PF ₆) ₂	5b(PF ₆) ₂
H2, H10	7.65		7.40		7.39		7.51	
H3, H9	8.48		8.30		8.29		8.40	
H5, H7	8.23		7.95		7.95		8.08	
H6	8.66		8.15		8.13		8.30	
H12, H16	3.48	3.38	3.63	3.53	3.48	3.38	3.62	3.53
H13, H17	1.40	1.10	1.54	1.20	1.46	1.10	1.46-1.35	1.07-0.95
H14, H18	0.86	0.82	0.88	0.83	0.86	0.82	0.92-0.82	0.82-0.73
H15, H19	0.72		0.70		0.70		0.67	0.66
H20	9.69	7.45	10.40	7.37	10.25	7.37	9.64	6.93
H21	7.91	7.32	7.70	6.93	7.74	6.91	7.90	6.93
H23	8.88	8.75	8.65	8.43	8.65	8.43	8.77	8.50
H26	8.75	8.88	6.93	7.70	7.44	8.65	8.51	8.78
H28	7.32	7.91	7.37	10.37	6.91	7.74	6.94	6.94
H29	7.45	9.62	7.37	10.37	7.37	10.22	7.33	9.61
H30	2.52	2.75	2.40	2.71	2.40	2.71	2.41	2.75
H31	3.06	2.81	3.02	2.67	3.02	2.69	3.05	2.70
H32	1.85	1.60	1.87	1.55	1.87	1.57	1.90-1.84	1.59-1.52
H33	1.96	1.75	1.96	1.73	1.96	1.73	2.00-1.94	1.75-1.68
H34	4.06	3.91	4.06	3.89	4.07	3.89	4.06	3.88
H35, H38	6.75	6.62	6.76	6.61	6.76	6.61	6.76	6.60
H36, H37	6.04	5.95	6.05	5.96	6.05	5.96	6.04	5.95

Tots els experiments realitzats amb els complexos preparats en aquest capítol s'han dut a terme emprant-los com a mescla isomèrica.

V.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis

L'espectre UV-Vis del compost 5^{2+} , realitzat en diclorometà, (**Figura V-14**) mostra les dues bandes d'absorció habituals en les espècies mononuclears de ruteni (II) a la zona $\lambda = 300-600$

nm (342 i 455 nm), corresponents a bandes MLCT de tipus $d\pi-\pi^*$. A longituds d'ona menors de 300 nm s'aprecien bandes corresponents a transicions $\pi-\pi^*$ dels lligands, amb coeficients d'extinció notablement majors.

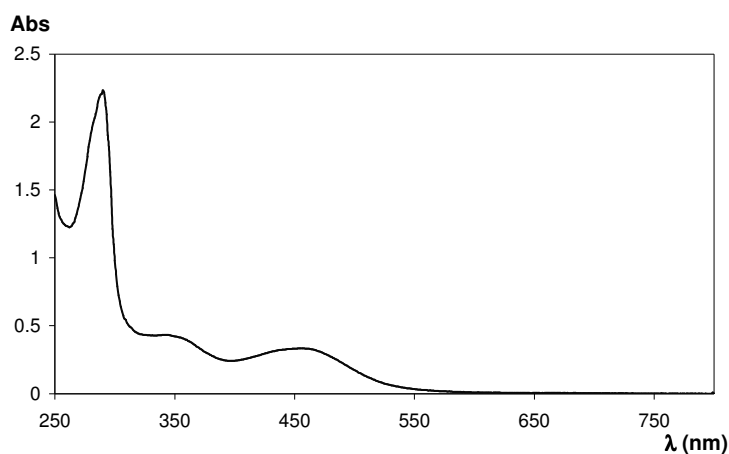


Figura V-14. Espectre UV-Vis de l'aquocomplex 5^{2+} .

V.3.3. Propietats redox

La mescla formada pels complexos amb lligands halogenurs 3^+ i 4^+ mostra, sorprenentment, una sola ona reversible en la voltamperometria cíclica realitzada en diclorometà ($E_{1/2} = 0.656$ V; $E_{p,a} = 0.710$ V, $E_{p,c} = 0.602$ V, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.108$ V, **Figura V-15**). Així doncs, tenir coordinat un brom o un clor en l'esfera de coordinació del metall no modifica sensiblement el valor del potencial d'ona mitja de la parella redox Ru(III)/Ru(II). Si es compara aquest valor de $E_{1/2}$ amb el valor que s'obté per al complex anàleg no pirròlic $[\text{RuCl}(\text{CNC})(\text{bpy})]^+$ ($E_{1/2} = 0.749$ V; $E_{p,a} = 0.818$ V, $E_{p,c} = 0.679$ V, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.139$ V, veure capítol III), es pot deduir que la presència de grups alquílics (donadors de densitat electrònica) en les posicions 4 i 4' del lligand *bpy-pyr* provoca una disminució de gairebé 100 mV en el potencial de la parella redox Ru(III)/Ru(II).

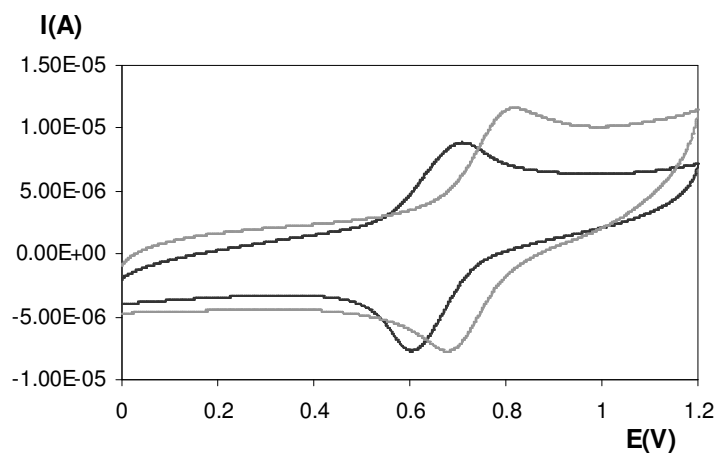


Figura V-15. Voltamperometries cícliques en diclorometà, 0.1 M TBAH, del complex $[\text{RuCl}(\text{CNC})(\text{bpy})]^+$ (en gris) i de la mescla $[\text{RuX}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})]^+$ ($X = \text{Br}$ (3^+) i Cl (4^+)) (en negre).

L'estudi electroquímic de l'aquocomplex 5^{2+} s'ha realitzat en medi aquós, observant-se una dependència de les ones en la VC respecte al pH totalment equivalent a la del complex anàleg no pirròlic descrit en el capítol III (veure *apartat III.3.3.2*). Tanmateix, s'observa una disminució del potencial d'uns 20-30 mV respecte a $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$. La **Figura V-16** permet observar aquest efecte a pH 1.4, en què només s'observa la parella redox Ru(III/II) del metall. Aquesta disminució en el valor de $E_{1/2}$ s'explica per l'efecte inductiu de les cadenes alquílques sobre el lligand *bpy-pyr*.

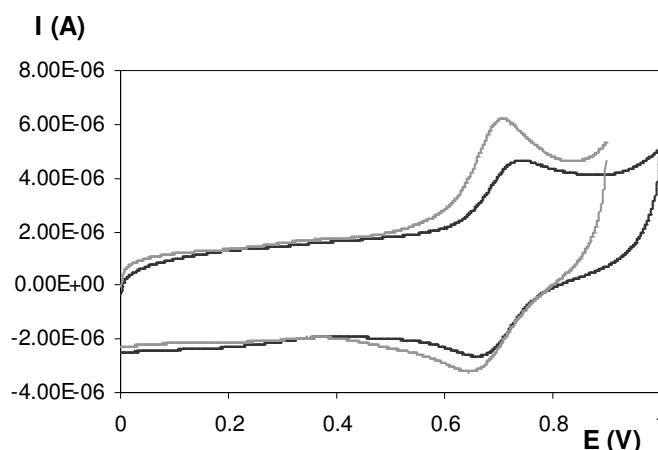


Figura V-16. Voltamperometries cícliques a pH = 1.4 del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)]^{2+}$, 5^{2+} (en gris, $E_{1/2} = 0.678$ V) i del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (en negre, $E_{1/2} = 0.704$ V).

També s'han realitzat estudis de voltamperometria cíclica d'aquest aquocomplex en medi orgànic amb la finalitat d'aconseguir la seva heterogeneïtzació sobre la superfície d'un elèctrode per oxidació anòdica del grup pirrol present en la seva estructura. Aquests estudis es detallen tot seguit.

V.3.4. Heterogeneïtzació del complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$, $5(\text{PF}_6)_2$ ¹⁸

El comportament electroquímic del complex $5(\text{PF}_6)_2$ (1mM) ha estat investigat per voltamperometria cíclica en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP, emprant com a elèctrode de treball un disc de grafit, un fil de platí com a elèctrode auxiliar i un elèctrode de referència de Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl). S'ha escollit CH_2Cl_2 com a dissolvent ja que és poc coordinant i evita la substitució del lligand aqua per una molècula de solvent.

¹⁸ Tots els experiments recollits en aquest apartat van ser realitzats durant la meua estada predoctoral a Grenoble (França), al *Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox* (CNRS UMR 5630), de la Universitat Joseph Fourier, sota la direcció dels doctors Alain Deronzier i Marie Nöelle Collomb. Setembre-desembre 2004.

En la **Figura V-17** es poden observar les principals característiques electroquímiques del complex i dels seus derivats polimèrics **C/poli-5(PF₆)₂**. En el primer cicle (des de 0 V fins a 1.5 V) s'observen tres processos redox diferenciats: l'oxidació del complex de Ru^{II} a Ru^{III} a $E_{1/2} = 0.72$ V, la segona oxidació del centre metàl·lic des de Ru^{III} fins a Ru^{IV} a $E_{1/2} = 0.98$ V, molt més intensa que la primera oxidació, i finalment, l'oxidació irreversible de la unitat pirròlica, a $E_{1/2} = 1.24$ V, per generar el corresponent film polipirròlic.

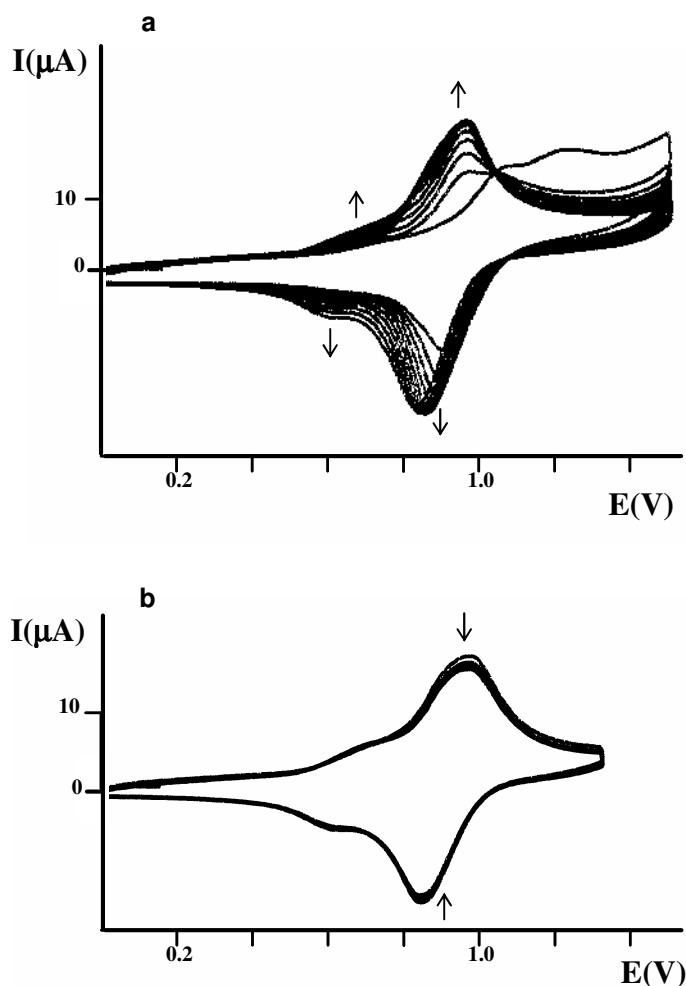


Figura V-17. (a) Creixement d'un polímer de **C/poli-5(PF₆)₂** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.5 V, vs Ag⁺/Ag, durant 10 cicles. (b) Estabilitat del polímer obtingut en ser transferit a solució neta d'electròlit (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP). VC enregistrades a 100 mV/s.

La diferent intensitat per als dos processos redox associats a metall s'associa a problemes cinètics, i s'ha observat ja en aquocomplexos similars contenint lligands *trpy* i *bpy*, tal com s'ha comentat en la introducció.^{10b} Si es realitzen cicles successius sobre la solució de complex en el rang de potencial especificat, s'observa un important increment progressiu de la intensitat de les dues ones corresponents al ruteni, indicant clarament la formació d'un polímer de polipirrol funcionalitzat amb l'aquocomplex sobre la superfície de l'elèctrode de treball. Aquest increment va acompanyat d'un decreixement progressiu de l'ona irreversible d'oxidació del pirrol, a 1.2 V.

La transferència de l'elèctrode modificat **C/poli-5(PF₆)₂** a una solució neta d'electròlit mostra les mateixes característiques electroquímiques del monòmer (**Figura V-17b**). No s'observa comportament electroquímic de l'esquelet de polipirrol ja que el polímer s'obté en la seva forma sobreoxidada, com a conseqüència de l'elevat valor límit del potencial anòdic d'oxidació utilitzat per preparar-lo. Les dues ones associades al ruteni s'observen clarament a $E_{1/2} = 0.65$ V (Ru(III/II)) i $E_{1/2} = 0.89$ V (Ru(IV/III)). La realització d'escombrats successius entre el rang de potencial 0-1.5 V resulta en un decreixement lent de l'ona Ru(IV/III), mentre que l'ona Ru(III/II) es manté pràcticament constant.^{10b}

És important mencionar que també és possible preparar polímers del complex **5(PF₆)₂** per electrodeposició a potencial controlat, fixant el potencial a 1.0 V vs Ag⁺/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl), obtenint-se bons resultats pel que fa a recobriment de l'elèctrode i a l'estabilitat del material.

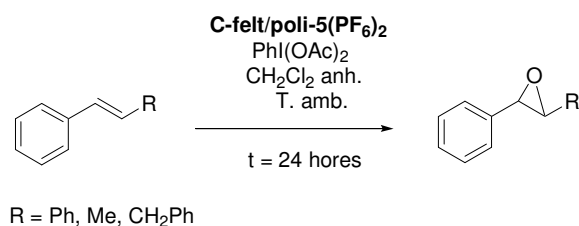
Finalment, només afegir que és remarcable l'estabilitat dels polímers obtinguts malgrat la presència d'un únic grup pirrol en l'estructura del monòmer. La majoria d'elèctrodes modificats amb cadenes de polipirrol necessiten, per tenir una mínima estabilitat, almenys dos grups polimeritzables per molècula, per tal d'afavorir els processos d'entrecruament (*cross-linking*) durant la polimerització i disminuir així la solubilitat del polímer.¹⁹

La finalitat última dels elèctrodes modificats preparats a partir del complex **5(PF₆)₂** és la seva aplicació com a catalitzadors heterogenis en la reacció d'epoxidació d'olefines. Per adaptar els elèctrodes modificats a les necessitats de la catàlisi, s'han generat els corresponents polímers polipirròlics emprant elèctrodes d'elevada superfície de tipus feltre (1.0 x 1.0 x 0.5 cm), **C-felt/poli-5(PF₆)₂**, mitjançant el mètode d'electrodeposició a potencial controlat. El procediment experimental és totalment anàleg a l'utilitzat sobre disc i es detalla en la secció experimental.

V.3.5. Activitat catalítica en fase heterogènia

Amb la intenció de poder fer una comparació prou acurada de l'activitat catalítica entre les versions homogènia i heterogènia de l'aquocomplex biscarbònic de ruteni [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺, s'han aplicat els elèctrodes modificats de polipirrol contenint el complex **5(PF₆)₂**, **C-felt/poli-5(PF₆)₂**, a la reacció d'epoxidació de les tres olefines estudiades en el capítol III, emprant les mateixes condicions de reacció, és a dir, diacetat de iodosilbenzè com a cooxidant (2 eq. respecte al substrat), en el si de diclorometà anhidre a temperatura ambient (**Esquema V-3**).

¹⁹ (a) Higgins, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 247. (b) Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 105, 4801.



Esquema V-3.

Cal tenir en compte que existeix una limitació en la quantitat de complex de ruteni que s'ha pogut immobilitzar sobre els elèctrodes mitjançant electropolimerització anòdica, essent aquest límit de l'ordre de 50-75 nanomols de complex. En les catàlisis homogènies realitzades en el capítol III (*apartat III.3.5.2.2*) s'ha emprat una quantitat de catalitzador més de deu vegades superior (0.00125 mmols), per la qual cosa s'espera que les catàlisis heterogènies presentin una cinètica més lenta.

El procediment experimental que s'ha seguit es detalla a la secció experimental i els resultats obtinguts es mostren a la **Taula V-2**.

Taula V-2. Resultats de les reaccions d'epoxidació d'olefines emprant el complex 5(PF₆)₂ suportat (C-felt/poli-5(PF₆)₂) com a catalitzador, després de 24 hores de reacció.

Entrada	Subs (mM)	mols Cat	Subs:coox	Rend epòxid (%)	Rend PhCHO (%)	TON ^a
1	<i>trans</i> -β-metilestirè (33.6)	7.311x10 ⁻⁸	100:200	17	13	680
2	<i>trans</i> -β-metilestirè (33.6)	0	-	5	2.5	-
3	<i>trans</i> -estilbè ^b (33.6)	5.351x10 ⁻⁸	100:200	13	14	633
4	<i>trans</i> -estilbè ^b (33.6)	0	-	4	3	-
5	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (33.6) ^c	5.639x10 ⁻⁸	100:200	13	12	733
6	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (33.6) ^c	0	-	4	6	-

^a Calculat sense considerar la conversió feta pel blanc.

^b Cada molècula de *trans*-estilbè genera dues molècules de benzaldehid. Per tant, per calcular el nombre de cicles catalítics cal considerar només la meitat del benzaldehid format durant la catàlisi.

^c El substrat conté un 3 % de l'isòmer minoritari (1,1-difenilpropè) (veure'n la preparació a la secció experimental), que no es veu afectat per l'oxidació, quedant intacte al final de la catàlisi.

El sistema “ 7.311×10^{-8} mols de complex **5(PF₆)₂** suportats sobre feltre de carboni (**C-felt/poli-5(PF₆)₂**) / 33.6 mM *trans*- β -metilestirè / 68 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 5 mL diclorometà anhidre” a temperatura ambient i tapat de la llum, proporciona una concentració 5.7 mM de l'epòxid corresponent, després de 24 hores de reacció. Aquest valor representa un 17 % de rendiment. Tanmateix, s'obté també un 13 % de benzaldehid com a subproducte, que és el resultat del trencament oxidatiu del doble enllaç (**Taula V-2**, entrada 1). Per a les altres dues olefines estudiades (entrades 3 i 5) els resultats són similars al cap de 24 hores de reacció, obtenint-se rendiments d'entre el 12 i el 14 %, tant d'epòxid com de benzaldehid. En cap cas no s'han observat productes de sobreoxidació de l'aldehid a àcid per GC-MS.

Si es fan blancs de les reaccions en les mateixes condicions, però en absència de complex de ruteni en el medi, per a les tres olefines, al cap de 24 hores s'obté una certa conversió del substrat, tot i que menor que en les catàlisis, obtenint-se també una mescla d'epòxid i aldehid (entrades 2, 4 i 6).

Amb aquests resultats es pot fer una comparació entre el sistema heterogeni **C/poli-5(PF₆)₂** i el sistema homogeni anàleg (capítol III). El sistema homogeni “0.5 mM [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ / 50 mM *trans*- β -metilestirè / 100 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 2.5 mL diclorometà anhidre” ha permès realitzar a l'entorn de 25 cicles catalítics, sumant el rendiment de l'epòxid i de l'aldehid (veure capítol III). En el cas de la versió heterogènia, el nombre de cicles catalítics realitzats pel sistema **C/poli-5(PF₆)₂** es troba entorn de les 650-750 voltes, unes 25-30 vegades superior, en funció del substrat.

En relació a la selectivitat envers l'epòxid, calculada a partir del quocient epòxid/PhCHO, veiem que per a les tres olefines aquest valor es troba entorn de 1 (0.93-1.31) per al sistema heterogeni, mentre que per al sistema homogeni es trobava entre 3 i 4.5.

Vistos els resultats obtinguts, en general es pot concloure que l'estratègia d'immobilització del catalitzador homogeni en una matriu polimèrica polipirròlica ha permès allargar la vida del catalitzador, i per tant, augmentar-ne l'estabilitat en medis oxidatius. La fixació dels catalitzadors en el si d'una matriu polimèrica s'ha mostrat, en altres casos descrits a la literatura, com una estratègia efectiva per prevenir o alentir els mecanismes més habituals de desactivació dels catalitzadors homogenis (veure introducció). Tanmateix, no s'ha de perdre de vista que l'heterogeneïtzació també ha tingut com a resultat contraproductent la reducció entre tres i quatre vegades de la selectivitat del catalitzador per l'epòxid. Una hipòtesi que plantegem per explicar aquesta pèrdua de selectivitat es basa en la dificultat de mantenir la matriu polimèrica rigorosament seca. En el capítol III (*apartat III.3.5.2.2*) s'ha vist que resulta importantíssim evitar al màxim la presència d'aigua en el medi de la catàlisi d'epoxidació, de cara a minimitzar la formació del producte de trencament oxidatiu. Si considerem que la difusió de les espècies dins el film és en general lenta i que no s'ha realitzat cap pretractament rigorós destinat a assecar l'elèctrode modificat, resulta factible pensar que restes d'aigua presents en el material heterogeni puguin condicionar la selectivitat del procés. Per assegurar-ho, caldria fer un pretractament d'assecat de l'elèctrode modificat abans d'emprar-lo com a catalitzador.

Com s'ha dit repetidament en aquesta memòria, un dels principals avantatges dels sistemes heterogenis respecte als homogenis rau en la possibilitat de recuperar el catalitzador del medi de reacció de manera simple, per poder-lo reutilitzar. En el cas que ens ocupa, no té sentit reutilitzar el sistema catalític, ja que en la catàlisi no s'assoleix la conversió total del substrat. Això ens porta a pensar que el catalitzador es destrueix en el medi de la reacció, o que es desactiva d'alguna manera. Tanmateix, ens ha semblat interessant esbrinar si les espècies de ruteni que es formen per oxidació a partir de la inicial continuen immobilitzades a la superfície de l'elèctrode o, en canvi, es desancoren del suport durant la reacció. Per estudiar si el cru de reacció mostra restes d'espècies de ruteni s'ha emprat la tècnica d'espectrometria de masses amb ionització per electrospai (ESI-MS). Analitzant el cru de reacció, evaporat a sequedat i redissolt en acetonitril, no s'ha observat cap rastre de distribucions isotòpiques que es puguin assignar a espècies de ruteni en el rang de masses estudiat ($m/z = 200-1600$). Aquest resultat recolza la idea que l'aquocomplex catalític inicial, tot i descompondre o desactivar-se, continua ancorat a la superfície de l'elèctrode.

V.4. Conclusions

- ❖ S'ha preparat satisfactòriament, i amb bon rendiment, l'aquocomplex de Ru contenint el lligand biscarbènic CNC i el lligand bipyridina funcionalitzat amb una cadena alquílica pirròlica $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{OH}_2)]^{2+}$, $5(\text{PF}_6)_2$. Les propietats redox d'aquest complex han resultat ser lleugerament diferents de les de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ com a conseqüència de l'efecte electrònic que exerceixen les cadenes alquílques introduïdes sobre el lligand *bpy*.
- ❖ L'aquocomplex de ruteni $5(\text{PF}_6)_2$ electropolimeritza eficientment tant pel mètode de ciclació del potencial com per electrodeposició a potencial controlat. Els elèctrodes modificats mostren una electroquímica totalment equivalent a la d'altres films polipirròlics funcionalitzats amb aquocomplexos polipiridílics similars descrits a la literatura.^{10b,10c}
- ❖ Els elèctrodes modificats obtinguts, **C-felt/poli-5(PF₆)₂**, s'han aplicat amb èxit com a catalitzadors heterogenis en les mateixes catàlisis d'epoxidació d'olefines que el sistema homogeni anàleg. La immobilització del catalitzador d'epoxidació sobre un elèctrode ha implicat l'estabilització del catalitzador, i ha permès incrementar notablement el nombre de cicles catalítics que aquest ha pogut realitzar en comparació amb el sistema homogeni anàleg. Tanmateix, el nou sistema ha mostrat una pèrdua important de selectivitat cap a l'epòxid respecte al sistema homogeni, obtenint-se també el producte de trencament oxidatiu de l'olefina en relació aproximadament equimolar respecte a l'epòxid.

V.5. Secció experimental

V.5.1. Instrumentació i mesures

Els espectres d'Infraroig (IR) s'han enregistrat en un espectrofotòmetre model Mattson-Satellite FT-IR amb transformada de Fourier, emprant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR. Els espectres UV-Vis s'han realitzat en un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. El pH s'ha mesurat utilitzant un aparell Micro-pH-2000 de Crison. Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona*, en un aparell Bruker DPX-200 (^1H (200 MHz) i ^{13}C (50 MHz)) i al *Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona*, en un aparell Bruker AC250 (^1H (500 MHz) i ^{13}C (125 MHz)). Tots els espectres han estat realitzats en acetona (d^6) com a dissolvent i tetrametilsilà (TMS) com a referència interna. Els espectres de masses d'ionització per electrospai (ESI-MS) s'han enregistrat a la *Universitat de Girona*, en un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator (FinniganAQA) equipat amb font d'ionització d'electrospai. S'ha treballat en el mode d'ionització positiu (ESI(+)) amb un voltatge de font de 10 kV o 30 kV. Les anàlisis elementals (AE) s'han realitzat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona*, en un analitzador CHNS-O EA-1108 de Fisons.

Les mesures electroquímiques s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G o en un potenciostat EG&G PAR MODEL 173 equipat amb un coulombímetre digital model 179 i un programador model 175 amb sortida enregistrada en un enregistrator Sefram TGM 164 X-Y. Les voltamperometries cícliques (VC) ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$) s'han realitzat a temperatura ambient, amb dissolvents cuidadosament anhidritzats i emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE o $\text{Ag}/10\text{mM Ag}^+$ o Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl), en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (TBAP). Com a elèctrodes de treball s'han utilitzat discos de grafit ($\Phi = 3 \text{ mm}$, $S = 0.0707 \text{ cm}^2$) polits sistemàticament amb pasta de diamant de $1 \mu\text{m}$ i fletres de carboni ($1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$). Com a elèctrode auxiliar s'ha emprat un fil de platí. Les mostres s'han dissolt en clorur de metilè contenint la quantitat necessària d'electròlit suport ($n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (TBAP)) per assegurar una força iònica de 0.1 M, de manera que la concentració d'analit sigui aproximadament de 1 mM. El recobriment aparent de la superfície de l'elèctrode de treball (Γ) s'ha determinat per integració de les ones en la VC per les parelles redox apropiades.

El seguiment de les catàlisis d'oxidació s'ha realitzat mitjançant GC, amb un aparell Shimadzu GC-17A equipat amb una columna capil·lar d'alta resolució amb fase estacionària del tipus TRB-5 i heli com a gas portador. L'anàlisi dels productes s'ha realitzat per GC amb mostres autèntiques calibrades utilitzant bifenil com a patró intern.

V.5.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i s'han utilitzat directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha estat subministrat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha emprat sense manipulacions prèvies.

V.5.3. Preparacions²⁰

El lligand biscarbènic CNC s'ha preparat segons el mètode descrit en la literatura,²¹ de la mateixa manera que el lligand 4-metil-4'-pirrolilbutil-2,2'-bipiridina (bpy-pyr)²² i el complex de partida, *trans*- $[\text{RuBr}_2(\text{CNC})\text{CO}]$, **1** (CNC = 2,6-bis(butimidazol-2-ilidè)piridina).¹⁵ El substrat olefínic *trans*-1,3-difenilpropè, així com el seu òxid, s'han preparat d'acord amb el procediment descrit en el capítol III. Totes les síntesis s'han realitzat de manera rutinària sota atmosfera de nitrogen i emprant tècniques Schlenck.

V.5.3.1. $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $5(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Es dissolen 100 mg (0.163 mmol) de **1** en 15 mL de dietilenglicol a 150 °C. Quan està tot completament dissolt s'hi addicionen 48 mg (0.163 mmol) de bpy-pyr i es deixa la solució resultant a 150 °C durant 24 hores. Per addició d'una solució saturada de NH_4PF_6 i aigua precipita un sòlid de color groc-taronja que es recull en una placa filtrant, es renta amb aigua abundant i èter. S'asseca al buit. S'obtenen 134 mg de sòlid que consisteix en una barreja de dos productes caracteritzats per espectrometria de masses (ESI-MS) com a $[\text{RuBr}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, **3**⁺, (m/z, 795 [M-PF₆]) i $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$, **2**²⁺, (m/z, 889 [M-PF₆]).

Es dissolen 25 mg del sòlid anterior en 5 mL de diclorometà i es porta la solució a reflux a atmosfera oberta. A continuació s'hi addiciona una solució de Me_3NO en metanol fins que no s'observa la banda corresponent al CO per IR (aproximadament 5 eq. de N-òxid, afegit en petites porcions). A continuació s'evapora el dissolvent a sequedat, es redissol el residu obtingut en diclorometà i s'hi addiciona èter fins a la precipitació d'un sòlid vermell-taronja. El sòlid es recull en una placa filtrant i es renta amb aigua abundant, per eliminar-ne les sals, i èter. S'asseca al buit. S'obtenen 21.9 mg d'un sòlid que consisteix en una barreja de dos productes caracteritzats per espectrometria de masses (ESI-MS) com a $[\text{RuBr}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, **3**⁺, (m/z, 795 [M-PF₆]) i $[\text{RuCl}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6)$, **4**⁺, (m/z, 751 [M-PF₆]).

²⁰ Els espectres de tots els compostos d'aquest capítol es recullen en el material suplementari que es troba en el CD adjunt.

²¹ Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 700.

²² Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Inorg., Chem.* **1988**, *27*, 2389.

S'addicionen 28 mg (0.165 mmol) de AgNO_3 a una solució de 150 mg del sòlid anterior en 40 mL d'una mescla acetona:aigua (3:1). La solució resultant es porta a reflux a atmosfera oberta durant 4 hores. Es deixa refredar en un bany de gel, per precipitar quantitativament el AgCl i el AgBr formats durant la reacció, i es filtra a través d'una placa porosa amb celita. S'afegeix una solució saturada de NH_4PF_6 al baló i s'extreu amb diclorometà. S'evapora a sequedat la fase orgànica i es redissol amb metanol. L'aquocomplex es precipita de la fase orgànica amb èter i el sòlid es recull en una placa filtrant. S'asseca al buit. Rendiment global de 3 passos: 138 mg (55 %). **Fórmula molecular:** $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}\text{O}$; **Pm:** 1023.84; **IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:** 3564 w, 3173 w, 3144 w, 2960 w, 2936 w, 2873 w, 1619 w, 1484 m, 1261 w, 824 s, 555 m; **ESI-MS (m/z):** 879 ($[\text{M}-\text{PF}_6]$), 861 ($[\text{M}-\text{PF}_6-\text{H}_2\text{O}]$); **Anàlisi Elemental** ($\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$): calculat: N, 10.61; C, 44.37; H, 4.96. Experimental: N, 10.41 i 10.48; C, 44.24 i 44.21; H, 4.85 i 4.98; **UV-Vis (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 289 (43874), 342 (8588), 455 (6559). $E_{1/2}(\text{III/II}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.63$, $E_{1/2}(\text{IV/III}) = 0.93\text{V}$ vs SSCE

Els espectres de RMN mostren que l'aquocomplex obtingut és una barreja aproximadament equimolar dels dos isòmers possibles (simètrics amb un pla), $5\mathbf{a}^{2+}$ i $5\mathbf{b}^{2+}$. Els espectres de protó i carboni que es descriuen a continuació s'han assignat en funció de la numeració que es mostra a la **Figura V-9**:

$5\mathbf{a}^{2+}$: $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 9.64 (d, $^3J_{20-21} = 5.8$ Hz, H20); 8.77 (m, H23); 8.51 (m, H26); 8.40 (s, H3, H9); 8.30 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 7.5$ Hz, H6); 8.08 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 7.5$ Hz, H5, H7); 7.90 (d, $^3J_{21-20} = 5.8$ Hz, H21); 7.51 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 2.1$ Hz, H2, H10); 7.33 (d, $^3J_{29-28} = 6.0$ Hz, H29); 6.94 (m, H28); 6.76 (t, $^3J_{38-37} = ^3J_{38-36} = 2.0$ Hz, H35, H38); 6.04 (t, $^3J_{36-35} = ^3J_{37-38} = 2.0$ Hz, H36, H37); 4.06 (t, $^3J_{34-33} = 6.7$ Hz, H34); 3.62 (t, $^3J_{12-13} = ^3J_{16-17} = 4.7$ Hz, H12, H16); 3.05 (m, H31); 2.41 (s, H30); 2.00-1.94 (m, H33); 1.90-1.84 (m, H32); 1.46-1.35 (m, H13, H17); 0.92-0.82 (m, H14, H18), 0.67 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.4$ Hz, H15, H19); **$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm):** 192.3 (C1, C11), 157.2 (C25), 156.2 (C24), 155.9 (C4, C8), 152.5 (C29), 152.0 (C22), 148.9 (C20), 147.4 (C27), 139.3 (C6), 127.0 (C21), 126.3 (C28), 124.7 (C23), 123.8 (C26), 123.7 (C2, C10), 120.0 (C35, C38), 118.5 (C3, C9), 107.5 (C36, C37), 106.3 (C5, C7), 49.8 (C12, C16), 48.4 (C34), 34.4 (C13, C17), 34.1 (C31), 30.7 (C33), 27.8 (C32), 20.1 (C30), 20.0 (C14, C18), 12.4 (C15, C19).

$5\mathbf{b}^{2+}$: $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 9.61 (d, $^3J_{29-28} = 5.8$ Hz, H29); 8.78 (m, H26); 8.50 (m, H23); 8.40 (s, H3, H9); 8.30 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 7.5$ Hz, H6); 8.08 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 7.5$ Hz, H5, H7); 7.90 (d, $^3J_{28-29} = 5.8$ Hz, H28); 7.51 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 2.1$ Hz, H2, H10); 7.32 (d, $^3J_{20-21} = 6.2$ Hz, H20); 6.93 (m, H21); 6.60 (t, $^3J_{38-37} = ^3J_{38-36} = 2.0$ Hz, H35, H38); 5.95 (t, $^3J_{36-35} = ^3J_{37-38} = 2.0$ Hz, H36, H37); 3.88 (t, $^3J_{34-33} = 6.8$ Hz, H34); 3.53 (t, $^3J_{12-13} = ^3J_{16-17} = 4.9$ Hz, H12, H16); 2.75 (m, H30); 2.70 (t, $^3J_{31-32} = 7.8$ Hz, H31); 1.75-1.68 (m, H33); 1.59-1.52 (m, H32); 1.07-0.95 (m, H13, H17); 0.82-0.73 (m, H14, H18), 0.66 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.2$ Hz, H15, H19); **$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm):** 192.3 (C1, C11), 157.2 (C25), 156.2 (C24), 155.9 (C4, C8), 152.5 (C29), 152.0 (C22), 148.9 (C20), 147.7 (C27), 139.3 (C6), 127.0 (C21), 126.3 (C28), 124.7 (C23), 123.8 (C26), 123.7 (C2, C10), 120.2 (C35, C38),

118.5 (C3, C9), 107.8 (C36, C37), 106.3 (C5, C7), 49.8 (C12, C16), 48.3 (C34), 34.4 (C13, C17), 34.4 (C31), 30.3 (C33), 27.2 (C32), 20.6 (C30), 20.0 (C14, C18), 12.4 (C15, C19).

També s'han assignat els espectres de ^1H -RMN de les barreges de productes obtinguts en els dos primers passos de la síntesi descrita en aquest apartat ($2^{2+}/3^+$ i $3^+/4^+$). Cada producte està format, a més, pels dos isòmers possibles (**A** i **B**) en relació aproximadament 1 a 1. A continuació es mostra l'assignació completa dels protons corresponents a cada isòmer de cada compost, segons la numeració que es mostra a la **Figura V-9**:

V.5.3.2. $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})(\text{CO})](\text{PF}_6)_2, 2(\text{PF}_6)_2$

2a²⁺: ^1H -RMN (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 9.65 (d, $^3J_{20-21} = 5.8$ Hz, H20); 8.88 (m, H23); 8.75 (s. a., H26); 8.66 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 8.3$ Hz, H6); 8.48 (s, H3, H9); 8.23 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.4$ Hz, H5, H7); 7.91 (m, H21); 7.65 (s, H2, H10); 7.45 (d, $^3J_{29-28} = 5.6$ Hz, H29); 7.32 (m, H28); 6.75 (m, H35, H38); 6.04 (m, H36, H37); 4.06 (m, H34); 3.48 (m, H12, H16); 3.06 (m, H31); 2.52 (s, H30); 1.96 (m, H33); 1.85 (m, H32); 1.46 (m, H13, H17); 0.86 (m, H14, H18), 0.72 (m, H15, H19).

2b²⁺: ^1H -RMN (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 9.62 (d, $^3J_{29-28} = 5.8$ Hz, H29); 8.88 (m, H26); 8.75 (s. a., H23); 8.66 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 8.3$ Hz, H6); 8.48 (s, H3, H9); 8.23 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.4$ Hz, H5, H7); 7.91 (m, H28); 7.65 (s, H2, H10); 7.45 (d, $^3J_{20-21} = 5.6$ Hz, H20); 7.32 (m, H21); 6.62 (t, H35, H38); 5.95 (m, H36, H37); 3.91 (m, H34); 3.38 (t, $^3J_{12-13} = ^3J_{16-17} = 4.9$ Hz, H12, H16); 2.75 (s, H30); 2.81 (m, H31); 1.75 (m, H33); 1.60 (m, H32); 1.10 (m, H13, H17); 0.82 (m, H14, H18), 0.72 (m, H15, H19).

V.5.3.3. $[\text{RuBr}(\text{CNC})(\text{bpy-pyr})](\text{PF}_6), 3(\text{PF}_6)$

3a⁺: ^1H -RMN (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 10.40 (d, $^3J_{20-21} = 5.8$ Hz, H20); 8.65 (m, H23); 8.43 (s. a., H26); 8.30 (s, H3, H9); 8.15 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 7.7$ Hz, H6); 7.95 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.2$ Hz, H5, H7); 7.70 (d, $^3J_{21-20} = 5.4$ Hz, H21); 7.40 (s, H2, H10); 7.37 (m, H29); 6.93 (m, H28); 6.76 (m, H35, H38); 6.05 (m, H36, H37); 4.06 (m, H34); 3.63 (m, H12, H16); 3.02 (m, H31); 2.40 (s, H30); 1.96 (m, H33); 1.87 (m, H32); 1.54 (m, H13, H17); 0.88 (m, H14, H18), 0.70 (m, H15, H19).

3b⁺: ^1H -RMN (500 MHz, acetona- d_6 + 1 gota D_2O) δ (ppm): 10.37 (d, $^3J_{29-28} = 5.6$ Hz, H29); 8.65 (m, H26); 8.43 (s. a., H23); 8.30 (s, H3, H9); 8.15 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 7.7$ Hz, H6); 7.95 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.2$ Hz, H5, H7); 7.70 (d, $^3J_{21-20} = 5.4$ Hz, H28); 7.40 (s, H2, H10); 7.37 (m, H20); 6.93 (m, H21); 6.61 (m, H35, H38); 5.96 (m, H36, H37); 3.89 (m, H34); 3.53 (m, H12, H16); 2.71 (s, H30); 2.67 (m, H31); 1.73 (m, H33); 1.55 (m, H32); 1.20 (m, H13, H17); 0.83 (m, H14, H18), 0.70 (m, H15, H19).

V.5.3.4. [RuCl(CNC)(bpy-pyr)](PF₆), 4(PF₆)

4a⁺: ¹H-RMN (500 MHz, acetona-d₆ + 1 gota D₂O) δ (ppm): 10.25 (d, ³J₂₀₋₂₁ = 6.2 Hz, H20); 8.65 (m, H23); 8.44 (s. a., H26); 8.29 (s, H3, H9); 8.13 (t, ³J₆₋₅ = ³J₆₋₇ = 8.1 Hz, H6); 7.95 (d, ³J₅₋₆ = ³J₇₋₆ = 8.2 Hz, H5, H7); 7.74 (d, ³J₂₁₋₂₀ = 5.8 Hz, H21); 7.39 (d, ³J₂₋₃ = ³J₁₀₋₉ = 2.2 Hz, H2, H10); 7.37 (m, H29); 6.91 (m, H28); 6.76 (s, H35, H38); 6.05 (m, H36, H37); 4.07 (t, ³J₃₄₋₃₃ = 6.8 Hz, H34); 3.48 (m, H12, H16); 3.02 (m, H31); 2.40 (s, H30); 1.96 (m, H33); 1.87 (m, H32); 1.46 (m, H13, H17); 0.86 (m, H14, H18), 0.70 (t, ³J₁₅₋₁₄ = ³J₁₉₋₁₈ = 7.2 Hz, H15, H19).

4b⁺: ¹H-RMN (500 MHz, acetona-d₆ + 1 gota D₂O) δ (ppm): 10.22 (d, ³J₂₉₋₂₈ = 5.8 Hz, H29); 8.65 (m, H26); 8.43 (s. a., H23); 8.29 (s, H3, H9); 8.13 (t, ³J₆₋₅ = ³J₆₋₇ = 8.1 Hz, H6); 7.95 (d, ³J₅₋₆ = ³J₇₋₆ = 8.2 Hz, H5, H7); 7.74 (d, ³J₂₁₋₂₀ = 5.8 Hz, H28); 7.39 (d, ³J₂₋₃ = ³J₁₀₋₉ = 2.2 Hz, H2, H10); 7.37 (m, H20); 6.91 (m, H21); 6.61 (t, ³J₃₈₋₃₇ = ³J₃₈₋₃₆ = 2.1 Hz, H35, H38); 5.96 (t, ³J₃₈₋₃₇ = ³J₃₈₋₃₆ = 2.0 Hz, H36, H37); 3.89 (t, ³J₃₄₋₃₃ = 6.8 Hz, H34); 3.38 (m, H12, H16); 2.71 (s, H30); 2.69 (m, H31); 1.73 (m, H33); 1.57 (m, H32); 1.10 (m, H13, H17); 0.82 (m, H14, H18), 0.70 (t, ³J₁₅₋₁₄ = ³J₁₉₋₁₈ = 7.2 Hz, H15, H19).

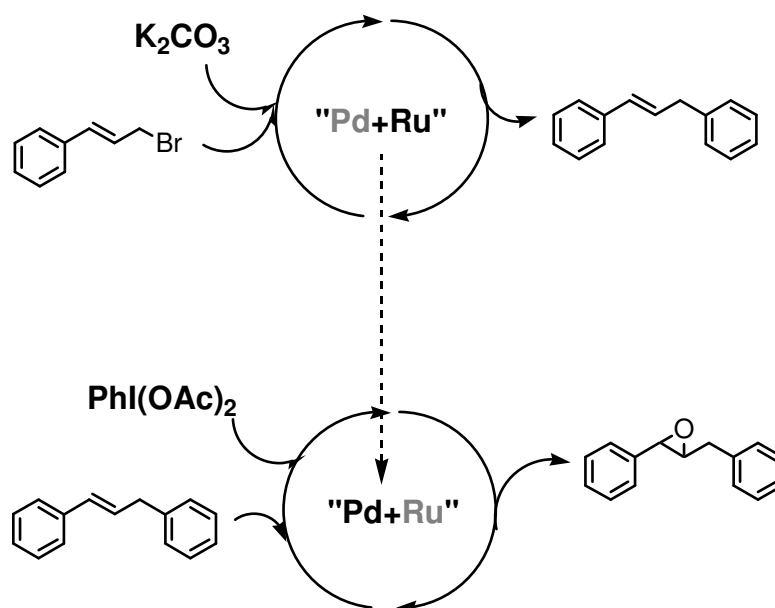
V.5.3.5. Preparació dels elèctrodes modificats emprats en catàlisi

C-felt/poli-5(PF₆)₂: electropolimerització a potencial aplicat de 1.0 V (vs SSCE) sobre una solució 1 mM de 5(PF₆)₂ en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP, utilitzant elèctrodes de tipus feltre de grafit (1.0 x 1.0 x 0.5 cm) com a elèctrodes de treball. Després del procés de polimerització l'elèctrode es transfereix a solució neta d'electròlit i es realitzen cinc cicles més del potencial per estabilitzar-lo i poder quantificar la quantitat de complex immobilitzat sobre l'elèctrode. Finalment, l'elèctrode modificat es condiona en el dissolvent de la catàlisi (CH₂Cl₂) durant tota una nit abans d'utilitzar-lo com a catalitzador heterogeni.

V.5.3.6. Activitat catalítica heterogènia

Procediment general per a les reaccions d'epoxidació d'olefines sota catàlisi per C-felt/poli-5(PF₆)₂. *trans*-β-metilestirè: a una mescla desgasada de *trans*-β-metilestirè (35.00 μL, 0.168 mmol), diacetat de iodobenzè (113 mg, 0.340 mmol) com a cooxidant, i bifenil (7.72 mg, 0.050 mmol) com a referència interna, s'hi afegeixen 5 mL de diclorometà anhidre. A continuació s'hi introdueix l'elèctrode modificat **C-felt/poli-5(PF₆)₂** (7.311 x 10⁻⁸ mols de catalitzador) unit al sèptum mitjançant un fil de platí (inert a l'oxidació). La mescla s'agita a temperatura ambient, tapada de la llum, i es fa el seguiment per GC durant 24 hores.

CAPÍTOL VI



*Catàlisi Heterogènia Seqüencial Emprant Elèctrodes
Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb Complexos de
Pd(0) i de Ru(II)*

TAULA DE CONTINGUTS

VI.1. Introducció	253
VI.2. Objectius	254
VI.3. Resultats i discussió	256
VI.3.1. Anàlisi de la compatibilitat entre els dos sistemes catalítics	256
VI.3.1.1. <i>Compatibilitat dels catalitzadors</i>	256
VI.3.1.2. <i>Temperatura de la reacció</i>	257
VI.3.1.3. <i>Interferències entre els substrats de cada reacció</i>	257
VI.3.1.4. <i>Interferències degudes als additius</i>	258
VI.3.1.5. <i>Dissolvent</i>	259
VI.3.1.6. <i>Obtenció d'un material bifuncional contenint els dos catalitzadors alhora</i>	259
VI.3.2. Preparació de materials heterogenis bifuncionals contenint els dos tipus de catalitzadors alhora.....	259
VI.3.2.1. <i>Copolimerització de 5cce amb 5(PF₆)₂</i>	260
VI.3.2.2. <i>Copolimerització de 5cch amb 5(PF₆)₂</i>	262
VI.3.2.3. <i>Copolimerització de 5cce/5cch amb 5(PF₆)₂ en presència de pirrol en el medi.</i> 264	
VI.3.2.4. <i>Discussió de l'efecte del pirrol en la preparació de copolímers</i>	268
VI.3.2.5. <i>Generació de copolímers sobre elèctrodes d'elevada superfície</i>	269
VI.3.2.6. <i>Formació de bicapes</i>	270
VI.3.2.7. <i>Discussió del comportament electroquímic dels elèctrodes modificats obtinguts</i>	272
VI.3.3. Sistema de Catàlisi Tàndem emprant copolímers	275
VI.4. Conclusions	278
VI.5. Secció experimental	279
VI.5.1. Instrumentació i mesures	279
VI.5.2. Materials	280
VI.5.3. Preparacions	280
VI.5.3.1. <i>Preparació dels elèctrodes modificats</i>	280
VI.5.4. Procediments catalítics	280

VI. Catàlisi Heterogènia Seqüencial Emprant Elèctrodes Modificats de Polipirrol Funcionalitzats amb Complexos de Pd(0) i de Ru(II)

VI.1. Introducció

El terme *catàlisi tàndem* ha estat emprat a la literatura per fer referència a estratègies sintètiques que involucren la realització seqüencial de reaccions catalítiques amb el mínim *work-up* o canvi en les condicions de reacció.¹ La **Figura VI-1** mostra un exemple general simple en què el catalitzador **I** transforma el substrat **S** per donar un producte **B**. Llavors **B** és convertit en el producte final **P** pel catalitzador **II**. Per dissenyar sistemes de catàlisi tàndem seqüencial (CTS) com aquest és extremadament important considerar la compatibilitat del catalitzador amb altres materials residuals (dissolvent, additius i altres catalitzadors) de les diferents etapes.

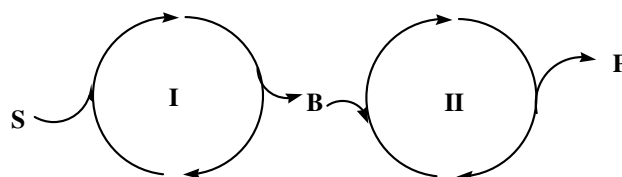


Figura VI-1. Esquema general d'una catàlisi tàndem.

Actualment, el repte més important el constitueixen les anomenades *catàlisis tàndem concurrents* (CTC).² Aquestes involucren l'acció en cooperació de dos o més cicles catalítics en un mateix reactor (*one-pot*). Aquest tipus de catàlisi constitueix una oportunitat única per als químics sintètics per tal de millorar les transformacions químiques, ja que els catalitzadors múltiples operant simultàniament poden permetre escurçar els temps de reacció i les pèrdues de rendiment associades a l'aïllament i la purificació dels intermedis en seqüències sintètiques constituïdes per diferents passos de reacció. En les CTC, cada catalitzador ha de ser compatible amb els substrats, els intermedis i els altres catalitzadors (idealment, no hi ha d'haver cap tipus d'interferència), com en les catàlisis seqüencials, però alhora ha de mostrar una selectivitat molt elevada. Per altra banda, cal tenir en compte les velocitats amb què actuen els catalitzadors. Un catalitzador inicial extremadament lent provoca falta de substrat per al

¹ (a) Burk, M. J.; Lee, J. R.; Martinez, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847.

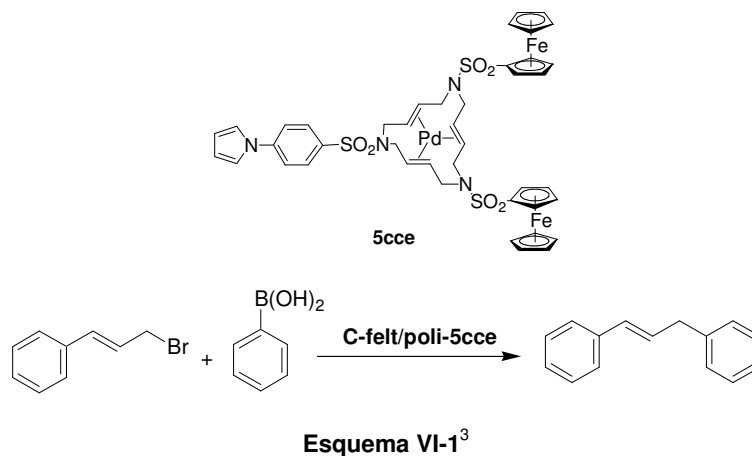
² (a) Wasilke, J.-C.; Obrey, S. J.; Baker, R. T.; Bazan, G. C. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001.

següent catalitzador que ha d'actuar, podent provocar la seva descomposició o reaccions secundàries no desitjades.

Tot i els avantatges evidents que representa la catàlisi tàndem per al camp de la química sintètica, aquesta és molt exigent pel que fa a les condicions de compatibilitat entre els catalitzadors i el medi, cosa que fa molt difícil trobar sistemes realment eficients.

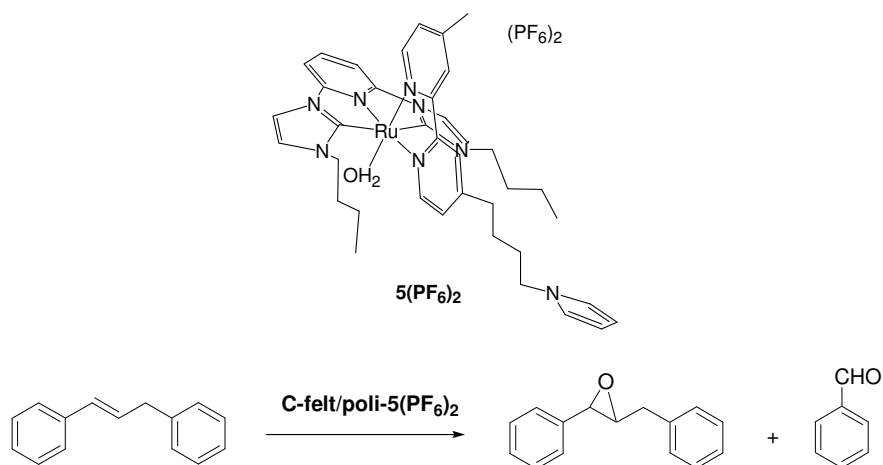
VI.2. Objectius

En el capítol IV d'aquesta memòria s'ha demostrat que el sistema catalític heterogeni basat en un elèctrode modificat de polipirrol, funcionalitzat amb un complex macrocíclic de Pd(0) (**C-felt/poli-5cce**) és un catalitzador eficient per a la reacció de Suzuki que es mostra a l'**Esquema VI-1**.

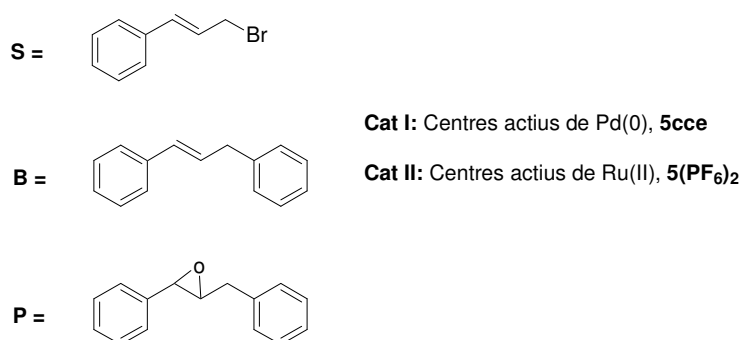


Per altra banda, en el capítol V s'ha posat de manifest l'activitat que el sistema catalític heterogeni **C-felt/poli-5(PF₆)₂**, obtingut a partir de suportar l'aquocomplex de ruteni [Ru(CNC)(bpy-pyr)(OH₂)](PF₆)₂, **5(PF₆)₂**, en el si d'un polímer de polipirrol, presenta en la reacció d'epoxidació d'olefines (**Esquema VI-2**). L'aspecte més interessant és que aquest sistema és capaç d'epoxidar el producte olefínic generat prèviament via el catalitzador de pal·ladi.

³ S'ha mantingut la numeració del complex de pal·ladi respecte al capítol IV.

Esquema VI-2⁴

Observant aquests resultats, s'ha pensat immediatament en la possibilitat de dissenyar un material bifuncional que contingui els dos complexos anteriors (**5cce** i **5(PF₆)₂**), per aplicar-lo com a catalitzador d'un sistema de catàlisi tàndem com el que es mostra a la **Figura VI-1**, en què:



La peculiaritat del sistema objectiu rau en el fet que els catalitzadors I i II han d'estar immobilitzats en un mateix material. S'ha comentat anteriorment que la construcció de films polipirròlics per electropolimerització a partir de monòmers funcionalitzats inclou també la generació de microestructures complexes, com poden ser copolímers contenint diferents centres actius redox.⁵ Així doncs, és viable pensar en la possibilitat de preparar, mitjançant aquesta estratègia d'immobilització, elèctrodes modificats que continguin els dos tipus de catalitzadors alhora (**Figura VI-2**).

⁴ S'ha mantingut la numeració del complex de ruteni respecte al Capítol V.

⁵ Downard, A. J.; SurrIDGE, N. A.; Meyer, T. J.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *246*, 321.

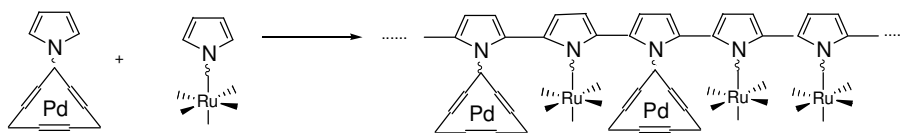


Figura VI-2. Representació esquemàtica dels copolímers objectiu, generats per electropolimerització anòdica.

VI.3. Resultats i discussió

VI.3.1. Anàlisi de la compatibilitat entre els dos sistemes catalítics

Perquè dos sistemes catalítics puguin acoblar-se i participar en una catàlisi de tipus tàndem, han de tenir unes compatibilitats mínimes. Així doncs, en primer lloc, ha calgut analitzar detingudament les condicions de reacció òptimes per a cada sistema i veure si és viable dissenyar un sistema catalític conjunt.

Les condicions optimitzades en què s'han realitzat les dues reaccions individuals, descrites en els capítols IV i V, es recullen a la **Taula VI-1**.

Taula VI-1. Condicions de reacció de les dues catàlisis que es volen acoblar.

Reacció	Suzuki	Epoxidació
Dissolvent	toluè anhidre	CH ₂ Cl ₂ anhidre
Additius	base (K ₂ CO ₃)	Oxidant (PhI(OAc) ₂)
T(°C)	65 °C	T. amb.

Observant aquestes dades, sembla complicat, *a priori*, poder dissenyar unes condicions de reacció conjuntes que permetin realitzar les dues transformacions en el mateix pas de reacció, ja que el dissolvent és diferent, la temperatura òptima també i es necessiten additius que suposen un canvi important en les condicions de reacció: la base necessària per a la reacció de Suzuki ens modifica el pH del medi i, per altra banda, no sabem com es comporta el complex de Pd respecte a l'oxidant requerit per a l'epoxidació. En primer lloc, s'han hagut d'estudiar tots aquests factors per avaluar la viabilitat del sistema.

VI.3.1.1. Compatibilitat dels catalitzadors

Segons els resultats obtinguts pels sistemes catalítics individuals, el catalitzador heterogeni de pal·ladi és més eficient que el de ruteni, donant conversions totals com a màxim en 24 hores de

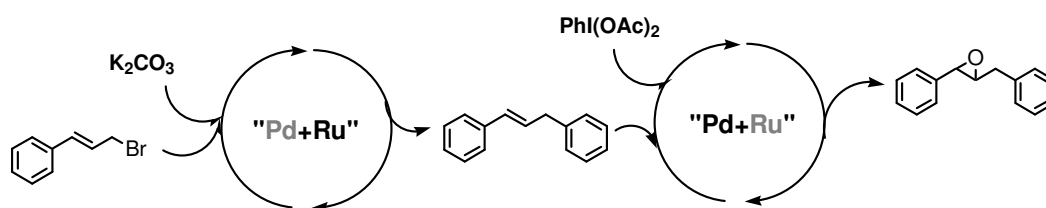
reacció (veure capítol IV). El catalitzador de ruteni actua molt més lentament i dóna conversions molt menors passades les mateixes 24 hores (veure capítol V). Les velocitats dels dos catalitzadors són, doncs, compatibles, si es considera que el catalitzador de pal·ladi és el que ha d'assegurar substrat al de ruteni en tot moment.

VI.3.1.2. Temperatura de la reacció

En el capítol IV s'ha estudiat la possibilitat de dur a terme la reacció de Suzuki a 27 °C (veure **Taula IV-3**, entrades 1-4), observant-se que la reacció evoluciona però a una velocitat més lenta que a 65 °C. Considerant que el catalitzador heterogeni d'epoxidació que ha d'actuar tot seguit ho fa a temperatura ambient i a una velocitat més lenta, fixar la temperatura del sistema a 27 °C no hauria de suposar cap problema.

VI.3.1.3. Interferències entre els substrats de cada reacció

Qualsevol olefina és susceptible de ser epoxidada en les condicions descrites si es troba present en el medi juntament amb el catalitzador de ruteni i el cooxidant escollit. Aquest aspecte constitueix un problema real, ja que tant el substrat com el producte de la reacció de Suzuki presenten un doble enllaç (**Esquema VI-1**). Tanmateix, és important tenir en compte que la reacció d'epoxidació no té lloc en absència del cooxidant ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$). Això obre una porta per poder continuar pensant en el disseny del sistema catalític conjunt: l'additiu de la reacció d'epoxidació ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) no s'ha d'introduir en el medi fins que el catalitzador de pal·ladi hagi convertit quantitativament el seu substrat (**Esquema VI-3**). D'aquesta manera tindrem a les mans un sistema de catàlisi tàndem seqüencial (CTS), en què un catalitzador actuarà després de l'altre.



Esquema VI-3. Esquema de la catàlisi tàndem proposada. En gris s'indica el tipus de centres actius que actuen en cada pas de reacció.

L'únic problema que podria aparèixer està relacionat amb la presència en el medi en tot moment dels centres actius de ruteni. Segons l'esquema anterior, durant el primer pas catalitzat per pal·ladi, el complex de ruteni immobilitzat actua merament com a espectador, fins que la reacció es completa. Durant aquest temps, aquest pot descompondre o patir alguna transformació que l'inactivi per al pas següent.

VI.3.1.4. Interferències degudes als additius

L'additiu de la reacció d'epoxidació ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) no constitueix cap problema per a l'etapa de síntesi de l'olefina, ja que, segons l'apartat anterior, no s'ha d'introduir en el medi fins que la reacció de Suzuki s'hagi completat. Com a màxim, si es volgués reutilitzar el sistema catalític bifuncional en una nova reacció de Suzuki un cop efectuat el pas d'oxidació, el catalitzador de pal·ladi podria veure's afectat negativament. Tanmateix, l'objectiu no és reutilitzar el sistema, ja que el catalitzador de ruteni suportat, a diferència del de pal·ladi, no ha resultat ser reciclable (veure capítol V).

Pel que fa a la base (additiu de la reacció de Suzuki), aquesta sí que es troba dins el sistema des de l'inici. El pH té un efecte destacat en les reaccions conduïdes per oxidants. Com a exemple, veurem l'efecte que té en els complexos del tipus $\text{Ru}=\text{O}$. Si ens fixem en el diagrama de Pourbaix típic dels aquocomplexos de ruteni (**Figura VI-3**), a mesura que el pH augmenta, el potencial d'ona mitja de les parelles $\text{Ru}(\text{III}/\text{II})$ i $\text{Ru}(\text{IV}/\text{III})$ va disminuint. Aquesta disminució dels potencials redox es tradueix en dos efectes contraposats pel que fa a la cinètica de la reacció d'epoxidació: 1) a valors de pH del medi elevats és més senzill obtenir l'espècie oxidada per tant, es podria esperar un increment de la velocitat de la reacció d'epoxidació en presència de K_2CO_3 en el medi; 2) en canvi, com a conseqüència del valor menor de $E_{1/2}$ de la parella $\text{Ru}(\text{IV}/\text{III})$, aquesta té menys capacitat per oxidar substrats. La velocitat de la reacció dependrà, doncs, de quin dels dos factors tingui més influència. Ara bé, el que és realment important és que la base, en principi, no ha d'impedir el progrés del segon pas de la catàlisi tàndem, com a màxim n'afectarà la cinètica.

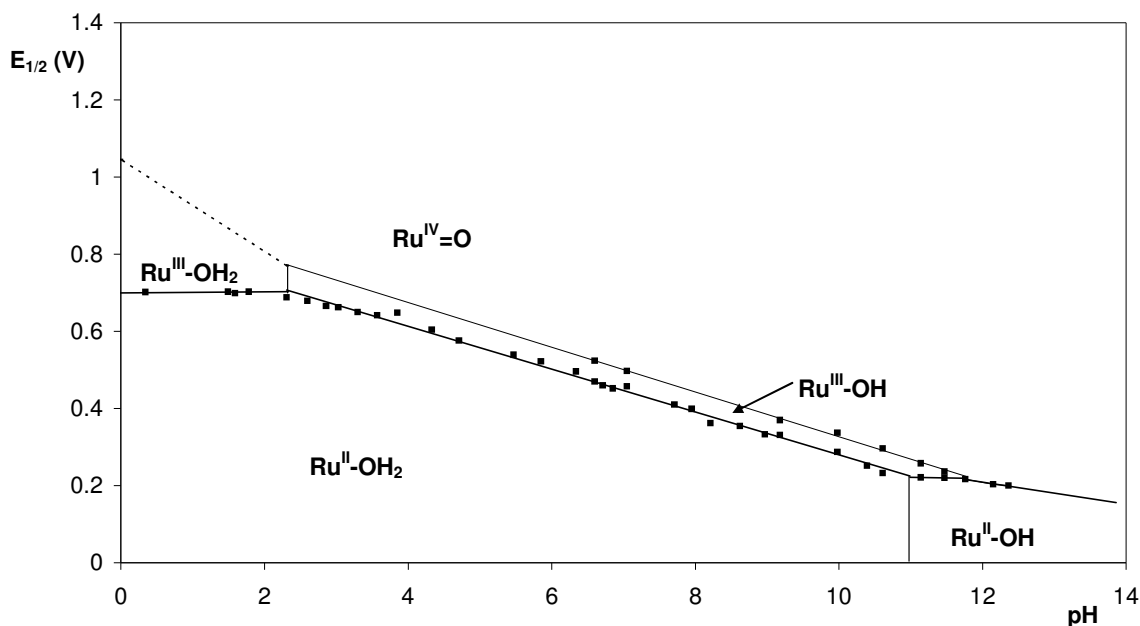


Figura VI-3. Diagrama de Pourbaix del complex $[(\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ extret del capítol III.

VI.3.1.5. Dissolvent

El dissolvent és un dels paràmetres més difícils de compatibilitzar, ja que són totalment contraposats. Per una banda, hi ha el toluè com a dissolvent de la reacció de Suzuki, un dissolvent aromàtic poc polar; i per l'altra, el diclorometà, dissolvent clorat de polaritat més elevada. Per poder realitzar la catàlisi tàndem caldria reestudiar les dues reaccions separatament i intentar buscar un dissolvent o mescla de dissolvents comuna per la qual, encara que no s'obtinguessin els resultats òptims en cada cas, s'observés una conversió acceptable. Aquest és el paràmetre que limita més la possibilitat de dissenyar el sistema tàndem objectiu.

VI.3.1.6. Obtenció d'un material bifuncional contenint els dos catalitzadors alhora

Tot i l'existència d'algunes incompatibilitats entre els dos sistemes pel que fa a les condicions de reacció, sembla viable poder dissenyar un sistema de catàlisi tàndem amb els catalitzadors de què es disposa. Tanmateix, falta avaluar el paràmetre més important, que és veure si és possible o no preparar un material bifuncional, mitjançant la tècnica d'electropolimerització sobre elèctrodes, que contingui alhora els dos centres actius: Pd i Ru.

L'estratègia d'immobilització de catalitzadors per electropolimerització sobre la superfície d'un elèctrode ens ha permès preparar fins a aquest moment homopolímers que contenen els complexos de Pd(0), copolímers d'aquests últims amb el pirrol, i homopolímers del complex de Ru(II). En principi, no hi ha cap evidència que ens faci pensar en la impossibilitat de preparar copolímers amb els complexos de Pd i Ru. Tanmateix, les seves característiques diferents de polimerització (s'ha vist que el complex de Ru electropolimeritza molt més eficientment que el de Pd) poden dificultar l'obtenció de copolímers amb bones propietats per ser aplicats com a catalitzadors.

A continuació es detallen els estudis realitzats per optimitzar un mètode de copolimerització d'aquests dos monòmers.

VI.3.2. Preparació de materials heterogenis bifuncionals contenint els dos tipus de catalitzadors alhora⁶

Fins a aquest moment s'ha descrit l'optimització del mètode d'heterogeneïtzació dels dos catalitzadors (complexos de Pd de tipus **5** i aquocomplex de Ru, **5(PF₆)₂**) de manera individual (veure capítols IV i V, respectivament). El pas següent, doncs, és posar a punt una estratègia

⁶ Tots els experiments recollits en aquest apartat van ser realitzats durant la meua estada predoctoral a Grenoble (França), al *Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox* (CNRS UMR 5630), de la Universitat Joseph Fourier, sota la direcció dels doctors Alain Deronzier i Marie Nöelle Collomb. Setembre-desembre **2004**.

d'electropolimerització conjunta dels dos monòmers que ens permeti controlar la quantitat de cada complex en el material.

Tot i que, com a catalitzadors de la reacció de Suzuki, només s'han avaluat amb detall en el capítol IV els elèctrodes modificats amb el catalitzador **5cce**, en aquest apartat s'estudiarà la copolimerització del catalitzador de ruteni **5(PF₆)₂** tant amb el complex de Pd(0) **5cce** com amb el complex **5cch** (que presenta el grup pirrol més allunyat del macrocicle mitjançant una cadena flexible), ja que les seves diferències estructurals poden tenir rellevància pel que fa a l'eficiència d'obtenció dels copolímers i a la seva estabilitat. El complex **5cee**, que conté dos grups pirrol en la seva estructura, s'ha exclòs com a conseqüència dels problemes relacionats amb la seva major insolubilitat (**Figura VI-4**).

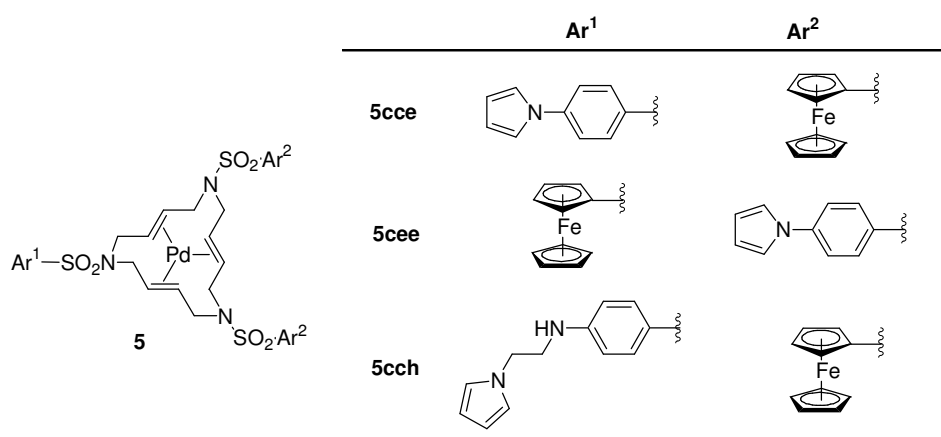


Figura VI-4. Complexos de pal·ladi(0) preparats en el capítol IV.

VI.3.2.1. Copolimerització de **5cce** amb **5(PF₆)₂**

El mètode més directe per obtenir copolímers consisteix en realitzar el procediment d'electropolimerització sobre una solució contenint una certa concentració dels dos monòmers. En el capítol IV s'ha vist que l'eficiència del procés de polimerització dels complexos de pal·ladi (0) de tipus **5** és molt major quan es copolimeritzen amb un altre compost electroactiu, com és el cas del pirrol. Així doncs, *a priori*, es podria pensar que la presència del complex de ruteni **5(PF₆)₂** en la solució de polimerització podria tenir un efecte similar.

Interessa trobar un mètode per preparar materials copolimèrics contenint quantitats similars dels dos catalitzadors de cara a les seves aplicacions catalítiques. Així doncs, s'ha començat per realitzar l'electrocopolimerització sobre una solució contenint la mateixa concentració (1 mM) de **5cce** i **5(PF₆)₂** en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP. Com a elèctrode de treball s'ha utilitzat un disc de grafit, un fil de platí com a elèctrode auxiliar i un elèctrode de Ag^+/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl) com a referència. La **Figura VI-5** mostra la VC dels copolímers **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** obtinguts tant per ciclació del potencial (**Figura VI-5(a-b)**) com pel mètode d'electròlisi a potencial controlat de 1.0 V (**Figura VI-5c**).

Ciclant el potencial entre 0 i 1.3 V s'observa en el primer cicle una electroquímica complicada, combinació de l'electroquímica típica dels dos complexos metàl·lics, com a conseqüència de la proximitat de les ones dels dos catalitzadors monomèrics en la VC. També es distingeix, en el primer cicle, l'oxidació irreversible del pirrol per generar el copolímer corresponent a 1.1 V (**Figura VI-5a**). Durant els deu primers cicles no s'observa un clar increment en la intensitat de les ones en la VC que indiqui que té lloc la polimerització. Tanmateix, en transferir l'elèctrode a solució neta d'electròlit, s'observen de manera clara dos processos electroquímics: una primera ona a $E_{1/2} = 0.74$ V i un segon procés redox a $E_{1/2} = 0.92$ V (**Figura VI-5b**). A jutjar pels valors del potencial i comparant amb la resposta electroquímica observada per **C/poli-5cce** i **C/poli-5(PF₆)₂** de manera independent, el primer procés redox es pot assignar a l'ona Fe(III/II) de les unitats de ferrocè presents en **5cce** i correspon, per tant, a un procés redox a dos electrons, mentre que la segona ona es pot assignar a la parella redox Ru(IV/III) de l'aquocomplex de ruteni suportat en l'elèctrode, i per tant està associada a un sol electró. L'ona corresponent a la parella Ru(III/II), que s'esperaria entorn de 0.65 V, queda inhibida o té molt poca intensitat (aspecte que no és sorprenent considerant l'electroquímica mostrada per **C/poli-5(PF₆)₂**).

Per altra banda, per electrodeposició a potencial controlat de 1.0 V (**Figura VI-5c**), s'obté un elèctrode modificat molt similar, pel que fa a les propietats electroquímiques, al que s'ha obtingut per ciclació. Tanmateix, els resultats són sensiblement millors pel que respecta a la quantitat de copolímer sobre l'elèctrode i a l'estabilitat d'aquest.

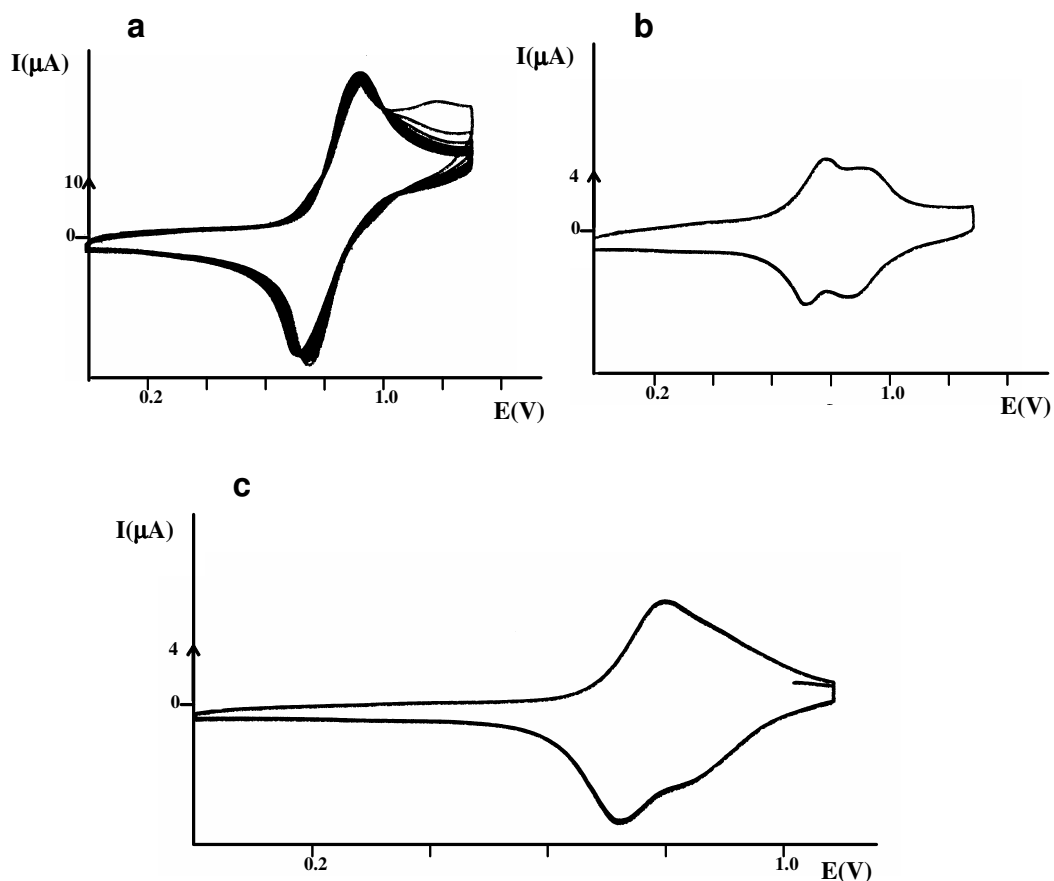


Figura VI-5. (a) Creixement d'un copolímer de **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.3 V, durant 10 cicles, en una solució 1 mM dels dos monòmers ($\nu = 100$ mV/s). (b) Estabilitat del copolímer obtingut en ser transferit a solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAP). (c) Copolímer **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** (50 mV/s) generat aplicant un potencial de 1.0 V sobre una solució 1 mM dels dos monòmers, fins una transferència de càrrega de 3 mC

Si s'observa la relació d'intensitats de les dues ones en les VC anteriors, considerant el nombre d'electrons al qual estan associades, es pot deduir que, per coulombimetria a 1.0 V, s'obté un copolímer que conté quantitats similars de cada catalitzador. Per ciclació, però, el complex de ruteni és lleugerament predominant.

VI.3.2.2. Copolimerització de 5cch amb 5(PF₆)₂

En el cas del complex "flexible" **5cch**, els resultats han estat sorprenentment diferents. Després d'una costosa optimització de la relació de concentracions dels dos catalitzadors en solució per tal d'obtenir copolímers amb quantitats similars dels dos monòmers, s'ha vist que cal tenir cinc vegades menys complex de pal·ladi que de ruteni (0.2 mM de **5cch** i 1mM de **5(PF₆)₂**) per aconseguir una copolimerització òptima. En aquestes condicions, s'obtenen copolímers **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂)** que mostren una bona estabilitat (**Figura VI-6**).

Pel mètode de ciclació del potencial entre 0 i 1.3 V s'observa en el primer cicle l'ona Fe(III/II) del complex de pal·ladi a $E_{1/2} = 0.80$ V. L'ona Ru(IV/III) queda emmascarada per l'ona corresponent a l'oxidació irreversible del pirrol que apareix entorn de 1.1 V. En realitzar cicles successius, i a diferència del que passa per a **5cce**, s'observa un increment gradual en la intensitat de les dues ones associades a metall, que evidencia una bona eficiència de copolimerització (**Figura VI-6(a-b)**). De nou, però, els millors resultats, pel que fa a la quantitat de copolímer immobilitzat sobre l'elèctrode i a l'estabilitat d'aquest, s'obtenen per electrodeposició a potencial controlat de 1.0 V (**Figura VI-6c**).

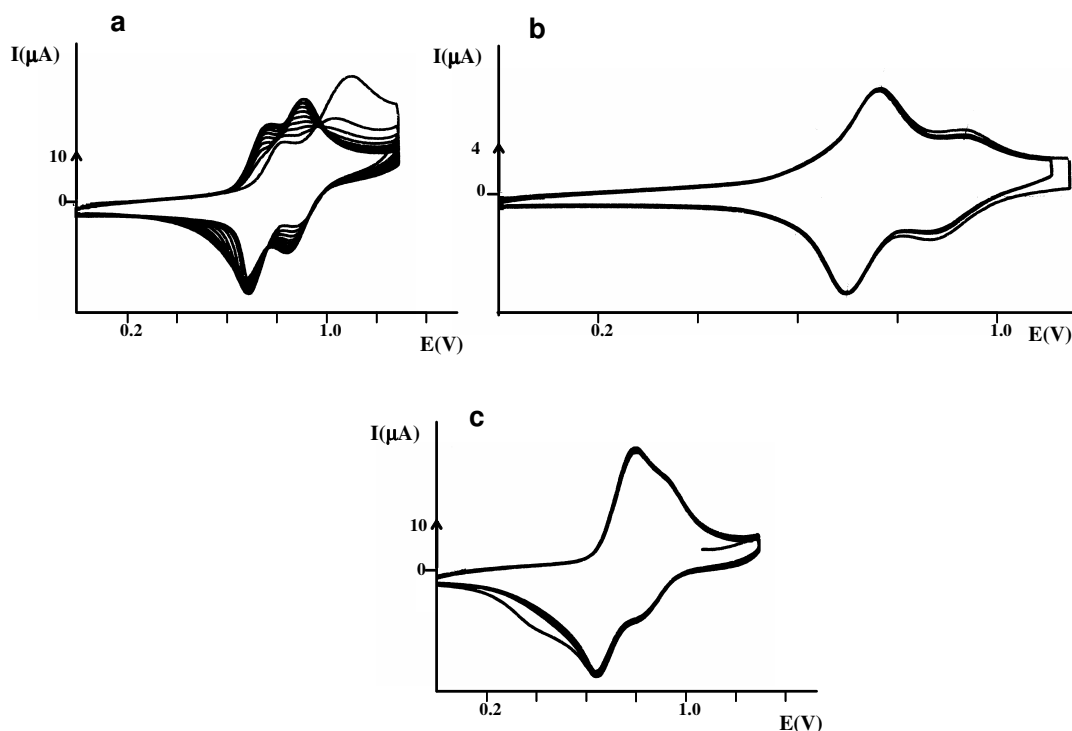


Figura VI-6. (a) Creixement d'un copolímer de **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂)** per ciclació successiva del potencial entre 0 i 1.3 V, durant 10 cicles, en una solució 1 mM de **5(PF₆)₂** i 0.2 mM de **5cch** (100 mV/s). (b) Estabilitat del copolímer obtingut en ser transferit a solució neta d'electròlit ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$ M TBAP). (c) Copolímer **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂)** (100 mV/s) generat per transferència d'una càrrega de 1 mC ($\Gamma_{\text{Pd}} = 4,251 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{\text{Ru}} = 4,101 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²) sobre una solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cch**, a potencial controlat de 1.0 V.

Finalment, només comentar que, en intentar preparar copolímers del complex de ruteni amb **5cce** utilitzant la mateixa relació de concentracions que per a **5cch** en la solució de polimerització (és a dir, 1 mM de **5(PF₆)₂** i 0.2 mM de **5cce**), a potencial controlat de 1.0 V, s'obté un copolímer **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** en què el complex de ruteni és clarament predominant. Tot i això, l'estabilitat i la quantitat total de copolímer immobilitzat són similars a les obtingudes per **5cch** (**Figura VI-7**). Aquest diferent comportament dels dos complexos de Pd(0) és degut òbviament a les diferències estructurals que presenten. És lògic que **5cch** copolimeritzi més eficientment que **5cce** en les mateixes condicions, perquè la cadena flexible

d'unió entre el grup polimeritzable i el macrocicle redueix els problemes d'impediment estèric entre els monòmers en l'estructura del copolímer.

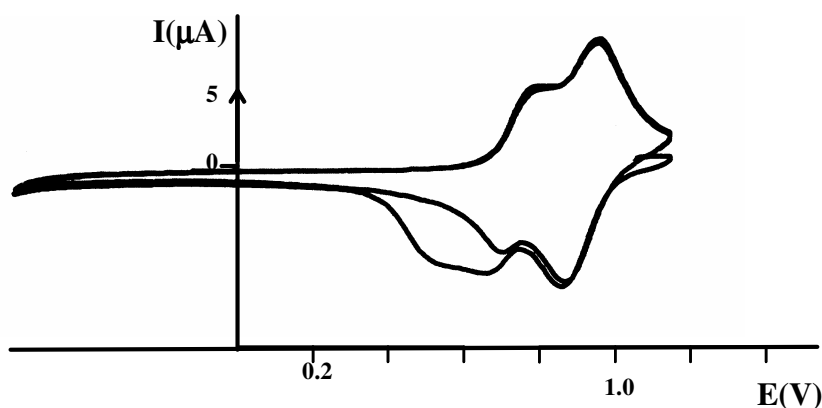


Figura VI-7. VC en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP d'un polímer **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** generat aplicant una càrrega de 1 mC ($\Gamma_{\text{Pd}} = 2,643 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{\text{Ru}} = 8,167 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²) sobre una solució 0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂**, a potencial controlat de 1.0 V. VC enregistrada a 20 mV/s.

Les voltamperometries cícliques de tots els copolímers preparats fins a aquest moment, **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂)** i **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂)**, mostren les ones corresponents als dos catalitzadors suportats molt pròximes entre si. Aquest fet ha fet extremadament difícil quantificar la quantitat de cada catalitzador que s'ha ancorat a l'elèctrode. Tanmateix, s'ha pogut observar que la utilització de velocitats d'escombrat inferiors afavoreix la definició de les ones en la VC i, per tant, facilita la seva integració (comparar la **Figura VI-5c**, enregistrada a 50 mV/s, i la **Figura VI-7**, enregistrada a 20 mV/s).

VI.3.2.3. Copolimerització de 5cce/5cch amb 5(PF₆)₂ en presència de pirrol en el medi

Tot i que el complex **5cch** s'ha mostrat més eficient per generar copolímers amb el complex **5(PF₆)₂** que **5cce** (se'n necessita menys quantitat en la solució de polimerització per obtenir copolímers amb una composició semblant dels dos monòmers), ens ha semblat interessant intentar millorar el mètode per a **5cce**, ja que és el catalitzador que s'ha utilitzat en els resultats de catàlisi que s'han publicat recentment.⁷ Amb aquesta intenció, i ja que s'ha vist en el capítol IV que la presència de pirrol en el medi juntament amb el monòmer afavoreix l'eficiència de la polimerització dels complexos de Pd(0), s'ha assajat el mateix procediment anterior però en presència d'una certa quantitat de pirrol en la solució de polimerització, a banda dels dos catalitzadors.

⁷ Llobet, A.; Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Roglans, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem* **2004**, 1601.

En primer lloc, ha calgut optimitzar la concentració de pirrol en la solució de polimerització. Després de diversos experiments, s'ha vist que concentracions superiors a 0.25 mM de pirrol només incrementen la quantitat de polipirrol no funcionalitzat immobilitzat sobre l'elèctrode, i no la quantitat dels dos catalitzadors. Així, tots els experiments s'han realitzat amb una concentració de pirrol de 0.25 mM en la solució de polimerització. Pel que fa als dos complexos, la concentració del catalitzador de ruteni s'ha mantingut sempre constant a 1 mM, essent doncs l'única variable a optimitzar la concentració del catalitzador de pal·ladi, tant per al cas de **5cce** com de **5cch**.

Les figures que es mostren a continuació recullen diversos copolímers obtinguts emprant concentracions diferents dels catalitzadors de pal·ladi(0). Així, la **Figura VI-8** mostra diferents **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂/pyr)** preparats per ciclació del potencial entre -0.6 i 1.15 V (veure el peu de figura per detalls de la preparació); la **Figura VI-9** recull diferents **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂/pyr)** preparats a potencial controlat de 1.0 V; i la **Figura VI-10** i la **Figura VI-11** mostren el mateix però per al cas del complex **5cce**.

Totes les VC dels copolímers obtinguts mostren tres processos redox: els habituals ja vistos en els copolímers de **5cce/5cch** amb **5(PF₆)₂**, és a dir, l'ona Fe(III/II) a $E_{1/2} = 0.74$ V i la Ru(IV/III) a $E_{1/2} = 0.92$ V, i una tercera ona ampla, entorn de 0.2 - 0.3 V, corresponent a la resposta electroquímica del polipirrol no funcionalitzat (veure capítol IV, *apartat IV.3.5.3.1*). A partir de la integració d'aquestes tres ones s'ha pogut determinar la composició del material polimèric en cada monòmer de manera aproximada.

De nou, el mètode de polimerització per electrodeposició a potencial aplicat s'ha mostrat més eficient que el mètode basat en la ciclació del potencial, podent-se immobilitzar més quantitat de copolímer sobre l'elèctrode, i obtenint-se materials més estables a la ciclació.

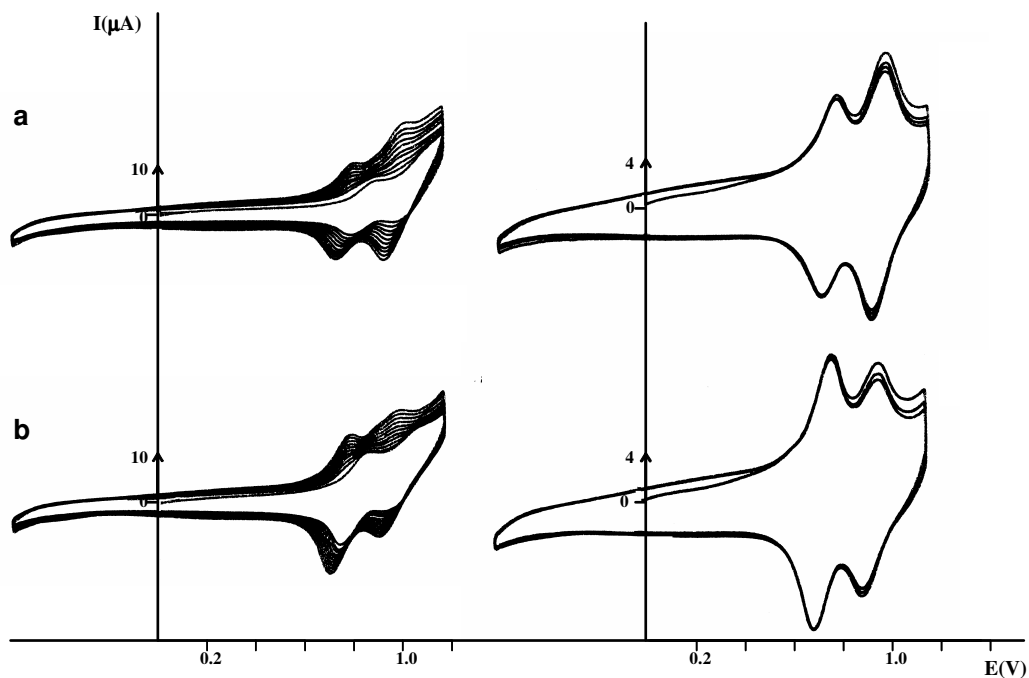


Figura VI-8. Creixement de copolímers de **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂/pyr)** per ciclació successiva del potencial entre -0.6 i 1.15 V, durant 10 cicles, i la corresponent VC en solució neta d'electròlit a la dreta. (a) Solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.1 mM de **5cch** / 0.25 mM de pirrol, (b) Solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cch** / 0.25 mM de pirrol. VC enregistrades a 100 mV/s.

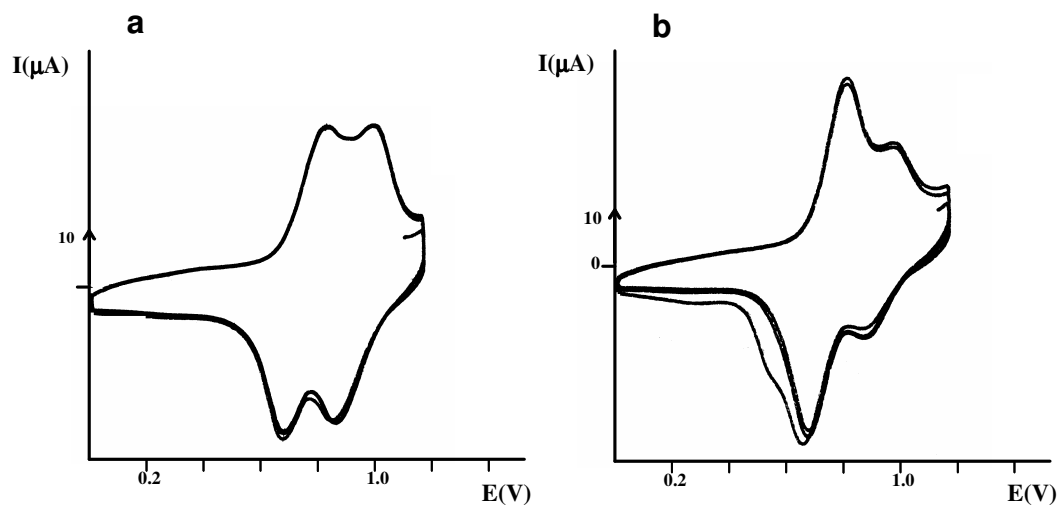


Figura VI-9. VC en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP de dos copolímers **C/poli-(5cch/5(PF₆)₂/pyr)** generats aplicant una càrrega de 1 mC, a un valor de potencial de 1.0 V, sobre una solució (a) 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.1 mM de **5cch** / 0.25 mM de pirrol i (b) 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cch** / 0.25 mM de pirrol. VC enregistrades a 100 mV/s.

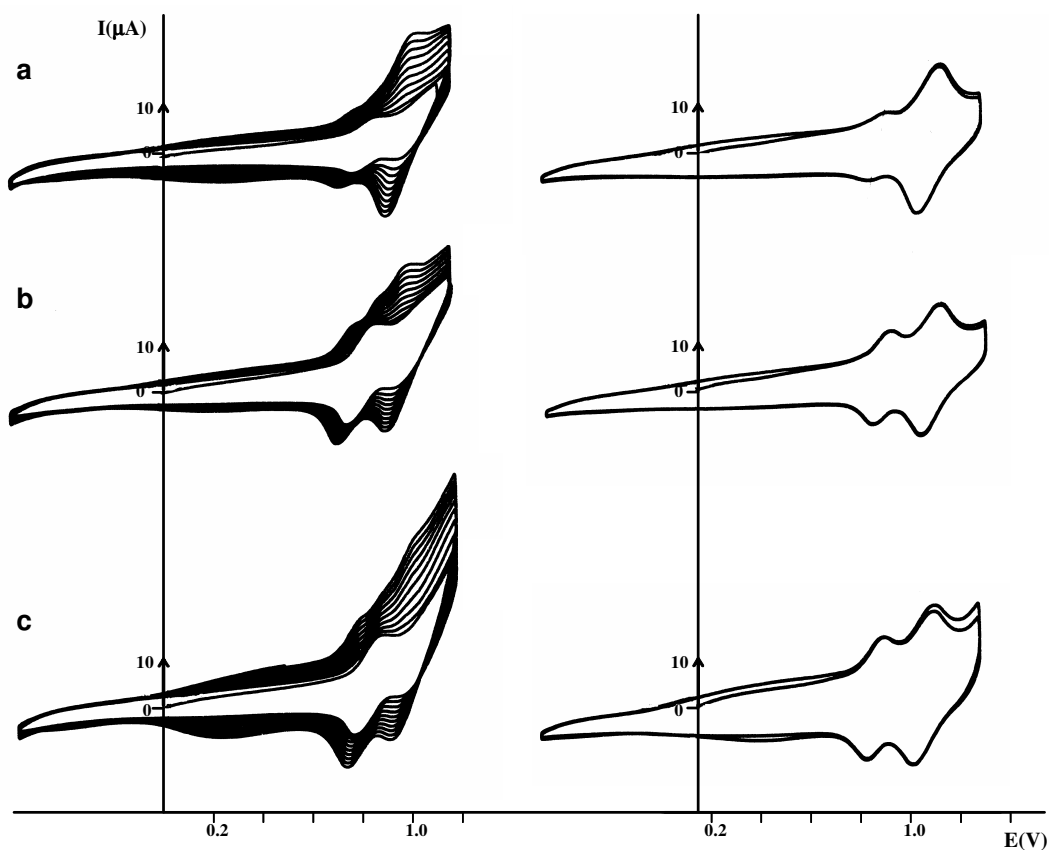


Figura VI-10. Creixement de copolímers de **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** per ciclació successiva del potencial entre -0.6 i 1.15 V, durant 10 cicles, i la corresponent VC en solució neta d'electròlit a la dreta. (a) Solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.1 mM de **5cce** / 0.25 mM de pirrol, (b) solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cce** / 0.25 mM de pirrol i (c) solució 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cce** / 0.5 mM de pirrol. VC enregistrades a 100 mV/s.

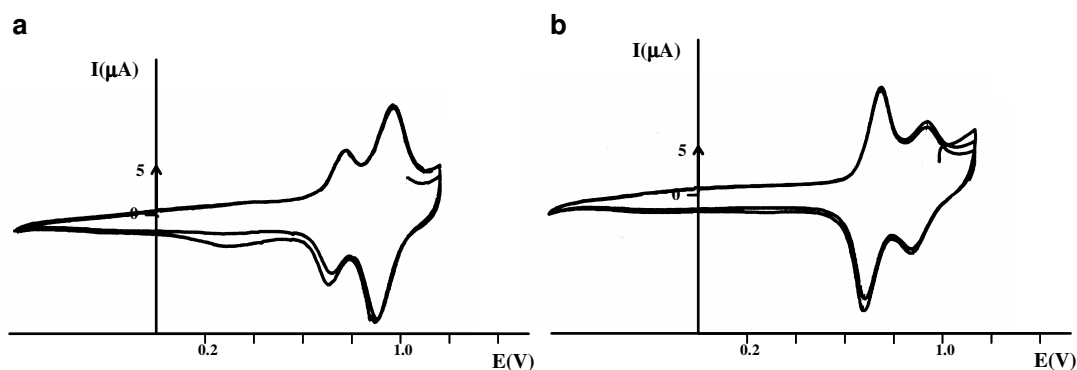


Figura VI-11. VC en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP de dos copolímers **C/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** generats aplicant una càrrega de 1 mC, a un valor de potencial de 1.0 V, sobre una solució (a) 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.1 mM de **5cce** / 0.25 mM de pirrol ($\Gamma_{Pd} = 2,632 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{Ru} = 9,703 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{Ppy} = 2,951 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²) i (b) 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cce** / 0.25 mM de pirrol ($\Gamma_{Pd} = 5,013 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{Ru} = 5,794 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{Ppy} = 2,966 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²). VC enregistrades a 20 mV/s.

VI.3.2.4. Discussió de l'efecte del pirrol en la preparació de copolímers

En general, la presència de pirrol en el medi ha millorat l'eficiència del procés d'electropolimerització, tant per al complex **5cce** com per a **5cch**, incrementant notablement la velocitat de deposició del copolímer.

En presència de pirrol en el medi, a més, els dos complexos de pal·ladi(0) estudiats (**5cce** i **5cch**) s'han mostrat totalment equivalents pel que fa a la cinètica de polimerització emprant el mètode d'electrodeposició a potencial controlat. Per a ambdós, el sistema format per (0.25 mM de pirrol / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.2 mM de **5cce/5cch**) ha proporcionat materials contenint quantitats similars dels dos catalitzadors en l'estructura. Tanmateix, la quantitat de polipirrol no substituït ha resultat entre dues i tres vegades més gran que la suma dels dos catalitzadors.

Comparant les voltamperometries cícliques dels elèctrodes modificats obtinguts sense pirrol i amb pirrol en el medi (**Figura VI-12, a-c i b-d** respectivament), es pot observar que les ones estan significativament més ben definides, i fins i tot lleugerament més separades, quan s'utilitza el pirrol. Aquest fet és interessant ja que la presència de pirrol com a tercer component en el material polimèric facilita la quantificació dels diferents monòmers en la superfície de l'elèctrode. Una possible explicació d'aquest comportament podria ser la dilució dels centres metàl·lics en el polímer com a conseqüència de la presència de polipirrol no funcionalitzat en el material, que pot afavorir els processos de transferència electrònica.

Després de tots els estudis realitzats, la generació de copolímers per electrodeposició a potencial controlat s'ha mostrat com el mètode més eficient per generar els materials bifuncionals objectiu que s'han d'aplicar com a catalitzadors heterogenis en un sistema de catàlisi tàndem.

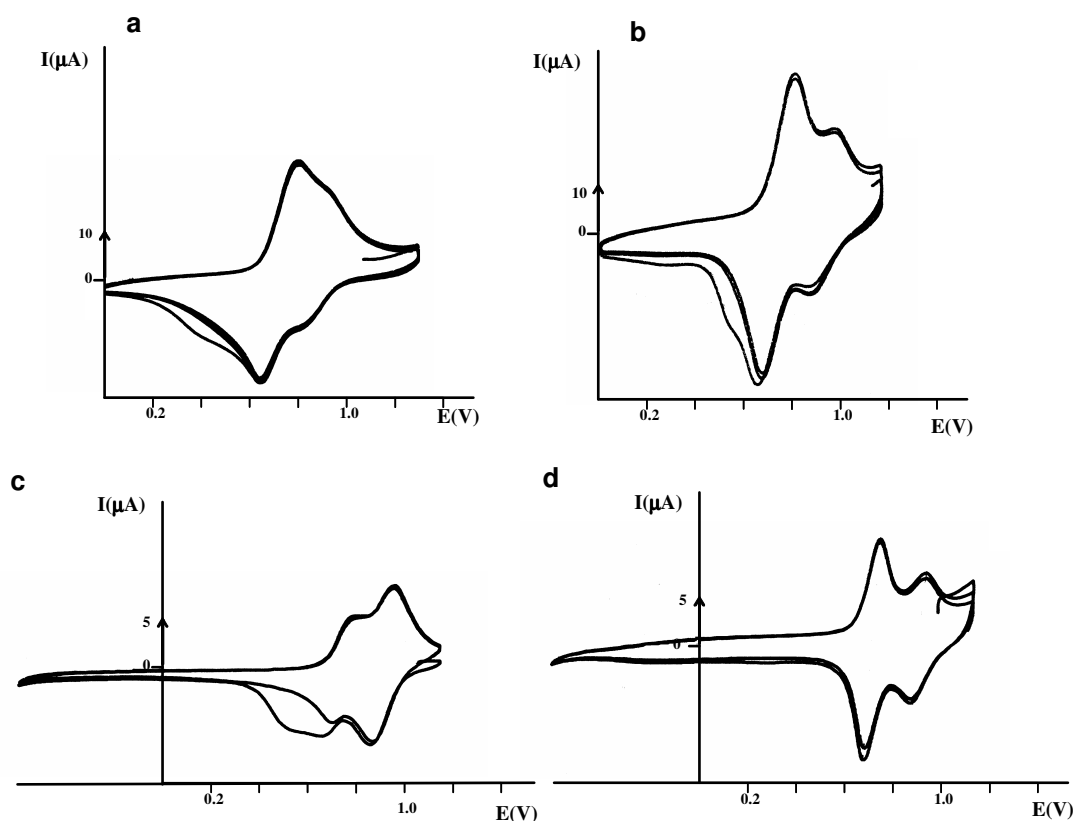


Figura VI-12. VC en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP de copolímers generats aplicant una càrrega de 1 mC: (a) C/poli-(5cch/5(PF₆)₂), solució (0.2 mM de 5cch / 1 mM de 5(PF₆)₂) a 100 mV/s; (b) C/poli-(5cch/5(PF₆)₂/pyr), solució (0.2 mM de 5cch / 1 mM de 5(PF₆)₂ / 0.25 mM de pirrol) a 100 mV/s; (c) C/poli-(5cce/5(PF₆)₂), solució (0.2 mM de 5cce / 1 mM de 5(PF₆)₂) a 20 mV/s; (d) C/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr), solució (0.2 mM de 5cce / 1 mM de 5(PF₆)₂ / 0.25 mM de pirrol) a 20 mV/s.

VI.3.2.5. Generació de copolímers sobre elèctrodes d'elevada superfície

Pensant en les aplicacions catalítiques heterogènies que es vol donar a aquests nous materials polimèrics suportats, ha calgut estudiar l'aplicabilitat del mètode a elèctrodes de treball d'elevada superfície. Així, per al complex 5cce s'han generat copolímers sobre la superfície d'elèctrodes de tipus feltre de carboni (1 cm x 1 cm x 0.5 cm) i de tipus placa de platí (1 cm x 1 cm). Amb feltres de carboni, i a causa de l'elevada intensitat de corrent durant el procés de polimerització, no ha estat possible aplicar un potencial constant major de 0.7-0.8 V durant el procés. Els polímers generats es mostren a la **Figura VI-13**.

Les VC dels elèctrodes modificats obtinguts en solució neta d'electròlit són totalment equivalents a les obtingudes sobre elèctrodes de disc de grafit, observant-se les ones dels dos catalitzadors de manera clara, a més de la resposta electroquímica del polipirrol no substituït. L'observació d'ones més amples que en el cas d'elèctrodes de disc és deguda a la mateixa geometria de l'elèctrode de treball. En aquests casos, la quantificació és més problemàtica que sobre disc en tenir molta més quantitat de copolímer sobre l'elèctrode, i s'ha de considerar una aproximació.

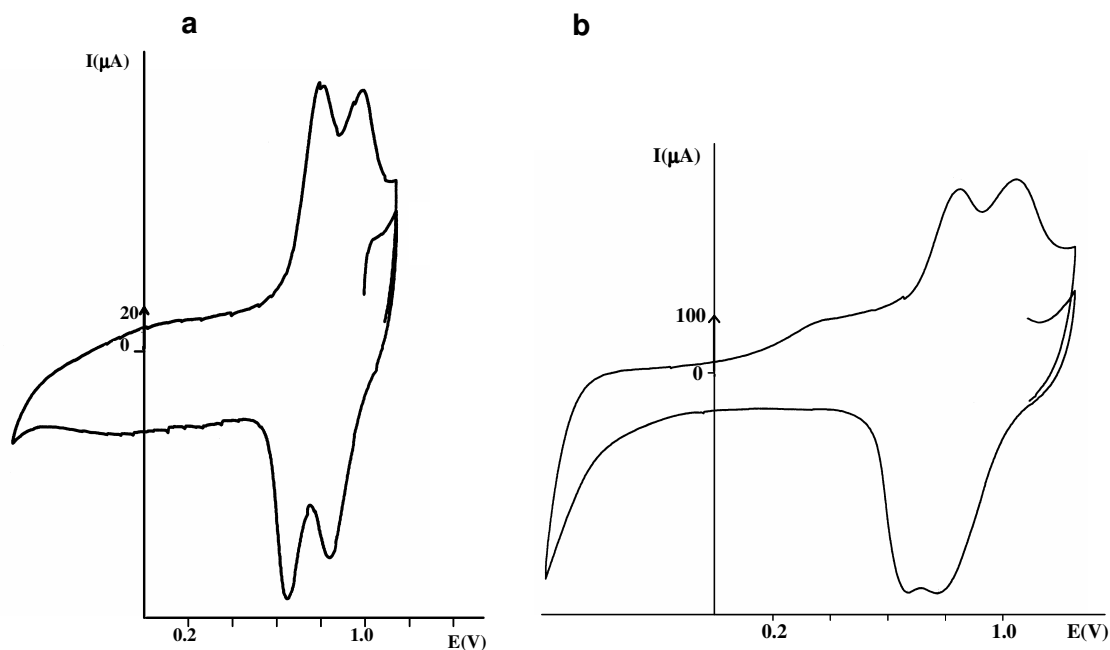


Figura VI-13. VC en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAP de dos elèctrodes modificats **C-/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** generats sobre (a) un elèctrode de treball de placa de platí, aplicant una càrrega de 25 mC, a potencial de 0.7-0.8 V, sobre una solució 0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.25 mM de pirrol ($\Gamma_{\text{Pd}} = 4,104 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{\text{Ru}} = 7,663 \cdot 10^{-9}$ mol/cm², $\Gamma_{\text{Ppy}} = 3,426 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²); (b) un elèctrode de treball de feltre de grafit, aplicant una càrrega de 50 mC, a potencial de 0.7-0.8 V, sobre una solució 0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.25 mM de pirrol (5,041 · 10⁻⁸ mols Pd; 9,359 · 10⁻⁸ mols Ru; 2,978 · 10⁻⁷ mols Ppy). VC enregistrades a 10 i 5 mV/s, respectivament.

Els materials multifuncionals obtinguts sobre feltre de carboni per electropolimerització conjunta del complex de Pd(0), **5cce**, i del complex de ruteni, **5(PF₆)₂**, amb el pirrol, són els que es provaran, més endavant en aquest capítol, com a catalitzadors pel sistema de catàlisi tàndem.

VI.3.2.6. Formació de bicapes

Una altra opció per generar materials polimèrics per electropolimerització del grup pirrol, contenint més d'un monòmer en l'estructura consisteix en la deposició seqüencial de capes d'homopolímers de diferent composició sobre un elèctrode.

Per electrodeposició a potencial controlat de 1.0 V ha estat possible generar, sobre un elèctrode de treball de disc de grafit, una bicapa polimèrica contenint els dos catalitzadors. El mètode ha consistit en dipositar, en primer lloc, una capa homopolimèrica d'un dels catalitzadors, i a continuació una segona capa de l'altre monòmer. Com que el complex de pal·ladi **5cce** no electropolimeritza eficientment sol, sinó que cal copolimeritzar-lo amb el pirrol (veure capítol IV), les dues solucions de polimerització emprades han estat: 1) 1 mM de **5cce** / 5 mM de pirrol i 2) 1 mM de **5(PF₆)₂**.

La **Figura VI-14** mostra els dos passos que s'han seguit per preparar la bicapa [**C/poli-(5cce/pyr), poli-5(PF₆)₂**], és a dir, l'elèctrode modificat en solució neta després d'immobilitzar la capa del catalitzador de Pd(0) (**Figura VI-14a**), i seguidament el resultat d'acumular una capa del complex de ruteni sobre l'anterior (**Figura VI-14b**).

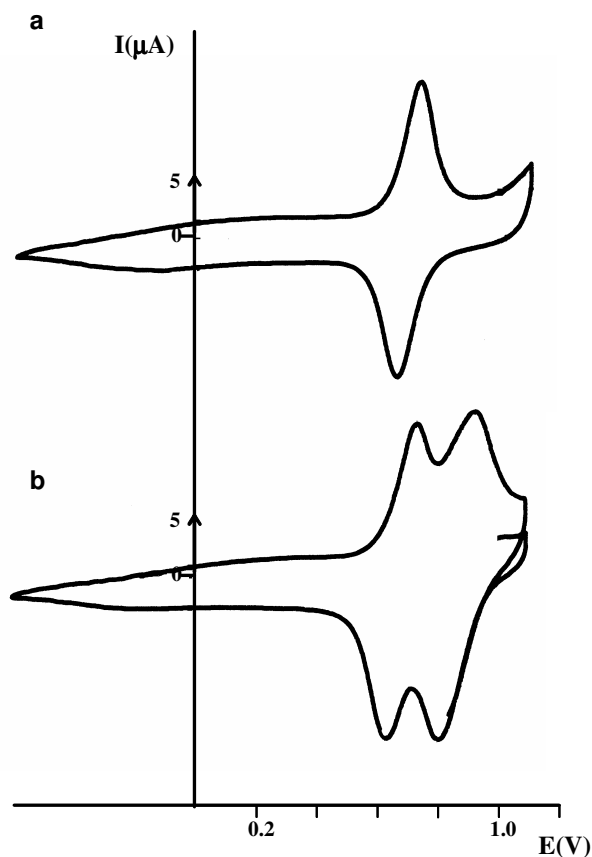


Figura VI-14. VC en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP dels dos passos seguits per preparar la bicapa [**C/poli-(5cce/pyr), poli-5(PF₆)₂**]. (a) **C/poli-(5cce/pyr)** obtingut aplicant 1 mC de càrrega, a potencial de 1.0 V, sobre una solució 1 mM de **5cce** / 5 mM de pirrol. (b) [**C/poli-(5cce/pyr), poli-5(PF₆)₂**] obtingut sobre la capa de pal·ladi anteriorment dipositada, aplicant una càrrega de 1 mC, a potencial de 1.0 V, sobre una solució 1 mM de **5(PF₆)₂**. VC enregistrades a 20 mV/s.

Mitjançant aquest mètode es pot controlar la composició de cada catalitzador en el material limitant la quantitat de càrrega que s'aplica a cada solució. També és possible acumular més de dues capes sobre la superfície de l'elèctrode.

Tot i que aquesta estratègia també permet preparar copolímers, presenta diversos inconvenients respecte a quan es preparen materials polimèrics multifuncionals a partir d'una solució que conté els diferents monòmers: 1) el film obtingut és menys homogeni; 2) cal realitzar diversos passos per obtenir el material multifuncional; 3) pensant en l'aplicació en catàlisi que han de tenir aquests materials, no permet el mateix contacte dels dos catalitzadors

amb la solució de substrat, sinó que el catalitzador immobilitzat en la darrera capa estarà sempre més disponible.

VI.3.2.7. Discussió del comportament electroquímic dels elèctrodes modificats obtinguts

Les voltamperometries cícliques dels elèctrodes modificats copolimèrics obtinguts mostren només l'ona Ru(IV/III) corresponent al centre metàl·lic de ruteni. En la zona de potencial en què, segons els homopolímers **C/poli-5(PF₆)₂**, s'esperaria observar l'ona Ru(III/II), aquesta no apareix. Aquest comportament, tal com s'ha comentat en la introducció d'aquest capítol, és típic d'aquocomplexos en dissolvents orgànics.⁸ L'alliberament de protons durant la formació del polímer polipirròlic sembla que n'és el responsable. Per observar creixement de les dues ones (Ru(IV/III) i Ru(III/II)) durant la formació del copolímer pel mètode de ciclació, la literatura descriu la necessitat de ciclar el potencial fins a un límit inferior suficientment negatiu per aconseguir la reducció dels protons alliberats durant el procés de polimerització. Amb elèctrodes de treball de carboni aquest potencial és de -0.9 V (vs SCE), mentre que amb elèctrodes de platí no és tan negatiu.

En el cas de generar els elèctrodes modificats pel mètode de coulombimetria a potencial controlat, els protons generats durant el procés no es poden eliminar del medi per reducció i, per tant, en transferir el polímer a solució neta és normal observar exclusivament l'ona Ru(IV/III). Tanmateix, amb aquests elèctrodes, si se cicla el potencial en solució neta fins al límit necessari per reduir els protons generats en la coulombimetria, s'haurien de poder observar també les dues ones associades al ruteni en la VC de l'elèctrode modificat.

Basant-nos en aquests precedents, es pot concloure que l'observació només de la segona oxidació del ruteni (Ru(IV/III)) en els elèctrodes modificats preparats en aquest capítol es deu als protons alliberats durant el procés de polimerització. Per intentar observar l'ona Ru(III/II), cal eliminar doncs els protons del medi. S'ha estudiat aquesta possibilitat amb dos elèctrodes modificats copolimèrics obtinguts sobre un elèctrode de disc de platí i sobre un elèctrode de tipus filtre de carboni.

En el cas de l'elèctrode modificat de platí, ja en el mateix procés d'estabilització de l'elèctrode modificat per ciclacions successives en solució neta d'electròlit, entre -0.6 i 1.15 V, s'assoleix un potencial negatiu suficient per reduir els protons presents en el material. L'eliminació dels protons provoca que l'ona a 0.92 V (Ru(IV/III)) vagi disminuint en intensitat amb cada cicle, fins que gairebé desapareix. Paral·lelament, apareix una nova ona entorn de 0.65 V, on s'espera la parella redox Ru(III/II) (**Figura VI-15**).

⁸ De Giovanni, W. F.; Deronzier, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 285.

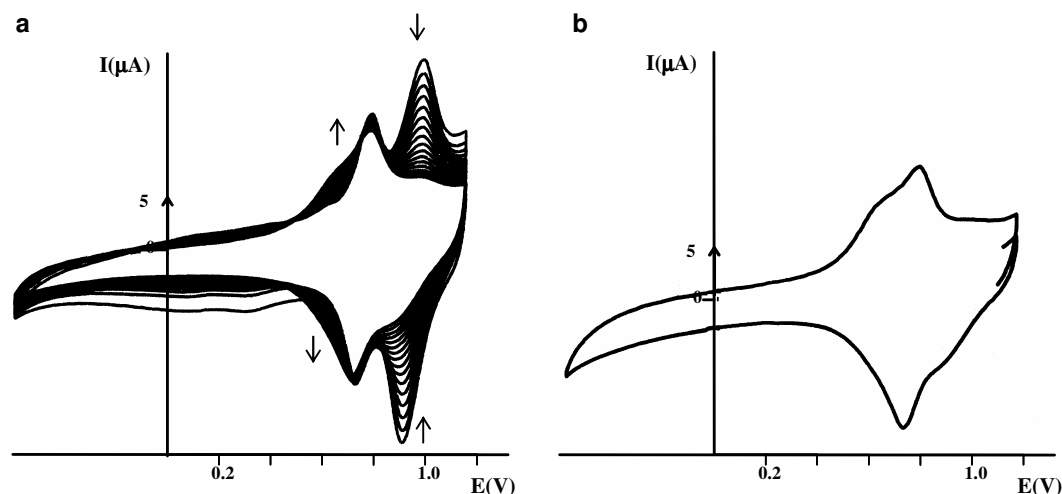


Figura VI-15. Elèctrode modificat **Pt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** generat aplicant 2 mC de càrrega, a potencial de 1.0 V, sobre una solució 0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.25 mM de pirrol en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP. (a) 15 cicles successius d'estabilització per ciclació del potencial entre -0.6 i 1.15 V. (b) Darrer cicle. VC enregistrades a 50 mV/s.

En el cas de l'elèctrode modificat obtingut sobre feltre de carboni, ciclant fins a -0.6 V no s'assoleix el potencial negatiu suficient per eliminar els protons presents en el material. Ara bé, s'ha vist que deixant l'elèctrode en solució de diclorometà diversos dies i enregistrant VC a diferents temps, s'observa un comportament similar a l'anteriorment comentat sobre platí (**Figura VI-16**).

Així doncs, l'eliminació dels protons del material, sigui per ciclació del potencial o deixant l'elèctrode en solució per tal que els protons difonguin des de l'interior del feltre cap a la solució, permet observar l'ona Ru(III/II) en els copolímers preparats.

Finalment, només comentar que es pot observar una lleugera però apreciable davallada del potencial de l'ona Ru(IV/III) (de 0.92 V a 0.89 V) durant el procés d'eliminació dels protons en els dos elèctrodes. Aquest comportament s'explica per la presència del lligand aqua en l'esfera de coordinació del complex de ruteni, que confereix al potencial una dependència complexa amb el pH, de tal manera que el potencial baixa en disminuir l'acidesa de l'entorn del complex.

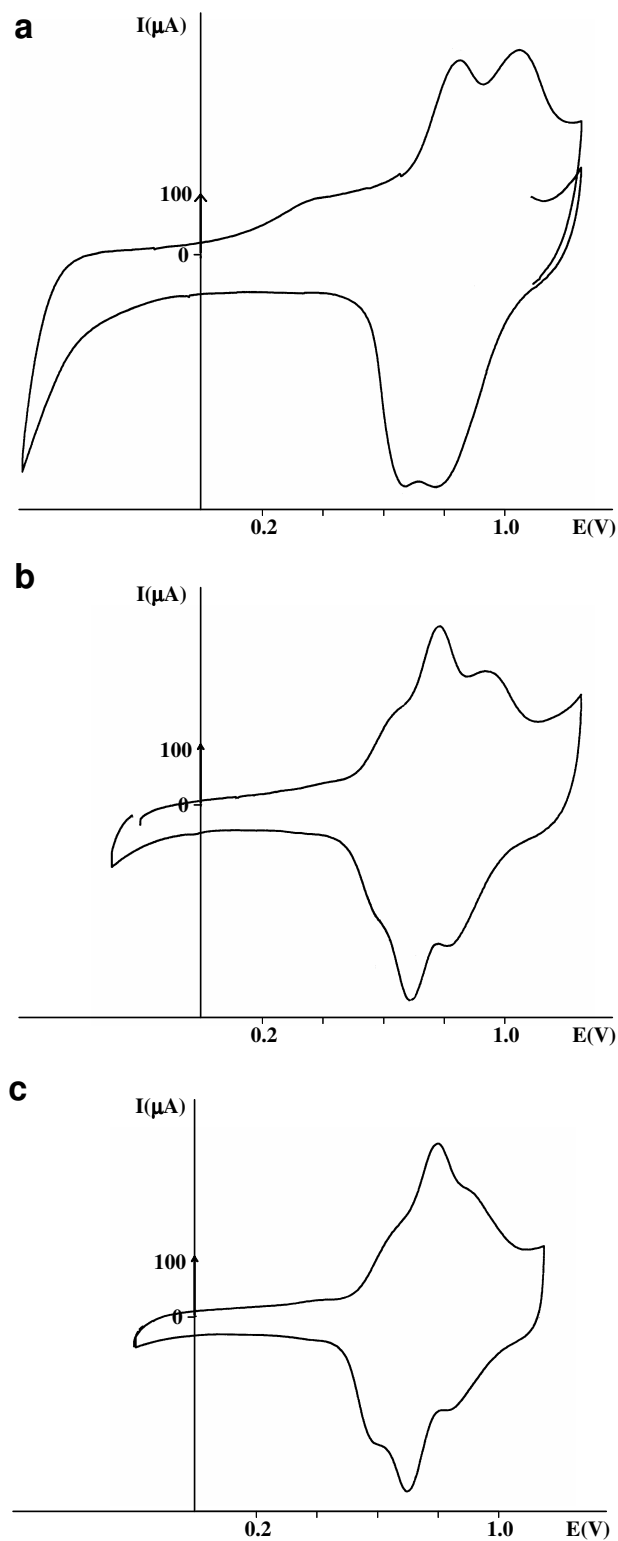
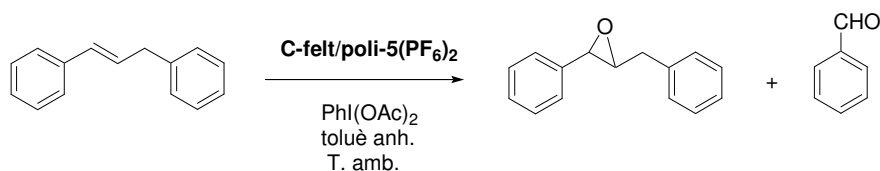


Figura VI-16. Elèctrode modificat **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** generat aplicant 50 mC de càrrega, a potencial de 0.7-0.8 V, sobre una solució 0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.25 mM de pirrol, en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP. (a) VC immediatament després del procés de polimerització; (b) VC després d'un dia en CH₂Cl₂; (c) VC després de tres dies en CH₂Cl₂. VC enregistrades a 5 mV/s.

VI.3.3. Sistema de Catàlisi Tàndem emprant copolímers

La part catalítica d'aquest capítol s'ha realitzat just al final d'aquesta tesi doctoral, i encara s'està en procés d'optimitzar les condicions experimentals idònies per intentar una catàlisi tàndem seqüencial amb el material heterogeni copolimèric **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**. Tot seguit es descriuen els estudis preliminars realitzats amb aquest sistema.

El principal inconvenient a l'hora de dissenyar el sistema catalític tàndem és la incompatibilitat dels dissolvents, ja que el toluè és el dissolvent de la reacció de Suzuki i el diclorometà és el de la reacció d'epoxidació d'olefines. En primer lloc, s'ha intentat trobar un dissolvent que pugui actuar com a dissolvent comú. En la literatura es descriuen catàlisis d'epoxidació d'olefines, emprant PhIO com a cooxidant, en medi toluè (dissolvent de la reacció de Suzuki)⁹ o en benzè, amb altres cooxidants.¹⁰ Tanmateix, en provar de dur a terme la reacció d'epoxidació emprant toluè anhidre, sense canviar cap més paràmetre de la reacció respecte al que s'ha establert en el capítol V (**Esquema VI-4**), no s'ha observat gens de conversió del substrat olefínic. El cooxidant (PhI(OAc)₂) és soluble en diclorometà, però en toluè és totalment insoluble i queda en suspensió en el medi. Com que la seva quantitat en el medi és important (2 equivalents respecte al substrat) pot obstruir els porus del feltre on es troba confinat el catalitzador durant la reacció, impedit que el catalitzador i el substrat entrin en contacte de manera eficient. En el capítol IV s'ha observat un efecte similar amb els polímers de pal·ladi, en què la base (carbonat) es troba en suspensió durant la reacció de Suzuki. La literatura també descriu l'efecte contraproduent dels sòlids en suspensió quan s'utilitzen catalitzadors heterogenis.¹¹



Esquema VI-4

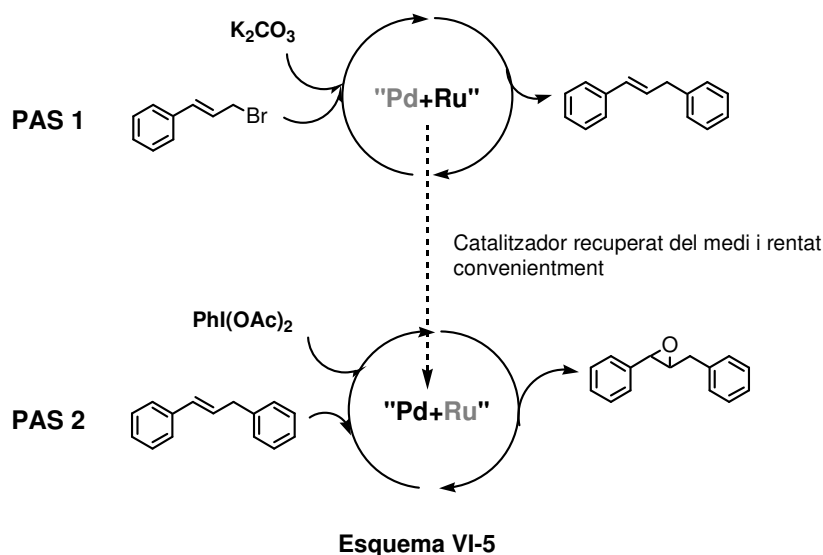
S'estan provant encara diferents mescles de dissolvents (la més lògica és una mescla dels dissolvents de les dues transformacions), tant per a la catàlisi d'epoxidació com per a la reacció inicial de Suzuki.

En no haver pogut trobar de manera senzilla i ràpida un dissolvent compatible, i ja que es disposava del material heterogeni **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**, es va voler provar si almenys es podien dur a terme les dues transformacions de manera consecutiva, encara que no en el mateix baló de reacció. L'**Esquema VI-5** mostra, de manera esquemàtica, l'experiment realitzat.

⁹ Gross, Z.; Iri, S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5514.

¹⁰ Yu, X.-Q.; Huang, J.-S.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5337.

¹¹ Tachikawa, H.; Suchida, T. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 277.



L'elèctrode modificat utilitzat com a catalitzador heterogeni, la preparació del qual es detalla en la secció experimental, és un copolímer generat sobre feltre de carboni: **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** (representat com a Pd+Ru en l'**Esquema VI-5**). La quantitat de cada centre actiu en la seva superfície, calculada a partir de la integració de les ones corresponents en la VC, és de 5.041×10^{-8} mols de complex de Pd i 9.359×10^{-8} mols de complex de Ru. També conté pirrol com a tercer component, però aquest és inert pel que fa a propietats catalítiques.

La **Taula VI-2** recull els resultats obtinguts.

Per tal de dur a terme la catàlisi seqüencial, el material multifuncional s'ha introduït en un primer pas en la reacció de Suzuki, en les condicions descrites en la secció experimental del capítol IV. El sistema "**C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**, 16.8 nmols / **21**, 15 mM / **17**, 22.5 mM / K₂CO₃, 22.5 mM / 10 mL de toluè", ha estat capaç de generar, en 24 hores, 15 mM de *trans*-1,3-difenilpropè, **22a**, i només traces del seu producte isomèric 1,1-difenilpropè, **22b**. Aquests valors impliquen una conversió del 100 % amb un TON (*turnover number*) de 2976 cicles (entrada 1, **Taula VI-2**).¹² Una vegada finalitzada la catàlisi, s'ha retirat el feltre del baló i s'ha rentat amb toluè sota agitació vigorosa, amb ajuda d'ultrasons. A continuació, s'ha procedit a condicionar l'elèctrode modificat des de medi toluè (dissolvent de la Suzuki) fins a diclorometà (dissolvent de la reacció d'epoxidació), deixant el material en diclorometà durant tot un dia abans d'utilitzar-lo en la segona catàlisi.

El catalitzador rentat s'ha introduït, en un segon pas, en el medi de la reacció d'epoxidació, en les condicions descrites en la secció experimental del capítol V. El sistema "**C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)** / 33.6 mM *trans*-1,3-difenilpropè / 68 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 5 mL diclorometà anhidre", a temperatura ambient i tapat de la llum, ha proporcionat una concentració 7.51 mM de l'epòxid corresponent, **23**, després de 24 hores de reacció. Aquest valor representa un 23 % de rendiment. Tanmateix, s'obté també un 23 % de

¹² Cal considerar, tal com ja s'ha comentat en el Capítol IV, que el blanc en aquestes condicions converteix un 30 % del substrat en 24 hores.

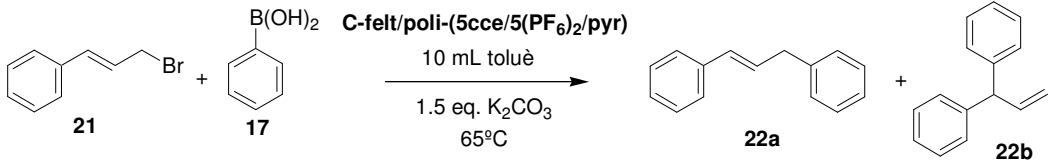
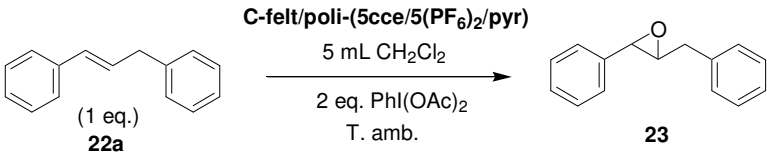
benzaldehyd com a subproducte, que és el resultat del trencament oxidatiu del doble enllaç. Aquests valors suposen un nombre de cicles catalítics realitzat pel sistema de 805 (entrada 2, **Taula VI-2**).

En la reacció de Suzuki, la base (K_2CO_3) es troba en suspensió en el medi, i quan es recupera l'elèctrode modificat amb la finalitat de reutilitzar-lo en la reacció d'epoxidació següent és impossible saber si s'ha eliminat tota la base present en els porus del feltre. Per no cometre errors a causa d'aquest motiu, el blanc de la reacció d'epoxidació s'ha realitzat emprant un feltre net de catalitzadors, després d'haver-lo introduït en la reacció de Suzuki i d'haver-lo sotmès al mateix tractament de recuperació que el catalitzador multifuncional. En aquestes condicions s'ha observat per al blanc un rendiment d'epòxid del 8 % i de PhCHO de l'11 % en 24 hores, per tant inferiors als obtinguts en la catàlisi (entrada 3, **Taula VI-2**).

Si s'analitzen els resultats obtinguts, s'observa que el material multifuncional **C-felt/poli-5cce/5(PF₆)₂/pyr** mostra unes propietats catalítiques totalment anàlogues a les mostrades pel sistema **C-felt/poli-5cce** en el capítol IV. Pel que fa a la reacció d'epoxidació d'olefines, si es compara l'activitat mostrada pel sistema multifuncional amb la de **C-felt/poli-5(PF₆)₂** (veure capítol V, Taula V-2, entrada 5), es pot concloure que el primer s'ha mostrat molt més actiu, convertint un 46 % del substrat, respecte el 25 % convertit per l'homopolímer **C-felt/poli-5(PF₆)₂**. Tanmateix, el blanc de la reacció també ha convertit més substrat en el cas del material multifuncional (19 % de conversió respecte al 10 % de **C-felt/poli-5(PF₆)₂** (veure capítol V, Taula V-2, entrada 6)). Així doncs, tant el blanc de la reacció d'epoxidació com la catàlisi han doblat les seves conversions. Aquest efecte es pot explicar per una possible acceleració de la reacció deguda a la base residual present en el feltre. Segons els resultats obtinguts, i considerant el que s'ha comentat en l'apartat *VI.3.1.4* d'aquest capítol, el fet de poder obtenir més fàcilment l'espècie oxidada ($Ru^{IV}=O$) a pH més elevat té influència en la cinètica de la reacció d'epoxidació.

Pel que fa a la selectivitat per l'epòxid, s'observa el mateix comportament que en el cas de la catàlisi amb homopolímers, és a dir, una relació 1 a 1 d'epòxid i de PhCHO com a productes finals de la catàlisi. En el capítol V s'ha donat com a explicació de la disminució de la selectivitat per l'epòxid del sistema heterogeni respecte a l'homogeni el fet de no haver realitzat un pretractament per assegurar l'eliminació de restes d'aigua que hi pugui haver en l'elèctrode. En aquest cas, com que treballem amb el mateix tipus de materials heterogenis, el raonament és el mateix. S'ha vist en el cas dels protons durant el procés de preparació dels elèctrodes modificats d'aquest capítol (*apartat VI.3.2.5*) que la difusió des de l'interior del feltre és molt lenta, cosa que encara fa més evident la dificultat per eliminar possibles restes d'aigua presents en els porus del material i la necessitat d'un pretractament del material en aquest sentit.

Taula VI-2. Resultats obtinguts per la catàlisi seqüencial assajada amb el material heterogeni **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**.¹³

Pas 1. Reacció de Suzuki							
							
Entrada	Subs, mM	Cat, % ^a (nmol)	Subs/ Cat	Temps, h	Prod, mM	Conv, %	TON
1	21 (15.0)	3.360x10 ⁻² (50.41)	2976	24	22a (15)	100	2976
Pas 2. Reacció d'epoxidació d'olefines							
							
Entrada	Subs, mM	Cat, % ^a (nmol)	Subs/ Cat	Temps, h	23 (mM) (%)	PhCHO (mM) (%)	TON
2	22a (33.6) ^b	5.742x10 ⁻² (93.59)	1742	24	7.51 (23)	7.55 (23)	805
3	22a (33.6) ^b	0	-	24	2.51 (8)	3.59 (11)	-

^a Cat representa **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**. % és el percentatge molar de complex de Pd en el copolímer en relació al substrat. Entre parèntesis s'indica la quantitat total de complex de Pd en el copolímer en nanomols.

^b El substrat conté un 3 % de l'isòmer minoritari (1,1-difenilpropè) (veure la preparació en la secció experimental del capítol III), que no es veu afectat per l'oxidació, quedant intacte al final de la catàlisi.

VI.4. Conclusions

❖ S'ha dissenyat un mètode general per preparar elèctrodes modificats contenint els dos tipus de complexos alhora: **5(PF₆)₂** i **5cce/5cch**. Aquest mètode permet controlar la quantitat de cada monòmer en el si del material. S'ha observat que, de nou, l'addició de pirrol com a tercer

¹³ La numeració dels substrats i productes de la catàlisi de Suzuki s'ha fet concordar amb la dels capítols II i IV.

component en la solució de polimerització permet generar films polipirròlics amb millors característiques que en absència d'aquest.

- ❖ S'han aconseguit realitzar amb èxit dues transformacions consecutives d'un substrat orgànic amb el sistema catalític heterogeni mixt **C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr)**. Els resultats presentats són molt preliminars, ja que són els primers obtinguts intentant utilitzar aquest sistema amb finalitats catalítiques.
- ❖ Està previst continuar estudiant el sistema amb la intenció de trobar unes condicions de reacció totalment compatibles amb els dos processos que permetin efectuar totes dues transformacions en un mateix baló de reacció.

VI.5. Secció experimental

VI.5.1. Instrumentació i mesures

Les mesures electroquímiques s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G o en 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. Les voltamperometries cícliques (VC) ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$) s'han efectuat a temperatura ambient, amb dissolvents cuidadosament anhidritzats i emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE o Ag/10mM Ag⁺ o Ag⁺/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl), en CH₂Cl₂ + 0.1 M *n*Bu₄NClO₄ (TBAP). Com a elèctrodes de treball s'han utilitzat discos de grafit ($\Phi = 3$ mm, $S = 0.0707$ cm²) o de platí ($\Phi = 5$ mm, $S = 0.1963$ cm²) polits sistemàticament amb pasta de diamant d'1 μm, plaques de platí (1 cm x 1 cm, $S = 2$ cm²) i feltres de carboni (1 cm x 0.5 cm x 0.5 cm ó 1 cm x 1 cm x 0.5 cm). Com a elèctrode auxiliar s'ha emprat un fil de platí. Les mostres s'han dissolt en clorur de metilè contenint la quantitat necessària d'electròlit suport (*n*Bu₄NClO₄ (TBAP)) per assegurar una força iònica de 0.1 M, de manera que la concentració d'analit fos aproximadament 1 mM. El recobriment aparent de la superfície de l'elèctrode de treball s'ha determinat per integració de les ones en la VC per les parelles redox apropiades.

El seguiment de les catàlisis de Suzuki i d'oxidació s'ha realitzat per GC, amb un aparell Shimadzu GC-17A equipat amb una columna capil·lar d'alta resolució amb fase estacionària del tipus TRB-5 i heli com a gas portador. L'anàlisi dels productes s'ha realitzat per GC amb mostres autèntiques calibrades utilitzant bifenil com a patró intern, i per GC-MS.

VI.5.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i han estat utilitzats directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q.

VI.5.3. Preparacions

El substrat olefínic *trans*-1,3-difenilpropè, **22a**, així com el seu òxid, **23**, s'han preparat d'acord amb el procediment descrit en el capítol III.

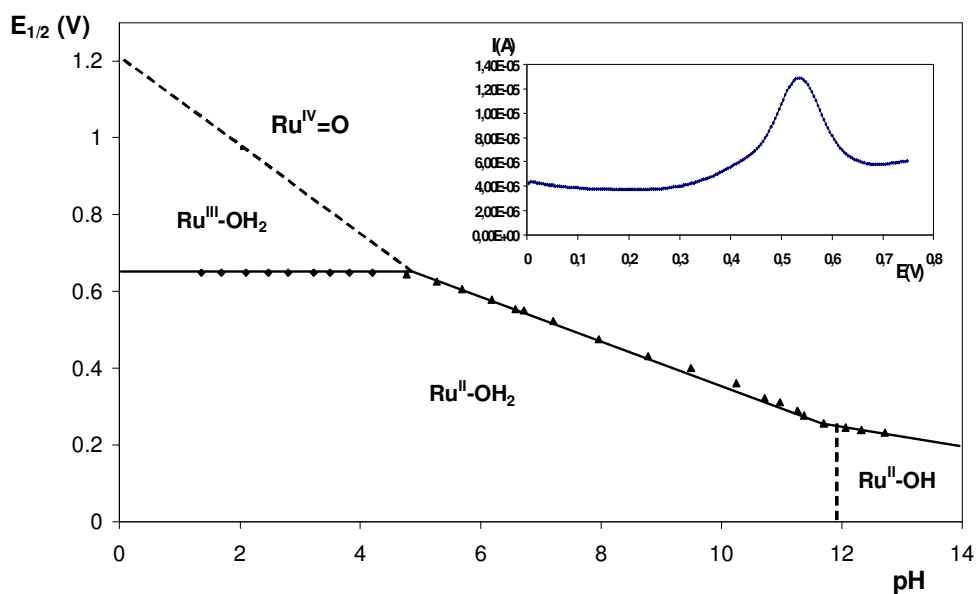
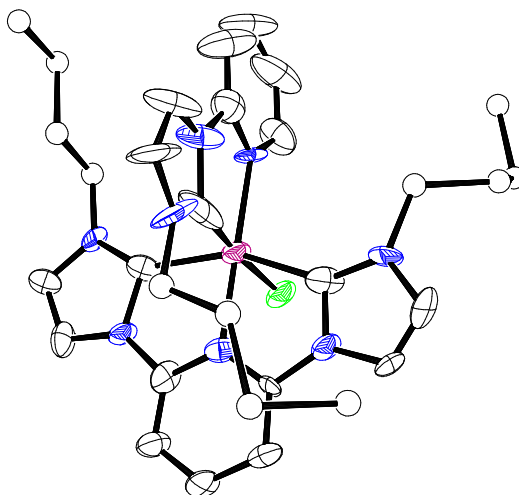
VI.5.3.1. Preparació dels elèctrodes modificats

C-felt/poli-(5cce/5(PF₆)₂/pyr): electropolimerització a potencial aplicat de 1.0 V (vs Ag⁺/Ag (EtOH abs. saturat amb LiCl)) passant 100 mC de càrrega dins una solució (0.2 mM de **5cce** / 1 mM de **5(PF₆)₂** / 0.25 mM de pirrol) en CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAP, utilitzant elèctrodes de tipus feltre de grafit (1.0 x 1.0 x 0.5 cm) com a elèctrodes de treball. Després del procés de polimerització l'elèctrode es transfereix a solució neta d'electròlit i es realitzen cinc cicles més del potencial. Finalment, l'elèctrode es condiciona en el dissolvent de la primera catàlisi (Suzuki: dissolvent toluè) durant tota una nit abans d'utilitzar-lo com a catalitzador heterogeni.

VI.5.4. Procediments catalítics

La catàlisi de Suzuki i la reacció d'epoxidació d'olefines s'han realitzat segons els procediments experimentals descrits en la secció experimental dels capítols IV i V, respectivament.

CAPÍTOL VII



Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Br i Ru-OH₂ Triscarbènics. Isomerització Fotoquímica

TAULA DE CONTINGUTS

VII.1. Introducció	285
VII.2. Objectius	288
VII.3. Resultats i discussió	289
VII.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid	289
VII.3.2. Propietats espectroscòpiques	299
VII.3.2.1. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	299
VII.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis.....	301
VII.3.3. Química redox	308
VII.3.3.1. Estudi electroquímic del bromocomplex [RuBr(CNC)(nBu-CN)](PF ₆), 3a (PF ₆) .	308
VII.3.3.2. Estudi electroquímic de [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)](BF ₄) ₂ , 4a (BF ₄) ₂ : diagrama de Pourbaix	309
VII.3.4. Comparació de 4a ²⁺ amb altres aquocomplexos relacionats.....	316
VII.3.5. Reacció fotoquímica d'isomerització.....	319
VII.3.5.1. Espectroscòpia UV-Vis.....	319
VII.3.5.2. Espectroscòpia ¹ H-RMN.....	320
VII.3.5.3. Voltamperometria cíclica	324
VII.3.5.4. Propietats redox i espectroscòpiques de l'aquocomplex 4b (BF ₄) ₂	325
VII.3.5.5. Mecanisme de la reacció fotoquímica.	332
VII.3.6. Reacció tèrmica.....	334
VII.3.7. Activitat catalítica.....	336
VII.3.7.1. Oxidació catalítica de l'alcohol benzílic.....	337
VII.3.7.2. Comparació de l'activitat electrocatalítica amb altres complexos relacionats ...	338
VII.3.7.3. Oxidació d'olefines	340
VII.3.7.4. Evidències mecanístiques: epoxidació de cis-olefines	346
VII.4. Conclusions	349
VII.5. Perspectives de futur	350
VII.6. Secció experimental	351
VII.6.1. Instrumentació i mesures	351
VII.6.2. Materials	352
VII.6.3. Preparacions	352
VII.6.3.1. [RuBr(CNC)(nBu-CN)](PF ₆), 3a (PF ₆)	352
VII.6.3.2. Isòmer A : [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)](BF ₄) ₂ , 4a (BF ₄) ₂	353
VII.6.3.3. Isòmer B : [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)](BF ₄) ₂ , 4b (BF ₄) ₂	354
VII.6.3.4. cis-β-metilestirè.....	354
VII.6.4. Activitat catalítica homogènia.....	355
VII.6.5. Cristal·lització dels complexos	355

Síntesi, Estructura, Propietats Redox i Reactivitat de Nous Complexos Ru-Br i Ru-OH₂ Triscarbènics. Isomerització Fotoquímica

VII.1. Introducció

L'epoxidació d'olefines és un mètode d'oxidació d'enorme importància en síntesi orgànica. Quan s'empren complexos basats en metalls de transició com a catalitzadors per a aquesta transformació, s'obté l'epòxid amb diferent grau de selectivitat, a més d'altres subproductes, generalment com a resultat d'una sobreoxidació. A inicis de la darrera dècada, avenços importants en l'estudi de l'epoxidació d'olefines catalitzada per complexos metall-oxo en elevat estat d'oxidació¹ o oxometal·loporfirines² han portat a postular diferents mecanismes per a aquesta transformació.

En base sobretot a l'anàlisi dels productes formats, s'han formulat diverses propostes per al primer pas del mecanisme, consistent en la interacció entre l'olefina i el catalitzador. Totes elles han sorgit, en part, per la voluntat d'explicar l'aparició d'altres productes a més de l'epòxid en aquesta transformació. Concretament, ens centrarem en les propostes realitzades per Meyer i col·l. l'any 1995³ i per Che i col·l. tres anys més tard.⁴ En ambdós casos s'estudia la reacció estequiomètrica entre espècies Ru^{IV}=O (obtingudes per oxidació dels corresponents aquocomplexos) i alquens en medi acetonitril. En ser aquest un dissolvent coordinant, el complex final que s'aïlla és el resultat de la solvòlisi del lligand aqua (Ru^{II}-CH₃CN).

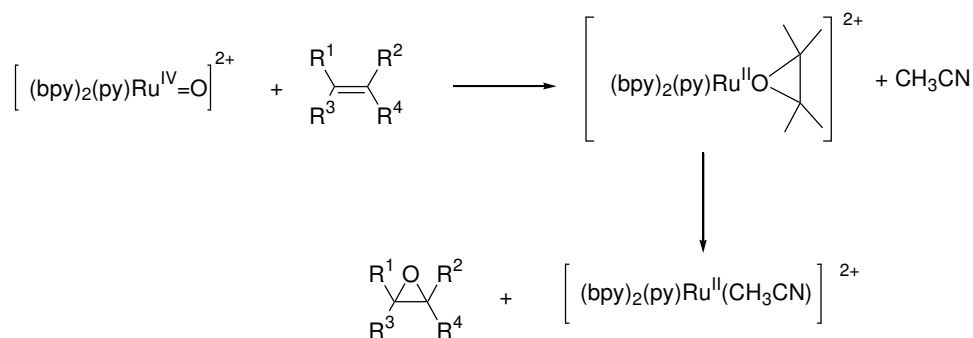
Dels estudis cinètics realitzats per Meyer es conclou que l'epoxidació d'olefines catalitzada per espècies Ru^{IV}=O és de primer ordre respecte a cada reactiu per donar l'espècie Ru^{II}(epòxid)²⁺, sense evidència de la presència d'intermedis (**Esquema VII-1**). Així doncs, es postula un mecanisme concertat consistent en la inserció d'un oxirà per formar l'epòxid directament. Posteriorment, l'epòxid és alliberat per formació del complex acetonitril.

¹ (a) Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431. (b) Jorgensen, K. A.; Schiott, B. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483. (c) Khenkin, A. M.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8178.

² (a) Ostovic, D.; Bruice, T. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314. (b) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411. (c) Kim, T.; Gholam, A. M.; Liu, J.; Bauld, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7653. (d) Arasasingham, R. D.; He, G. X.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985.

³ Stultz, L. K.; Binstead, R. A.; Reynolds, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2520.

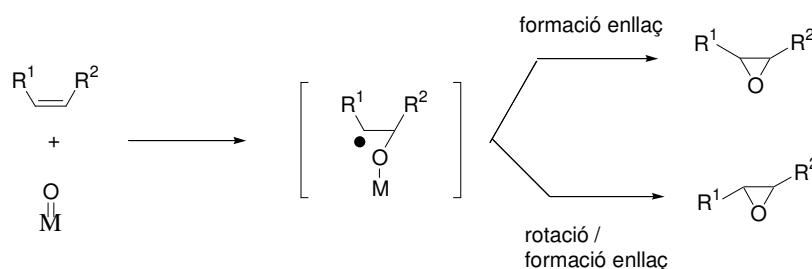
⁴ Fung, W. H.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7715.



Esquema VII-1

Cal considerar, però, que també es proposa que el mecanisme té lloc mitjançant un camí de reacció no concertat en què es formen de manera seqüencial els dos enllaços C-O de l'epòxid, via un intermediari radicalari. D'aquesta manera, l'enllaç C=C de l'olefina pren caràcter sp^3 , permetent la lliure rotació de l'enllaç.⁵

La utilització de *cis*-alquens per demostrar el caràcter concertat de la reacció d'epoxidació amb espècies metall-oxo està ben documentada.⁶ L'epòxid *trans* és termodinàmicament més afavorit. Per tant, si durant la formació de l'epòxid el mecanisme és no concertat i permet la lliure rotació de l'enllaç C-C, s'observarà una pèrdua d'estereoquímica en l'epòxid format (**Esquema VII-2**).



Esquema VII-2

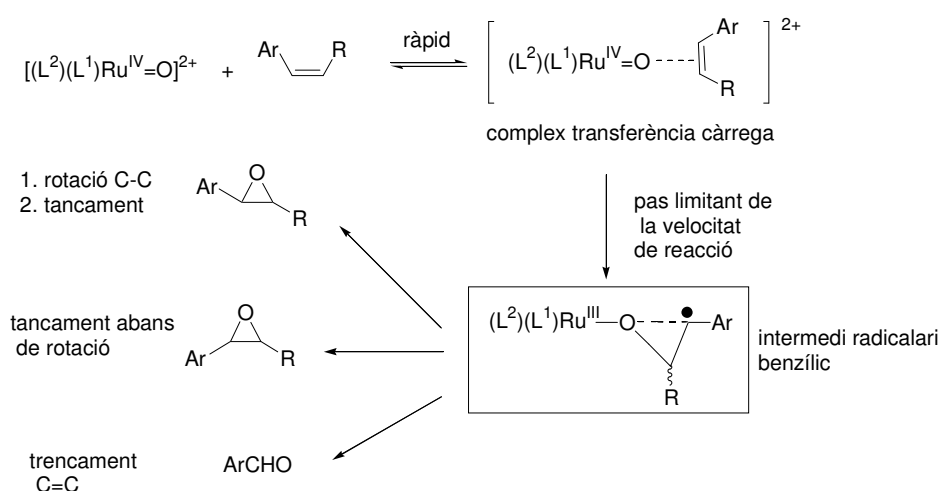
Per explicar la seva proposta de mecanisme concertat, Meyer puntualitza que des d'un punt de vista cinètic, el mecanisme representat a l'**Esquema VII-2** es pot considerar concertat si la formació del segon enllaç C-O és més ràpida que la rotació de l'enllaç C-C, que dona lloc a la pèrdua d'estereoquímica en olefines *cis*. Els seus resultats mostren només una pèrdua molt petita d'estereoquímica en l'epoxidació del *cis*-estilbè. Els autors creuen que es deu més a la

⁵ (a) Zhang, W.; Lee, N. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 425. (b) Palucki, M.; Finney, N. S.; Pospisil, P. J.; Güler, M. L.; Ishida, T.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948. (c) Finney, N. S.; Pospisil, P. J.; Chang, S.; Palucki, M.; Konsler, R. G.; Hansen, K. B.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1720. (d) Lee, N.H.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6533.

⁶ (a) Castellino, A. J.; Bruice, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 158. (b) Castellino, A. J.; Bruice, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7512. (c) Groves, J. T.; Stern, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3812. (d) Groves, J. T.; Stern, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628.

isomerització de l'olefina inicial durant el curs de la reacció que a la rotació de l'enllaç C-C durant la formació de l'intermedi.

Per altra banda, Che i col·l. descriuen per a alguns aromàtics, en base a la pèrdua d'estereoquímica que observen per a *cis*-olefines, que l'oxidació amb oxocomplexos de ruteni(IV) no té lloc mitjançant un mecanisme concertat, sinó que es genera un intermedi radicalari benzílic de Ru^{III} en el pas determinant de la velocitat de la reacció, possiblement precedit per la formació ràpida i reversible d'un complex de transferència de càrrega (**Esquema VII-3**). L'intermedi radicalari pateix llavors el tancament de l'anell per generar l'epòxid. L'epòxid isomeritzat en el cas de *cis*-olefines es formaria via rotació de l'enllaç C-C en l'intermedi radicalari, seguida de ciclació. El mecanisme proposat també explica la formació de benzaldehid (producte de trencament del doble enllaç) per reacció del radical amb dioxigen dissolt.^{2d}



Esquema VII-3

Segons la bibliografia, els substrats més útils per estudiar aspectes mecanístics de la reacció d'epoxidació d'olefines són el *trans* i el *cis*- β -metilestilè, ja que s'ha vist que el *trans* i el *cis*-estilbè constitueixen una excepció en estudiar la seva oxidació amb complexos M=O. Concretament, la reacció exhibeix una cinètica complicada. A partir dels espectres UV-Vis s'han pogut reconèixer com a mínim dos processos diferents per tant, sembla que opera un mecanisme més complex.⁴ A més, en el cas del *cis*-estilbè, l'intermedi és molt propens a donar isomerització *cis-trans*, a causa de la important interacció estèrica entre els dos anells benzènics.⁴

De tots aquests estudis es pot concloure que, per tal d'obtenir l'epòxid selectivament en les reaccions d'epoxidació catalitzades per oxocomplexos de ruteni, interessa que el mecanisme sigui concertat, ja que els camins de reacció que impliquen intermedis radicalaris originen més subproductes. Si parlem en termes electrònics, els processos a un electró són els que

involucren espècies radicalàries, conduint a una menor selectivitat cap al producte desitjat que en el cas dels processos bieletrònics.⁷ En cas de disposar d'un aquocomplex en què l'estat d'oxidació III fos inestable a la desproporció, llavors l'únic mecanisme possible per a la reacció d'epoxidació d'olefines seria concertat, i s'esperaria obtenir una selectivitat molt marcada per l'epòxid, a més d'una absència d'isomerització en cas d'estudiar *cis*-olefines.

VII.2. Objectius

En el capítol III s'ha vist que l'oxocomplex $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$, generat per oxidació química a partir de l'aquocomplex corresponent, és capaç de catalitzar la reacció d'epoxidació d'olefines mostrant força selectivitat cap a l'epòxid, però observant-se també la formació de productes de trencament de l'olefina. En aquest sistema, existeix una zona estreta d'estabilitat de l'espècie de Ru^{III} (aproximadament de 50 mV). Així doncs, són possibles els processos monoelectrònics que poden explicar la formació de subproductes no desitjats.

La representació gràfica del valor del paràmetre ΣE_L en funció de la diferència de potencial entre les parelles redox IV/III i III/II ($\Delta E_{1/2}$) per a diferents complexos, ens indica que el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\Delta E_{1/2} = 50$ mV) es troba molt proper a la zona en què es generaria teòricament un complex amb un estat d'oxidació III inestable pel que fa a la desproporció ($2 \text{Ru}(\text{III}) \rightarrow \text{Ru}(\text{II}) + \text{Ru}(\text{IV})$), és a dir, un complex per al qual només serien possibles processos d'oxidació a dos electrons (veure capítol III). Amb la intenció de situar-nos o acostar-nos a aquesta zona d'inestabilitat ($\Delta E_{1/2} = 0$ mV), afavorint els processos oxidatius a dos electrons, i ja que els nous lligands carbènics introduïts són els responsables de l'elevada reducció de $\Delta E_{1/2}$ en l'aquocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, ens vam plantejar obtenir un aquocomplex triscarbènic anàleg per coordinació del lligand monocarbènic nBu-CN en el lloc de la 2,2'-bipiridina (**Figura VII-1**). Pels resultats obtinguts en el capítol III, la introducció de més caràcter carbènic al complex CNC-bpy ha de contribuir a disminuir encara més el valor de $\Delta E_{1/2}$, augmentant a la vegada la selectivitat en les catàlisis d'oxidació.

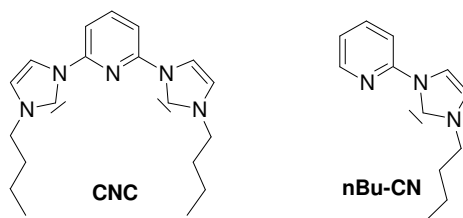


Figura VII-1

Un cop obtingut el complex caldrà caracteritzar-lo completament per veure si s'ha aconseguit l'efecte electrònic desitjat per introducció d'un tercer carbè i, finalment, comparar la seva

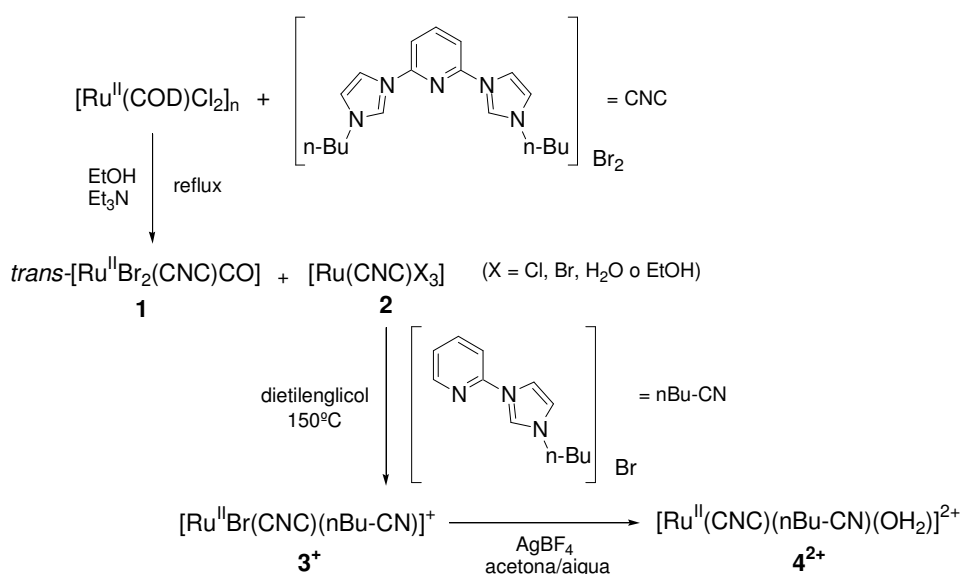
⁷ (a) Keene, F. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 121. (b) Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 221C.

activitat catalítica oxidativa amb el complex biscarbènic anàleg i amb el complex de referència $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$.

VII.3. Resultats i discussió

VII.3.1. Síntesi i estructura en estat sòlid

L'estratègia sintètica seguida per a la preparació de l'aquocomplex biscarbènic pirròlic objectiu $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})(\text{OH}_2)]^{2+}$, $\mathbf{4}^{2+}$, es resumeix en l'**Esquema VII-4**.



Esquema VII-4

La síntesi s'inicia fent reaccionar el sòlid polimèric de partida $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ amb el dibromur de 2,6-bis(butylimidazol-2-ildè)piridina en etanol absolut a reflux en presència de trietilamina. Com a producte d'aquesta reacció, es troba descrit a la literatura que s'obté el complex $\mathbf{1}$ amb un rendiment baix del 25 %.⁸ Tanmateix, també s'ha observat la formació d'un altre producte de reacció de color taronja-vermell, en alguns casos majoritari. La proporció d'un i altre en el sòlid aïllat no és controlable, però pensem que podria dependre de la quantitat d'aigua present en el medi (procedent del caràcter higroscòpic de la sal d'imidazoli precursora del biscarbè). Si bé l'estructura d'aquest segon producte, $\mathbf{2}$, no s'ha determinat de manera exacta, conté el lligand biscarbènic CNC coordinat en forma pinça, no presenta la banda característica del *stretching* CO en l'espectre d'infraroig, presenta una ona a la VC a $E_{1/2} = 0.484 \text{ V}$ ($E_{p,a} = 0.596 \text{ V}$, $E_{p,c} = 0.373 \text{ V}$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.223 \text{ V}$) en diclorometà i *versus* un elèctrode de referència SSCE

⁸ Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1110.

(Figura VII-2), i és lleugerament més soluble que **1** en els dissolvents convencionals (diclorometà, acetonitril i acetona). Per altra banda, el seu factor de retenció (R_f) per tècniques cromatogràfiques semblant al de **1** fa pensar que es pot tractar d'un complex neutre. Ambdós complexos es poden separar mitjançant una cromatografia en columna de gel de sílice emprant una mescla d'elució $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$, 9 a 1.

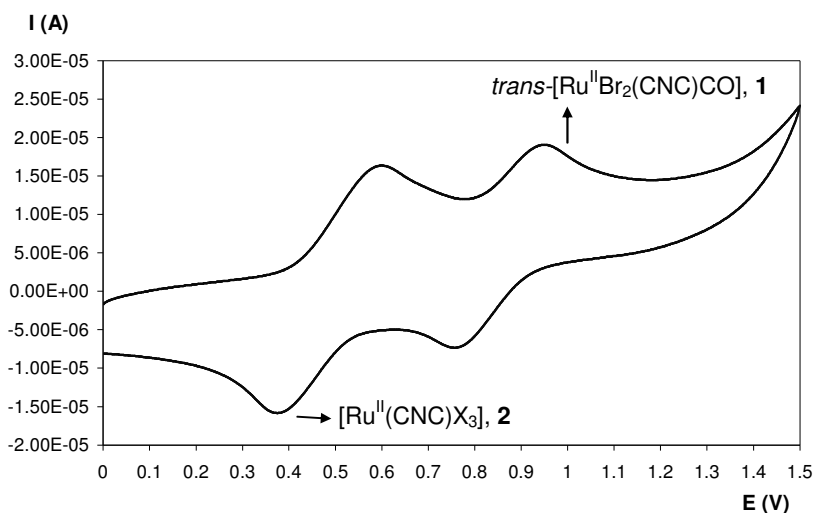


Figura VII-2. VC de la mescla de complexos **1** i **2** obtinguda directament de la reacció, en CH_2Cl_2 + TBAH.

En els capítols III i V s'han preparat aquocomplexos similars a partir de la mateixa estratègia sintètica, però partint del complex carbonílic **1**, en estar aquest perfectament caracteritzat. En aquest cas, però, la coordinació del lligand monocarbènic nBu-CN (obtingut a partir del bromur de *N*-butil-*N'*-2-piridilimidazoli⁹) al complex carbonílic **1** no ha estat possible. Tanmateix, emprant el complex **2** la coordinació del nou lligand és molt ràpida en dietilenglicol, a 150 °C i en presència de trietilamina per desprotonar la sal precursora del carbè. Com a producte d'aquesta reacció s'obté el bromocomplex **3**⁺ amb un rendiment global de dues etapes del 13 % després de purificació per cromatografia en columna ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$, 9 a 1). El pas responsable d'aquest baix rendiment és el primer pas de coordinació del lligand CNC, ja que la coordinació del segon lligand és pràcticament quantitativa.

El lligand bidentat monocarbènic nBu-CN coordinat no és simètric per tant, el bromocomplex aïllat pot presentar en principi els dos isòmers possibles representats a la Figura VII-3. Tanmateix, la caracterització del sòlid obtingut mostra la formació única de l'isòmer **A**, en què la unitat carbènica del lligand nBu-CN es troba en *trans* al lligand brom.

⁹ (a) Gründemann, S.; Kovacevic A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473. (b) Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 700.

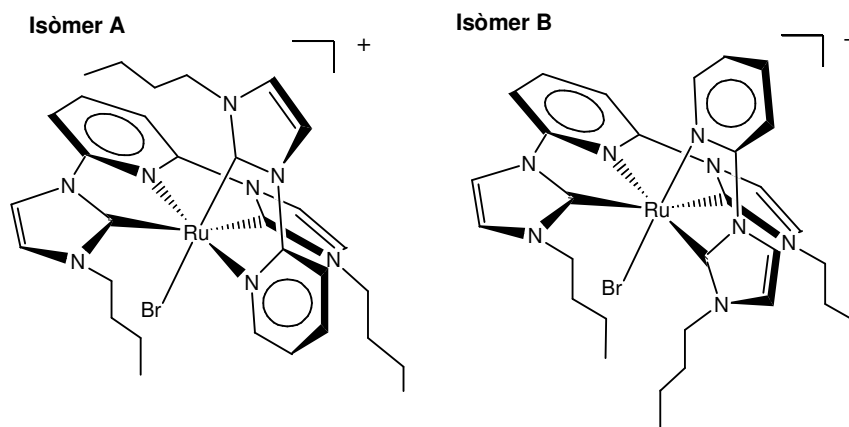


Figura VII-3. Representació esquemàtica dels dos possibles isòmers per al bromocomplex 3^+ .

Finalment, el complex Ru-aqua 4^{2+} s'obté, amb rendiment gairebé quantitatiu, per substitució simple del lligand bromur en el complex 3^+ , a temperatura ambient, en una mescla 3 : 1 (v : v) d'acetona i aigua, i en presència d'una quantitat estequiomètrica d'una sal de plata (I). Cal tenir molta cura de mantenir el sistema tapat de la llum durant la reacció, ja que per efecte d'aquesta es produeix la conversió total amb el temps del complex 4^{2+} en una segona espècie perfectament diferenciable de la primera per les seves propietats espectroscòpiques i redox. Com és d'esperar, ja que es parteix d'un isòmer pur del complex 3^+ , com a producte d'aquesta reacció s'obté de manera exclusiva el mateix isòmer de l'aquocomplex 4^{2+} .

Normalment, les reaccions de substitució de lligands halogenur utilitzant plata es realitzen a reflux. En aquest cas la reacció s'ha hagut de realitzar a temperatura ambient ja que per acció de la temperatura es forma una tercera espècie. Més endavant, en aquest capítol, es discutirà quina és la naturalesa d'aquests productes formats a partir de l'isòmer **A** del complex 4^{2+} per efecte de la llum i de la temperatura, emprant tècniques espectrofotomètriques i redox.

A partir d'aquest moment es designaran els isòmers dels complexos amb la combinació del número del compost seguit de la lletra representativa de l'isòmer corresponent en minúscula. Per exemple, l'isòmer **A** del bromocomplex 3^+ es designarà com a $3a^+$.

Pel que fa a l'estructura en estat sòlid, s'han obtingut cristalls per realitzar la difracció de raigs X de monocristall per al bromocomplex $3a^+$. Els cristalls contenen dissolvent i descomponen ràpidament en treure'ls de la solució, fet que ha dificultat la determinació precisa de l'estructura (R del 11.35 %). Tanmateix, les dades geomètriques obtingudes es poden utilitzar, de manera indicativa, per comentar la geometria que adopta el complex en estat sòlid. L'estructura resolta posa de nou de manifest que l'isòmer obtingut a partir de la síntesi és el $3a^+$ (veure **Figura VII-3**). La cel·la elemental del cristall resolt en el grup espacial $P2_1$ conté dues molècules independents del complex, els dos contraanions PF_6^- (un per a cada molècula de complex) i una molècula de diclorometà desordenada (**Figura VII-4**).

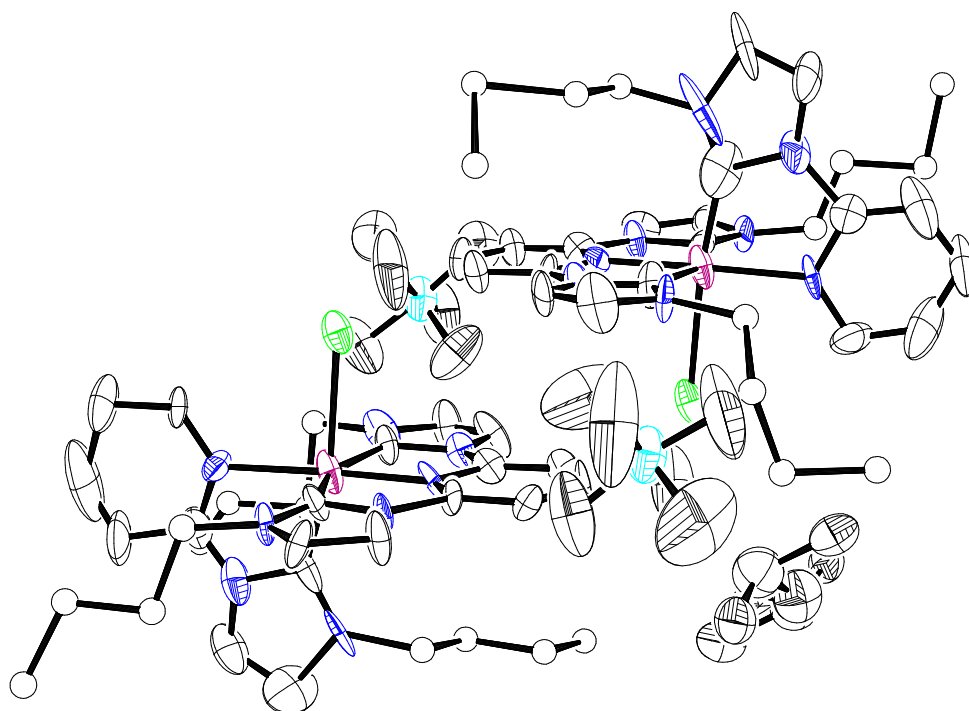


Figura VII-4. Diagrama ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat, excepte per a les cadenes nBu en què s'han substituït les el·lipsoides per esferes per facilitar la visualització de l'estructura) de les dues molècules que constitueixen la cel·la elemental de l'estructura molecular de **3a⁺**.

Aquestes dues molècules de complex no són idèntiques sinó que presenten una disposició diferent de les cadenes alquíliques n-Bu. La **Figura VII-5** i la **Figura VII-6** mostren els diagrames ORTEP de diferents perspectives de les dues molècules, designades com a A i B, així com l'esquema de numeració dels àtoms que s'utilitzarà al llarg de tot el capítol. Les dades cristal·logràfiques i alguns angles i distàncies d'enllaç es recullen a la **Taula VII-1** i a la **Taula VII-2**.

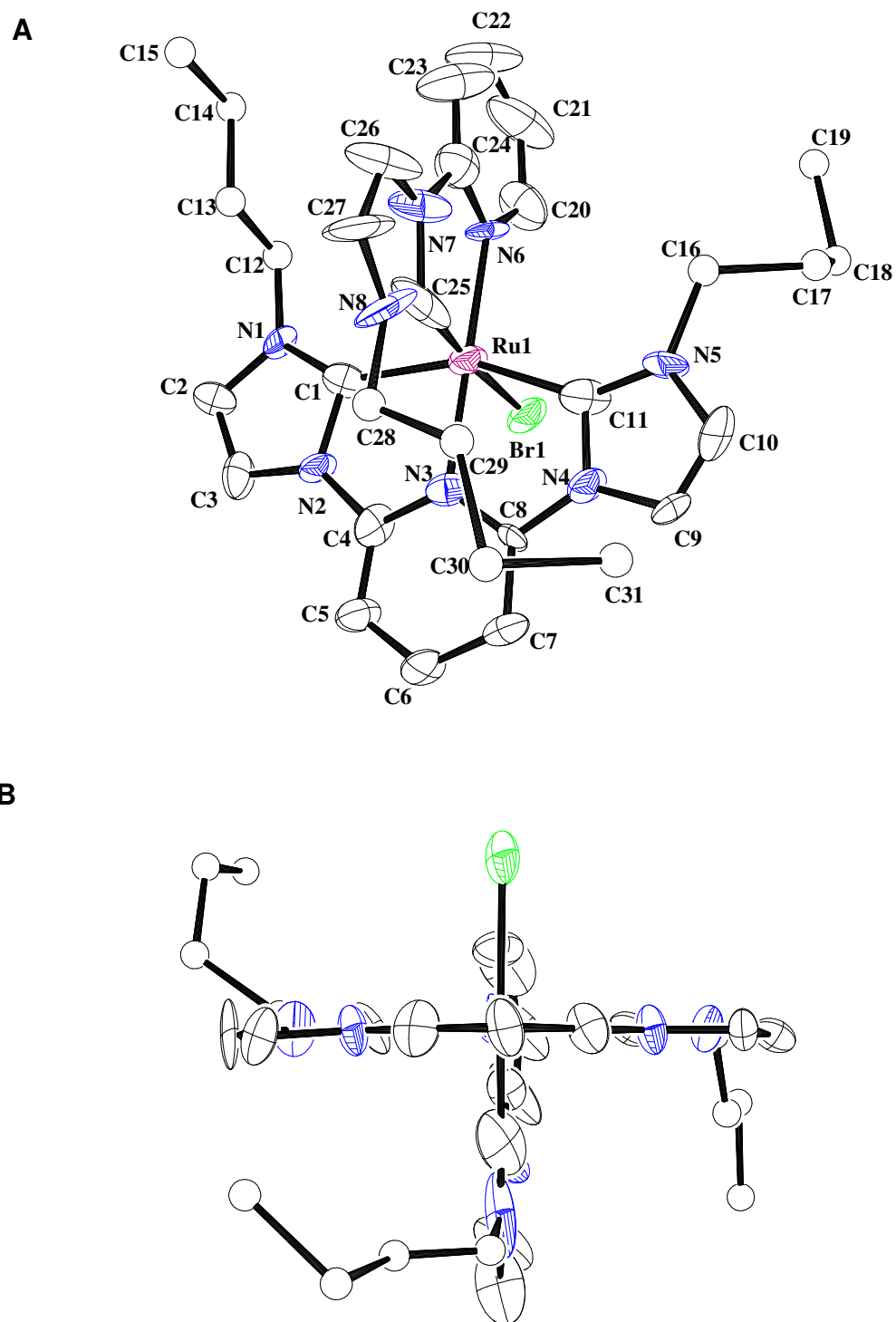


Figura VII-5. Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat, excepte per a les cadenes nBu en què s'han substituït per esferes per facilitar la visualització de l'estructura) de l'estructura molecular de la molècula A en el complex $3a^+$.

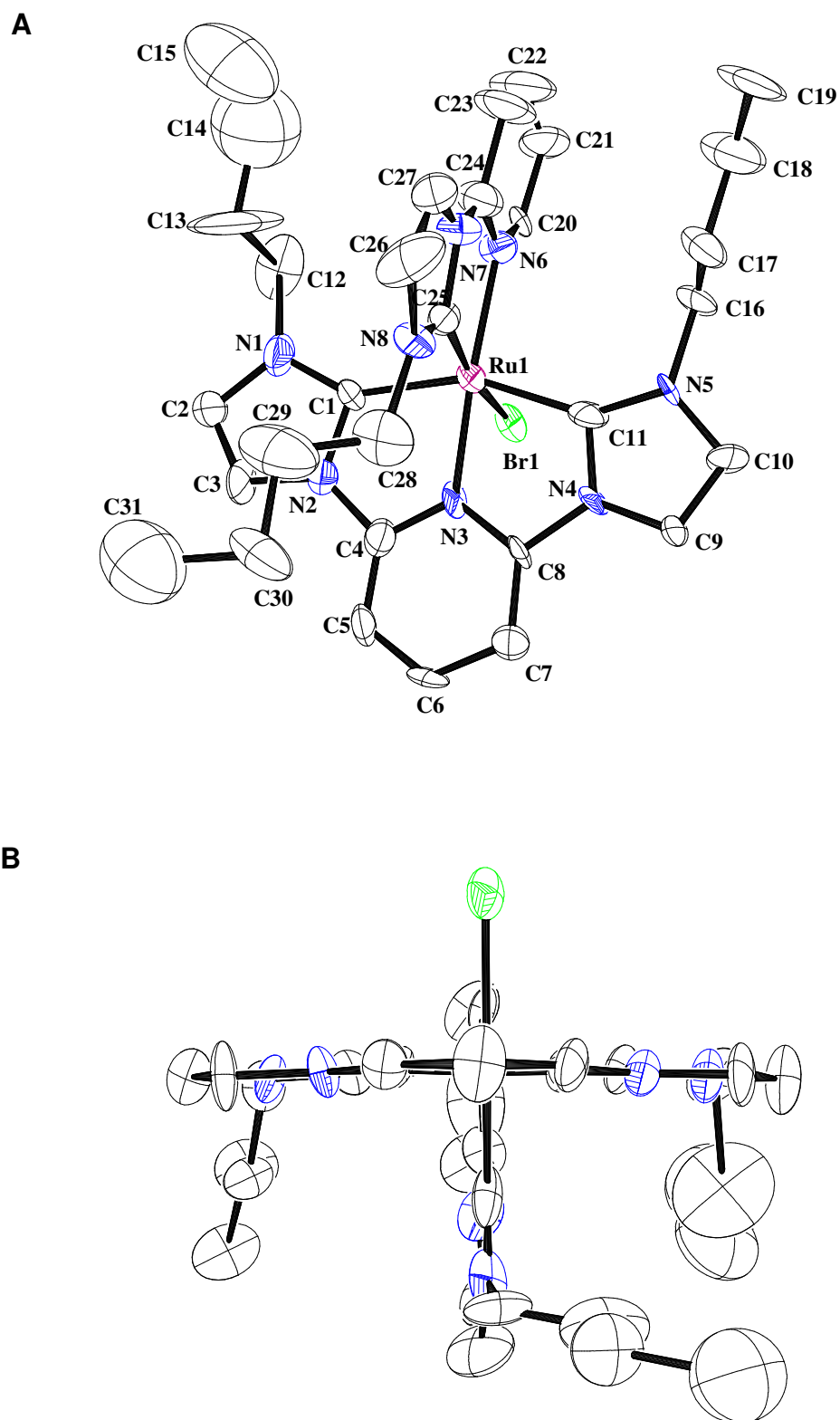


Figura VII-6. Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat) de l'estructura molecular de la molècula B en el complex $3a^+$.

Taula VII-1. Dades cristal·logràfiques per al complex [Ru(Br)(CNC)(nBu-CN)](PF₆)·1/2 CH₂Cl₂, **3a(PF₆)·1/2 CH₂Cl₂.**

3a(PF₆)·1/2 CH₂Cl₂			
Fórmula empírica	C _{62.75} H _{81.50} Br ₂ ClF ₁₂ N ₁₆ P ₂ Ru ₂	V, Å ³	4243.9(15)
Pes molecular	1747.29	Unitat / cel·la	2
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Temperatura, K	100(2)
Grup espacial	<i>P</i> 2 ₁		
a, Å	11.993(10)	λ(Mo-K _α), Å	0.71073
b, Å	29.271(6)	ρ _{calc.} , g cm ⁻³	1.267
c, Å	13.298(3)	μ, mm ⁻¹	1.437
α, deg	90	<i>R</i> ₁ ^a	0.1135
β, deg	114.615(5)	<i>wR</i> ₂ ^b	0.2818
γ, deg	90		

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

$${}^b wR_2 = \left[\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)^2\}} \right]^{1/2}, \text{ on } w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0.0377P)^2 + 1.65P] \text{ i } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Taula VII-2. Selecció d'angles ($^{\circ}$) i distàncies d'enllaç (Å) per a $3a(\text{PF}_6)\cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

$3a(\text{PF}_6)\cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (molècula A)		$3a(\text{PF}_6)\cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (molècula B)	
Ru(1)-N(3)	2.026(15)	Ru(1)-N(3)	1.980(16)
Ru(1)-N(6)	2.103(14)	Ru(1)-N(6)	2.15(2)
Ru(1)-C(25)	1.89(3)	Ru(1)-C(25)	1.936(17)
Ru(1)-C(1)	2.067(13)	Ru(1)-C(1)	2.017(17)
Ru(1)-C(11)	2.08(2)	Ru(1)-C(11)	2.022(17)
Ru(1)-Br(1)	2.633(3)	Ru(1)-Br(1)	2.442(14)
C(25)-Ru(1)-N(3)	100.1(10)	C(25)-Ru(1)-N(3)	104.4(6)
C(25)-Ru(1)-C(1)	90.6(9)	C(25)-Ru(1)-C(1)	94.4(7)
N(3)-Ru(1)-C(1)	78.4(7)	N(3)-Ru(1)-C(1)	77.8(6)
C(25)-Ru(1)-C(11)	92.4(11)	C(25)-Ru(1)-C(11)	93.0(7)
N(3)-Ru(1)-C(11)	76.1(7)	N(3)-Ru(1)-C(11)	77.1(6)
C(1)-Ru(1)-C(11)	154.5(8)	C(1)-Ru(1)-C(11)	154.9(7)
C(25)-Ru(1)-N(6)	81.5(10)	C(25)-Ru(1)-N(6)	74.6(6)
N(3)-Ru(1)-N(6)	178.3(6)	N(3)-Ru(1)-N(6)	175.7(6)
C(1)-Ru(1)-N(6)	100.9(6)	C(1)-Ru(1)-N(6)	106.4(8)
C(11)-Ru(1)-N(6)	104.6(7)	C(11)-Ru(1)-N(6)	98.7(7)
C(25)-Ru(1)-Br(1)	173.4(10)	C(25)-Ru(1)-Br(1)	169.1(5)
N(3)-Ru(1)-Br(1)	86.5(4)	N(3)-Ru(1)-Br(1)	86.5(4)
C(1)-Ru(1)-Br(1)	89.6(5)	C(1)-Ru(1)-Br(1)	88.2(6)
C(11)-Ru(1)-Br(1)	90.3(6)	C(11)-Ru(1)-Br(1)	89.0(5)
N(6)-Ru(1)-Br(1)	92.0(4)	N(6)-Ru(1)-Br(1)	94.5(4)

La **Figura VII-5** mostra la unitat catiònica de la molècula A del complex $3a^+$, i la **Figura VII-6** la de la molècula B. En les dues molècules, el lligand carbènic de tipus pinça CNC coordina en forma meridional amb els tres anells en una disposició gairebé coplanar, de manera anàloga a altres estructures similars descrites a la literatura^{8,10} i en el capítol III d'aquesta memòria. Tots els angles i distàncies d'enllaç que involucren aquest lligand són també comparables amb els

¹⁰ Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 1376.

compostos descrits prèviament. El lligand bidentat nBu-CN se situa perpendicularment al lligand CNC, mentre que la darrera posició de coordinació l'ocupa un àtom de brom. A la literatura no existeix cap complex de ruteni que contingui el lligand nBu-CN. Tanmateix, s'han descrit complexos amb lligands similars (només canvia el radical alquílic nBu) de Ir^{9a} i Pd.^{9b} Finalment, si s'obvien les cadenes alquíliques nBu, hi ha un pseudopla de simetria definit pels anells del lligand nBu-CN i l'àtom de brom. Aquest pla biseca el lligand CNC.

Les molècules A i B del complex es diferencien en l'orientació que prenen les tres cadenes alquíliques en l'estructura (veure **Figura VII-5B** i **Figura VII-6B**). En la molècula A les dues cadenes nBu del lligand CNC s'orienten cap a bandes contràries del pla imaginari definit per aquest lligand. Per contra, les dues cadenes del lligand CNC en la molècula B es dirigeixen ambdues cap a la banda del pla oposada a la situació del lligand Br. La tercera cadena del lligand nBu-CN queda orientada en direcció contrària que en la molècula A.

Pel que fa a l'empaquetament que presenta aquest complex, només destacar que, a nivell supramolecular, una molècula A i la molècula B contigua interaccionen mitjançant la formació de dos enllaços per pont d'hidrogen ((C(7A)-H(7A)⋯Br(1B), 2.619 Å i (C(5B)-H(5B)⋯Br(1A), 2.662 Å) (**Figura VII-7A**). Aquest aparellament de molècules es va repetint en la direcció de l'eix *c* formant cadenes. En els espais existents entre cada cadena de parelles A-B és on es col·loquen els contraanions i les molècules de dissolvent (**Figura VII-7B**).

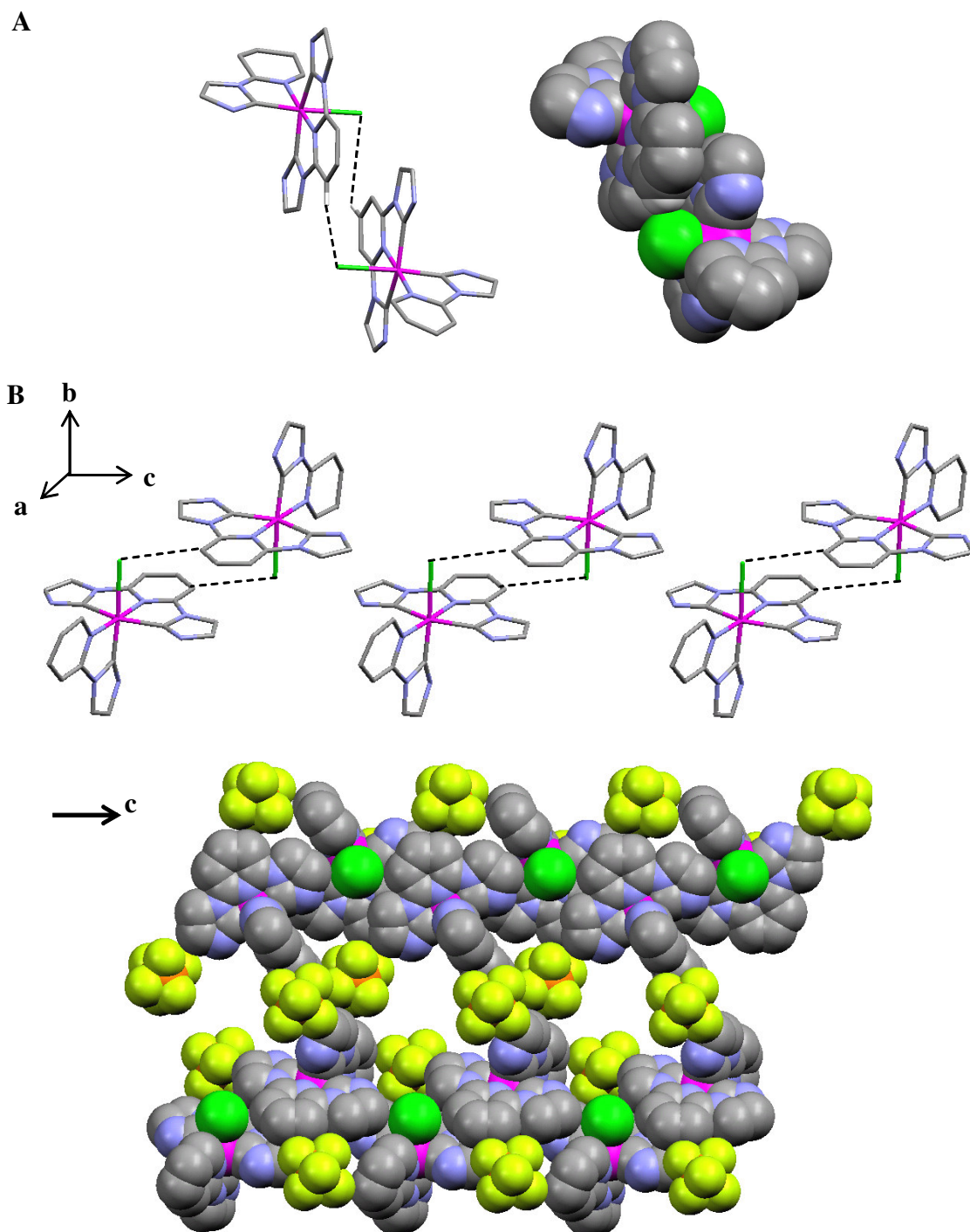


Figura VII-7. (A) Diagrames que il·lustren les interaccions per pont d'hidrogen entre una molècula A i una de B en l'estructura del complex $3a^+$. S'han omès tots els àtoms d'hidrogen, excepte els que formen part dels enllaços per pont d'hidrogen, així com també totes les cadenes alifàtiques *n*-butíliques, per clarificar. A l'esquerra, representació *capped sticks*; a la dreta, representació *space-filling*. (B) Ordenació de les parelles en la direcció de l'eix *c*. A dalt, representació *capped sticks*; a baix, representació *space-filling*.

La caracterització completa dels complexos $3a^+$ i $4a^{2+}$ que es descriu a continuació s'ha realitzat mantenint el sistema tapat de la llum per evitar la seva transformació fotoquímica.

VII.3.2. Propietats espectroscòpiques

VII.3.2.1. Espectroscòpia ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN de tots els complexos descrits en aquest capítol han estat enregistrats en acetona (d^6), guardant els tubs tapats de la llum abans de la realització de l'experiment, i se'n detalla l'assignació a la secció experimental. Tots els senyals que apareixen en els espectres respectius s'han pogut assignar de manera inequívoca tenint en compte la pseudosimetria de la molècula i amb l'ajuda dels espectres RMN 2D. Per als dos complexos preparats, en diferenciar-se només en el lligand monodentat que completa l'esfera de coordinació del ruteni, l'espectre és totalment equivalent pel que fa al nombre de senyals. A la **Figura VII-8** es mostra com a exemple l'espectre per a l'aquocomplex **4a**(BF_4)₂. La resta d'espectres de RMN per a aquest compost, així com els espectres per al bromocomplex **3a**(PF_6) es recullen en el material suplementari.¹¹ En la regió compresa entre 0 i 4 ppm apareixen els protons alifàtics corresponents a les tres cadenes nBu dels lligands carbènics quelats. Per altra banda, en la zona aromàtica es poden observar sis senyals corresponents al lligand nBu-CN (en blau) i només quatre per al lligand CNC (en rosa), com a conseqüència del pseudopla de simetria que biseca el lligand CNC tot contenint el lligand nBu-CN. En tractar-se de lligands amb una estructura molt semblant, simplement diferenciant-se en el nombre d'anells carbènics (dos per al lligand CNC i un per al lligand nBu-CN), els dos senyals corresponents a l'anell carbènic són el doble d'intensos per al lligand CNC que per al lligand nBu-CN.

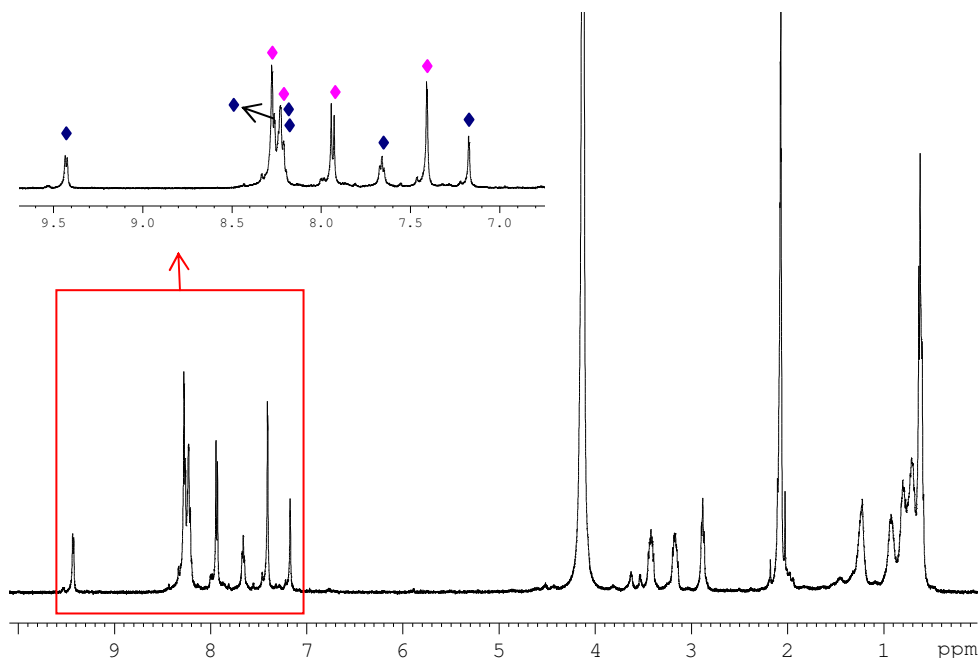


Figura VII-8. Espectre de ^1H -RMN del complex **4a**(BF_4)₂.

¹¹ El material suplementari es troba en el CD adjunt.

Tot i poder formar-se dos isòmers en funció de la disposició espacial que adopta el lligand asimètric nBu-CN, els espectres de RMN mostren clarament que, tenint precaució de la llum, es forma un dels dos isòmers de forma única (isòmer A, **Figura VII-3**). La **Taula VII-3** recull els desplaçaments químics de protó dels dos complexos preparats, per tal de comparar-los. L'aspecte més rellevant és la gran diferència en el desplaçament químic del protó H20 (veure la numeració a la **Figura VII-5**), que varia des de 10.38 fins a 9.43 ppm en passar del bromocomplex a l'aquocomplex. Aquesta gran variació del valor del desplaçament químic del protó H20 només pel canvi en la naturalesa electrònica del lligand monodentat que ocupa la sisena posició de coordinació suggereix que aquests dos es troben pròxims en l'espai. Si mirem l'esquema numerat per a aquests compostos (veure **Figura VII-5**), el protó H20 pertany a l'anell de piridina del lligand nBu-CN. És en l'isòmer **A** on aquest protó i el sisè lligand X es troben pròxims espacialment per tant, es torna a demostrar que és aquest l'isòmer que es forma de manera exclusiva en la reacció realitzada en absència de llum.

Finalment, l'increment més acusat en el desplaçament químic del protó H20 té lloc en el bromocomplex, ja que l'àtom de brom és un àtom electronegatiu que té tendència a estirar densitat electrònica cap a si mateix. Aquesta propietat provoca que el protó H20 quedi més desapantallat i que el seu doblet es desplaci a camps més baixos que en l'aquocomplex.

Taula VII-3. Desplaçaments químics de ^1H -RMN per als complexos 3a^+ i 4a^{2+} .

Protó	Complex	
	$3\text{a}(\text{PF}_6)$	$4\text{a}(\text{BF}_4)_2$
H2, H10	7.42	7.40
H3, H9	8.31	8.27
H5, H7	7.93	7.93
H6	8.15	8.24
H12, H16	3.30	3.16-3.41
H13, H17	1.41-1.12	0.93-1.23
H14, H18	0.91	0.70
H15, H19	0.72	0.62
H20	10.38	9.43
H21	7.56	7.66
H22	8.19	8.22
H23	8.20	8.25
H26	8.30	8.26
H27	7.24	7.18
H28	2.96	2.89
H29	0.89	0.97
H30	0.78	0.70
H31	0.69	0.62

VII.3.2.2. Espectroscòpia UV-Vis

La **Taula VII-4** recull les característiques espectrals més rellevants per als complexos descrits fins a aquest moment. Els complexos presenten bandes amples a la regió visible, que corresponen a bandes de transferència de càrrega metall-ligand $d\pi-\pi^*$ (MLCT). Per altra banda, s'observen excitacions intraligand $\pi-\pi^*$ intenses a la zona ultraviolada, com és típic en els complexos polipiridílics de ruteni.¹²

¹² Sondaz, E.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 79.

Comparant les longituds d'ona màximes de les bandes MLCT del bromocomplex i de l'aquocomplex anàleg, veiem que per al bromocomplex aquestes presenten valors més elevats. El desplaçament a energies més baixes de les bandes MLCT en substituir el lligand neutre aqua pel lligand bromo, aniònic, està ben descrit a la literatura¹³ i s'atribueix a la major capacitat π -donora del lligand Br^- respecte al lligand aqua. Amb això, la diferència d'energia entre els orbitals d plens del metall i els orbitals π^* dels lligands disminueix, i les bandes MLCT apareixen a longituds d'ona més elevades.

Taula VII-4. Característiques espectrals més rellevants dels complexos descrits.

Compost	Solvent	Assgn	λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
[RuBr(CNC)(nBu-CN)](PF ₆), 3a(PF ₆)	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	273 (20224), 299 (7903)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	383 (13808), 418 (8893)
[Ru ^{II} (CNC)(nBu-CN)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ , 4a(BF ₄) ₂	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	228 (13107), 263 (6080), 293 (5303)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	367 (4598), 410 (2937)

VII.3.2.2.1. Efecte del pH en l'espectre UV-Vis: valoració espectrofotomètrica àcid-base de 4a(BF₄)₂

L'aquocomplex 4a(BF₄)₂ sintetitzat mostra un comportament espectroquímic dependent del pH, a causa de les propietats àcid-base del lligand aqua que presenta en l'esfera de coordinació. Aquest comportament dels aquocomplexos permet calcular la constant d'acidesa de l'estat d'oxidació II del ruteni mitjançant una valoració espectrofotomètrica àcid-base.

La **Figura VII-9** mostra els diferents espectres UV-Vis obtinguts per variació del pH d'una solució inicial de complex 4a(BF₄)₂ mitjançant addicions consecutives de NaOH 5M. Es pot observar que en anar augmentant el pH des de 11.14 fins a 13.01 té lloc una disminució progressiva de les bandes de l'aquocomplex inicial i un increment paral·lel de noves bandes a longitud d'ona més elevades, corresponents a l'espècie desprotonada, Ru^{II}-OH. Els canvis en l'espectre van acompanyats de l'aparició de punts isosbètics (com a més destacats: 311, 376, 405, 404, i 419 nm) que indiquen una interconversió neta entre les dues espècies.

¹³ (a) Kubow, S. A.; Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2761. (b) Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119*, 61.

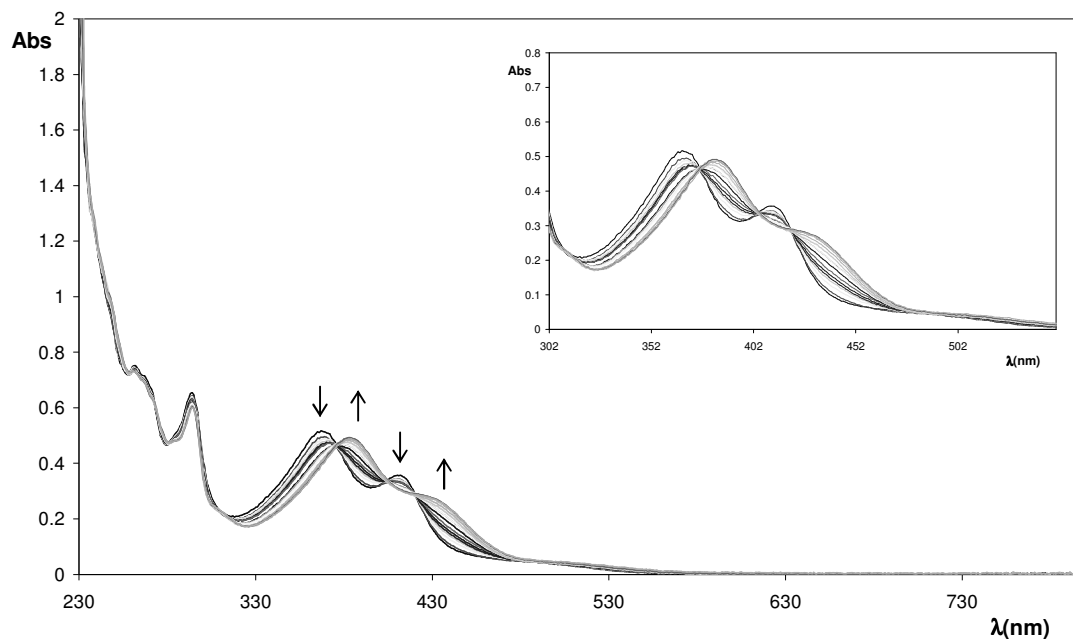


Figura VII-9. Valoració espectrofotomètrica àcid-base del complex $4a^{2+}$ ($1 \cdot 10^{-4}$ M) per addicions consecutives de 50 μ L de NaOH 5M. Els valors de pH avaluats són 11.14, 11.39, 11.73, 11.88, 11.96, 12.03, 12.11, 12.33, 12.43, 12.50, 12.58, 12.62, 12.69, 12.75, 12.80, 12.84, 12.91 i 13.01.

El desplaçament cap a la zona del vermell (energies menors) que es produeix en la desprotonació del lligand aqua s'atribueix a la desestabilització dels orbitals d del metall com a conseqüència de l'augment de la capacitat π -donora dels lligands en la seva forma desprotonada.¹⁴

Malgrat la utilització de diferents bases fortes, ha estat impossible experimentalment enregistrar espectres a valors de pH més elevats que 13, no podent-se obtenir l'espectre final de l'hidroxocomplex de ruteni(II) pur.

El valor del pK_a es calcula aplicant l'expressió:¹⁵

$$\log \frac{A - A_0}{A_f - A} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (\text{VII-1})$$

on A_0 , A_f i A corresponen a les absorbàncies als valors de pH inicial, final i intermedi, a una longitud d'ona donada. Aquesta longitud s'escull de manera que optimitzi la sensibilitat de la mesura (λ on els canvis espectrals són majors per a una variació donada del pH). En aquest cas s'ha escollit 365 nm. En no disposar de l'espectre del complex hidroxu pur ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}$), no es

¹⁴ (a) Passaniti, P.; Browne, W. R.; Lynch, F. C.; Hughes, D.; Nieuwenhuyzen, M.; James, P.; Maestry, M.; Vos, J. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1740. (b) Bell-Loncella, E. T.; Bessel, C. A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 199. (c) Llanguri, R.; Morris, J. J.; Stanley, W. C.; Bell-Loncella, E. T.; Turner, M.; Boyko, W. J.; Bessel, C. A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 53.

¹⁵ Baitalik, S.; Flörke, U.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3296.

coneix el valor de la constant A_f i, per tant, és impossible calcular el pK_a de manera exacta mitjançant una regressió lineal. Tot i això, s'ha intentat calcular-lo prenent A_f com l'última mesura presa (a $pH = 13.01$). L'error que es comet és tan gran en no haver convertit totalment l'aquocomplex que la representació del \log de les absorbàncies respecte al pH no és lineal.

Si observem la **Figura VII-9**, a 365 nm la tendència dels espectres és a disminuir en absorbància en anar augmentant el valor del pH . Així doncs, si poguéssim arribar a valors de pH més alts i generar totalment l'hidroxocomplex, el valor de A_f seria menor que a $pH = 13.01$. Així doncs, per calcular el pK_a s'ha dut a terme una extrapolació empírica del valor d'absorbància final del sistema, tenint en compte que el pendent de la recta ha de ser idealment de 1. El valor del pK_a (ordenada en l'origen) calculat d'aquesta manera es troba entorn de 12 (**Figura VII-10**), resultat que concorda perfectament amb l'esperat segons la representació del diagrama de Pourbaix (veure més endavant).

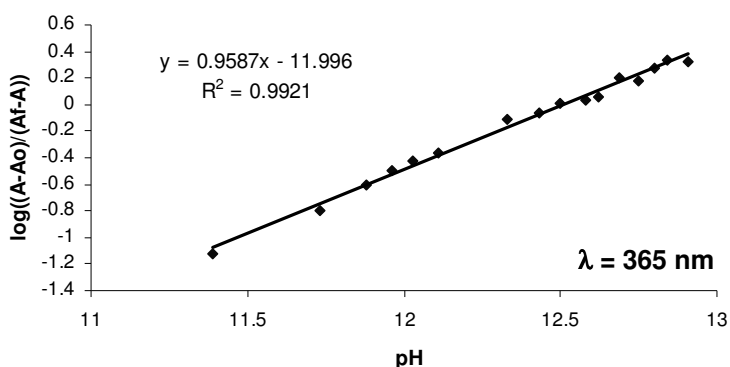


Figura VII-10

Si comparem els valors de pK_a per als complexos $[Ru(trpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ ($pK_a = 9.7$), $[Ru(CNC)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ ($pK_a = 10.9$) i $[Ru(CNC)(nBu-CN)(OH_2)]^{2+}$, **4a**²⁺, ($pK_a \cong 12$), és particularment interessant observar com la substitució primer del lligand *trpy* pel lligand biscarbènec CNC en el complex $[Ru(trpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ fa disminuir l'acidesa del complex en més d'un ordre de magnitud (veure capítol III). Si se substitueix, en segon lloc, el lligand *bpy* pel nou lligand monocarbènec nBu-CN, l'acidesa disminueix de nou de manera significativa. Aquest fet és degut tant a la més forta capacitat σ -donora, com a la menor retrodonació π del lligand CNC en comparació amb el lligand *trpy* i del lligand nBu-CN respecte al lligand *bpy*. Recordem que els carbens coordinats tenen una forta capacitat donadora σ i una capacitat π -acceptora negligible.

VII.3.2.2.2. Valoració espectrofotomètrica redox de **4a**(BF₄)₂ a pH 1

La **Figura VII-11** mostra l'espectre UV-Vis del complex **4a**²⁺ a pH 1.0 i de l'espècie generada *in situ* utilitzant Ce(IV) com a oxidant, mantenint el sistema tapat de la llum en tot moment.

L'addició gradual d'un equivalent de Ce(IV) a una solució del complex en HClO₄ 0.1 M produeix una sèrie de canvis en l'espectre UV-Vis a mesura que el complex inicial es va oxidant. La valoració redox realitzada sota aquestes condicions mostra quatre punts isobèstics (289, 298, 330 i 481 nm) que evidencien una conversió neta entre les dues espècies. Teòricament, l'addició d'un equivalent d'oxidant sobre la solució inicial d'aquocomplex hauria de donar lloc a la formació de l'espècie Ru^{III}-OH₂ a aquest pH. Tanmateix, durant la valoració redox la solució passa del color groc inicial a violeta intens, observant-se la desaparició total de les bandes associades al complex de Ru^{II} a 366 i 410 nm, i la formació d'una banda entorn de 580 nm. L'espectre UV-Vis de l'espècie oxidada es podria assignar a un dímer de Ru^{III} amb un pont μ -oxo (Ru^{III}-O-Ru^{III}).¹⁶

L'addició d'un segon equivalent de Ce(IV) sobre la solució violeta no produeix cap canvi en l'espectre UV-Vis. Així doncs, un cop generat el suposat dímer de Ru^{III}, el ceri és incapaç de seguir oxidant-lo.

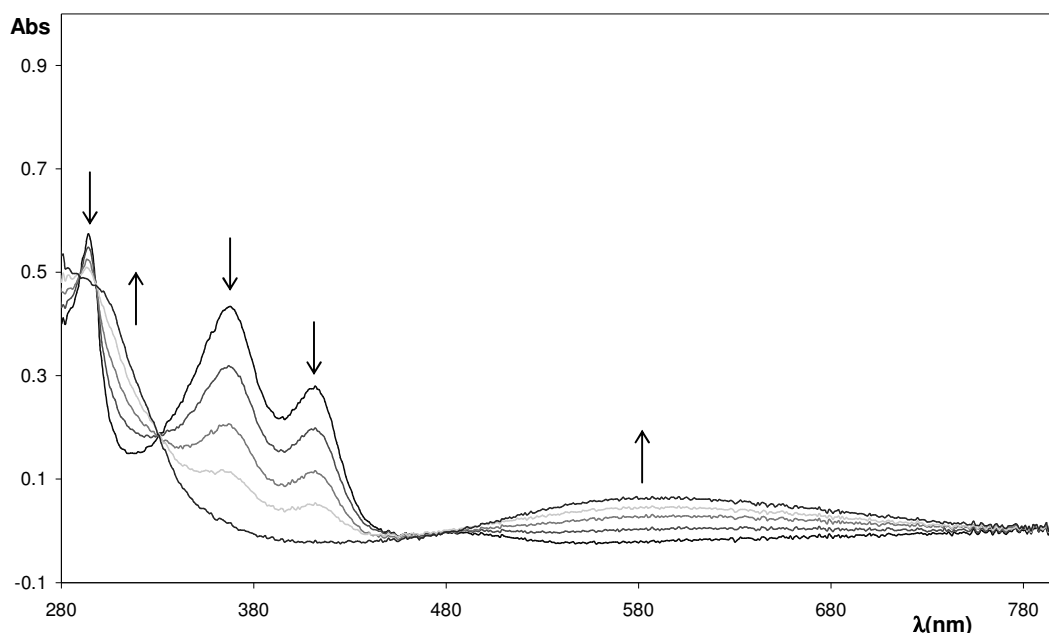


Figura VII-11. Oxidació de l'espècie Ru^{II}-OH₂ a partir de 4 addicions consecutives de Ce⁴⁺ 10 mM (1 equivalent) sobre 25 mL d'una solució 1.10⁻⁴ M de complex, en HClO₄ 0.1 M.

S'ha provat d'addicionar els dos equivalents de Ce⁴⁺ de cop sobre la solució de l'aquocomplex a pH 1, per veure si és possible obtenir una evidència de la formació del Ru^{IV} abans que es

¹⁶ (a) Schneider, R.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4925. (b) Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, W. R.; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855. (c) Schoonover, J. R.; Ni, J.; Roecker, L.; White, P. S.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5885.

generi l'espècie dimèrica. Tanmateix, el resultat d'aquest experiment ha estat de nou la generació immediata de l'espècie oxidada de color violeta.

Finalment, només comentar que per addició d'un reductor com l'àcid ascòrbic sobre la solució violeta es recupera el color groc inicial, tal com passa habitualment en aquest tipus de sistemes.¹⁴ La reversibilitat d'aquest procés es discutirà més a fons quan es descrigui la seva química redox.

VII.3.2.2.3. Valoració espectrofotomètrica redox de $4a(BF_4)_2$ a pH 7

L'oxidació a aquest pH s'ha realitzat per coulombimetria a 0.60 V, és a dir, fixant el potencial sobre l'ona anòdica de l'aquocomplex. S'observen punts isobèstics nets en l'evolució dels espectres UV-Vis (248, 286, 299, 334 i 434 nm) i la solució canvia de color a causa de l'oxidació, des de groc fins a rosa pàl·lid. La **Figura VII-12** recull l'evolució dels espectres UV-Vis durant l'experiment.

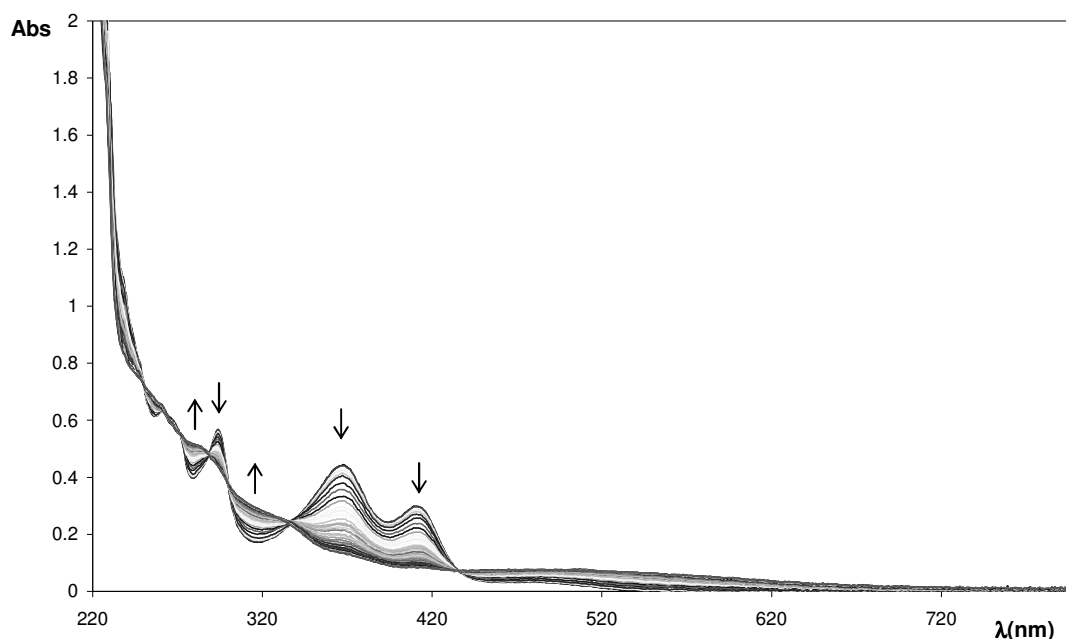


Figura VII-12. Oxidació de l'espècie $Ru^{II}-OH_2$ a pH 7 mitjançant coulombimetria a 0.60 V (vs SSCE).

El gràfic de la coulombimetria (càrrega que passa en funció del temps) enregistrat durant el transcurs de l'experiment no mostra, com seria d'esperar, una tendència asimptòtica un cop s'està acabant l'oxidació, sinó que el gràfic continua pujant amb una tendència regular (**Figura VII-13**). És important mencionar en aquest sentit que l'aigua destil·lada que s'ha utilitzat en l'experiment ha estat tractada prèviament amb $KMnO_4$ per eliminar la matèria orgànica i cometre així el mínim error possible. S'ha aturat l'experiment quan ha passat un valor de

càrrega equivalent a $2 e^-$, ja que, tot i que possiblement continuaria passant càrrega, no s'observa cap canvi en els espectres adquirits.

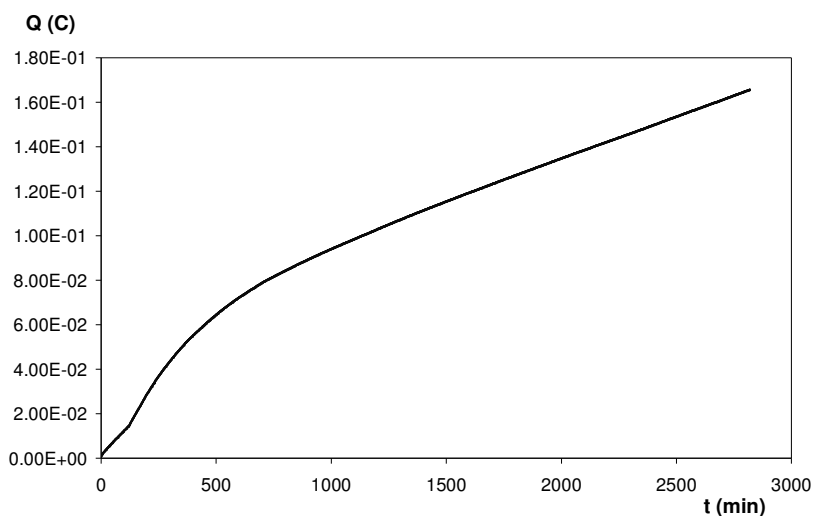


Figura VII-13. Representació de la càrrega que ha passat durant l'experiment en funció del temps.

Si, un cop aturada l'oxidació a 0.60 V, es deixa reposar la solució oxidada, tot fent el seguiment per UV-Vis, es va generant ràpidament una nova espècie de color groc pàl·lid que presenta una sola banda a 380 nm. Es tracta d'una espècie diferent de la inicial i de la qual es desconeix la naturalesa (**Figura VII-14**). La conversió és neta ja que s'observen punts isobèstics durant el procés.

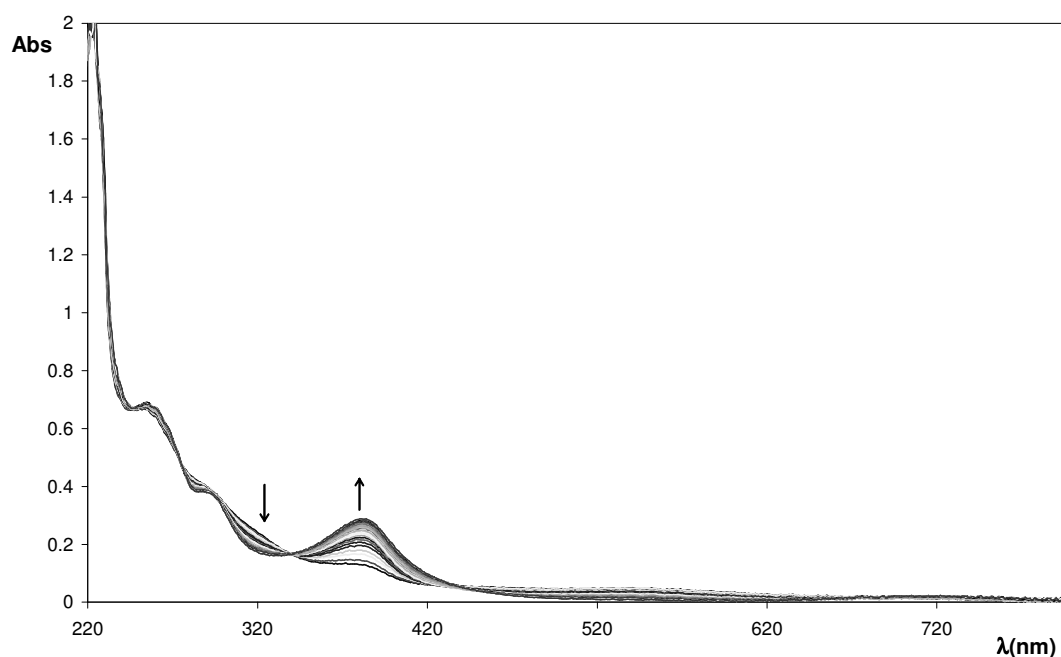


Figura VII-14. Espècie nova formada per degradació oxidativa del complex $4a(BF_4)_2$.

La desaparició de les bandes de l'espectre de l'aquocomplex inicial a 366 i 410 nm en aplicar el potencial de 0.60 V, concorda amb la generació d'una espècie de $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, ja que els oxocomplexos de Ru^{IV} en general no presenten bandes en la regió compresa entre 300-800 nm.¹⁷ Tanmateix, la resta d'informació disponible sembla indicar que l'oxocomplex format és molt reactiu i reacciona amb quelcom present en el medi, potser fins i tot amb si mateix, convertint-se amb el temps en una tercera espècie no identificada.

La degradació oxidativa que sembla patir el complex podria donar problemes a l'hora d'utilitzar-lo posteriorment en una catàlisi d'oxidació. La fixació en el si d'una matriu polimèrica seria una possible solució. Aquesta estratègia s'ha mostrat efectiva en altres casos similars per prevenir la degradació del catalitzador, ja que situa els centres metàl·lics separats els uns dels altres, impedit-ne la difusió i dificultant-ne així la degradació autocatalítica.¹⁸

VII.3.3. Química redox

VII.3.3.1. Estudi electroquímic del bromocomplex $[\text{RuBr}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})](\text{PF}_6)$, $3\text{a}(\text{PF}_6)$

A la **Figura VII-15** es pot observar la voltamperometria cíclica del bromocomplex $3\text{a}(\text{PF}_6)$ en medi diclorometà/TBAH.

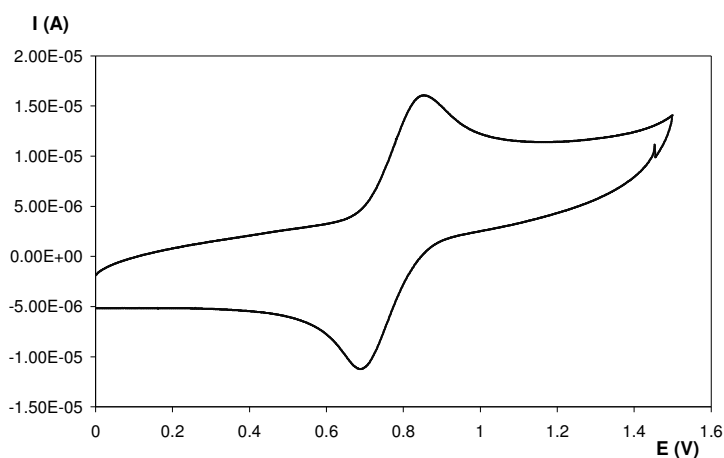


Figura VII-15. Voltamperometria cíclica del complex $3\text{a}(\text{PF}_6)$ en diclorometà + 0.1 M TBAH, a 100 mV/s.

¹⁷ (a) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1845. (b) Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283. (c) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 514. (d) Cheng, W. C.; Yu, W. Y.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 57.

¹⁸ a) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Le Maux, P.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Chem. Commun.* **2003**, 1104. (b) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Le Maux, P.; Rault-Berthelot, J.; Simonneaux, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5086.

Aquest compost presenta una ona reversible monoelectrònica corresponent a la parella redox Ru(III/II) a un potencial de 0.77 V ($E_{p,a} = 0.870$ V, $E_{p,c} = 0.670$ V, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.200$ V), valor comparable amb el que s'ha observat per als altres halocomplexos sintetitzats en aquesta tesi doctoral.

VII.3.3.2. Estudi electroquímic de $[\text{Ru}(\text{CNC})(n\text{Bu-CN})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)_2$, $4a(\text{BF}_4)_2$: diagrama de Pourbaix

L'aquocomplex $4a(\text{BF}_4)_2$ presenta un comportament electroquímic dependent del pH. Aquest comportament ha estat estudiat, en solució aquosa, per voltamperometria cíclica (VC) i per voltamperometria de puls diferencial (DPV). A la **Figura VII-16** es mostra el diagrama de Pourbaix obtingut, en el qual s'observen tres regions perfectament diferenciades pels canvis de pendent de les rectes. A continuació es discutiran els processos redox que tenen lloc a cada rang de pH.

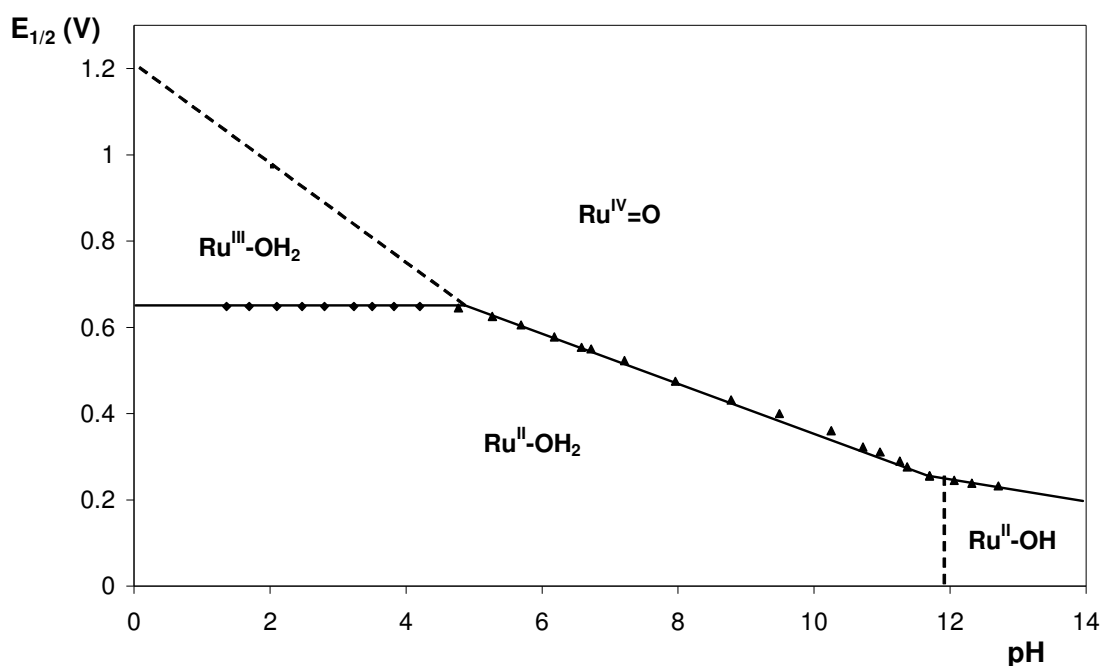


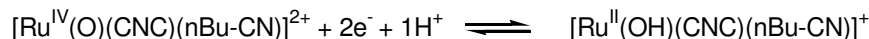
Figura VII-16 Diagrama de Pourbaix per al complex $4a(\text{BF}_4)_2$.

pH entre 12 i 14

En aquest rang, en què l'aquocomplex es troba sota la forma desprotonada hidroxu, els experiments electroquímics realitzats mostren una sola ona, el potencial d'ona mitja de la qual depèn del pH. Concretament, el valor de $E_{1/2}$ decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 30 mV per unitat de pH. Aquesta variació, segons la predicció de Nernst,

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - 0.059 (m/n) \text{ pH} \quad (\text{VII-2})$$

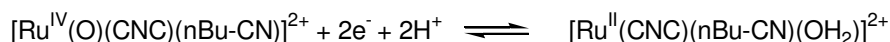
on $E_{1/2}$ = potencial d'ona mitja, $E_{1/2}^0$ = potencial d'ona mitja a pH 0, m = nombre de protons transferits i n = nombre d'electrons transferits, és consistent amb un procés en què s'intercanvien un protó i dos electrons. El procés que té lloc s'indica en l'equació següent:



pH entre 5 i 12

En el diagrama es pot observar que a partir de pH 11.90 el potencial d'ona mitja de l'ona bieletrònica passa a dependre del pH amb un pendent de 56 mV per unitat de pH.

El pendent de 56 mV, segons la predicció de Nernst, és consistent amb un procés en el que s'intercanvien dos protons i dos electrons, amb un pendent teòric de 59 mV per unitat de pH. El procés que té lloc s'indica en l'equació següent:



Aquest valor de 11.90, en què es produeix el canvi de pendent, representa el pK_a de l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$, que també ha estat calculat mitjançant una valoració àcid-base espectrofotomètrica.



$$\text{pK}_a (\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2) = 11.9$$

A tall d'exemple, la VC del complex $4a^{2+}$ a pH 7.04 mostra una ona químicament reversible a 0.553 V ($E_{p,a} = 0.605$ V, $E_{p,c} = 0.500$ V, $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.105$ V) i una segona tornada menys intensa a 0.344 V. Si l'escombrat de potencial s'atura a 0.5 V, la tornada a 0.344 V no apareix, fet que indica que s'ha d'associar a l'espècie oxidada (**Figura VII-17**).

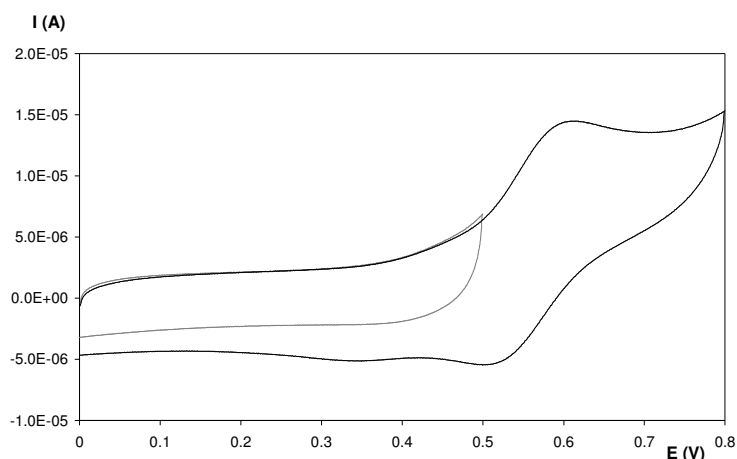


Figura VII-17. Voltamperometries cíclicues del complex $4a(\text{BF}_4)_2$ a pH 7.04, enregistrades a 100 mV/s, emprant dos rangs diferents de potencial.

Si es manté el potencial fixat a 0.7 V durant un cert temps d'equilibri abans de realitzar la VC, la tornada a 0.34 V augmenta en intensitat en detriment de la tornada a 0.50 V i, lògicament, com més temps d'equilibri es deixa, més s'incrementa la tornada de l'espècie generada per oxidació a 0.34 V (**Figura VII-18**).

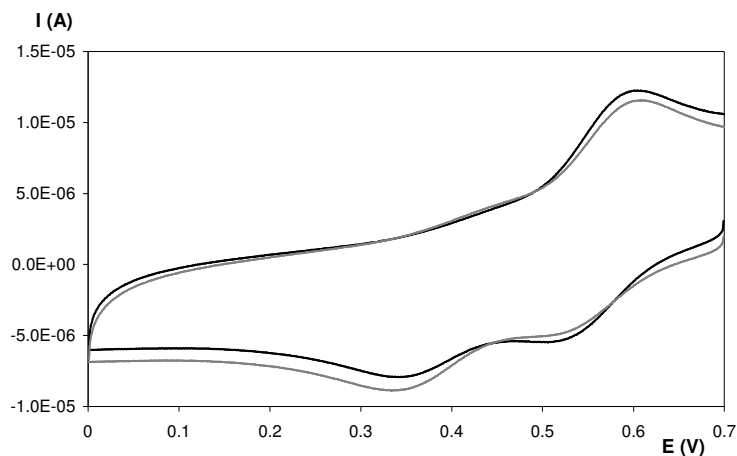


Figura VII-18. Voltamperometries cícliques del complex $4a(BF_4)_2$ a pH 7.04, enregistrades a 100 mV/s., fixant el potencial a 0.7 V durant 60 seg. (negre) i 180 seg. (gris) abans d'enregistrar la VC.

Finalment, si es realitzen voltamperometries cícliques a major velocitat d'escombrat (**Figura VII-19**), aquesta ona catòdica a potencial menor desapareix, confirmant així que cal associar-la a un producte de degradació del complex $4a^{2+}$ un cop oxidat.

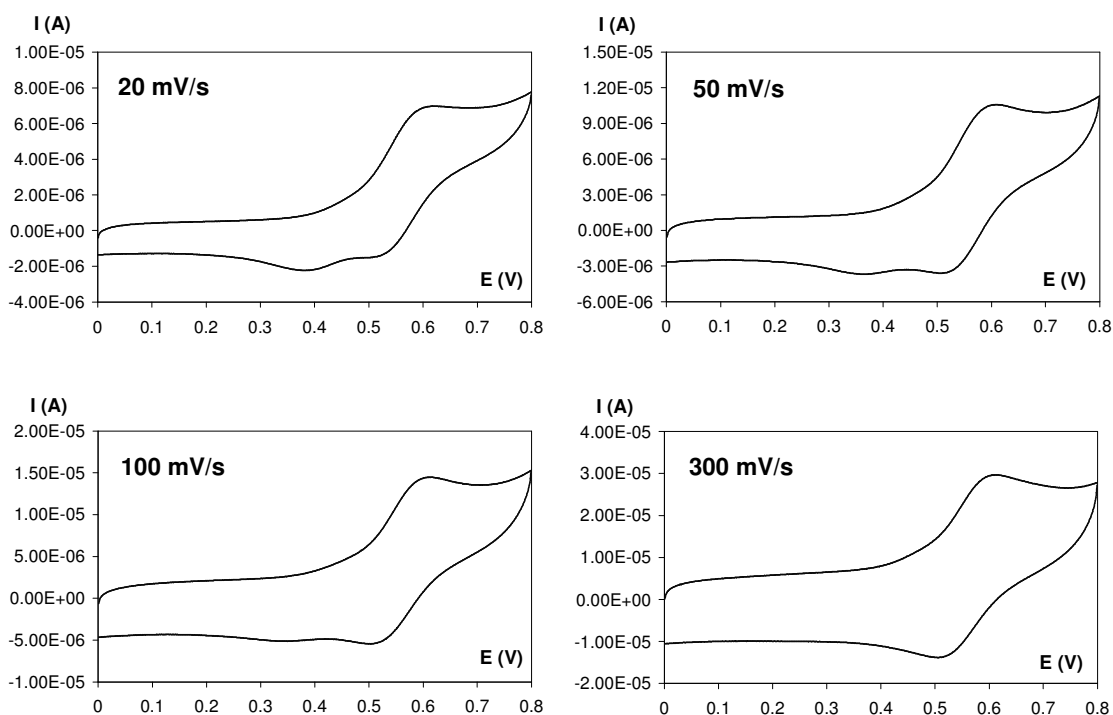


Figura VII-19. Voltamperometries cícliques a diferent velocitat d'escombrat d'una solució del complex $4a^{2+}$ a pH 7.04.

Amb aquestes dades es pot concloure que l'aquocomplex, a pH 7, no és estable a l'oxidació, sinó que tendeix a descompondre en una espècie diferent. Aquests resultats concorden amb els estudis realitzats per UV-Vis a aquest pH (*apartat VII.3.2.2.3*).

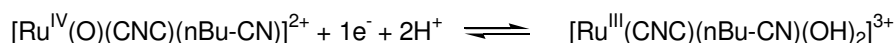
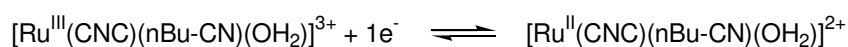
pH entre 0 i 5

En aquest rang de pH, només s'observa una ona electroquímica a $E_{1/2} = 0.648$ V vs SSCE, que es caracteritza per ser independent del pH. Aquesta tendència es manté fins a un valor de pH de 4.77, en què s'observa un canvi en el pendent de la línia en el diagrama. Aquest valor de pH representa el pKa de l'espècie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$:



$$\text{pKa}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2) = 4.77$$

De pH 4.77 i fins a pH bàsic tenim una ona bielectrònica, tal com s'ha comentat en l'apartat anterior. Vista la independència del pH de l'ona que s'observa entre pH 0 i 4.77, no és coherent pensar que es manté el sistema bielectrònic, ja que resulta impensable poder trobar una espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OH}_2$ en aquests sistemes. Així doncs, el procés bielectrònic se separa en dos processos monoelectrònics en aquest rang, que *a priori* són:



Experimentalment no s'observa l'ona corresponent a la parella redox Ru(IV)/Ru(III) entre pH 0 i 4.77 (no hi ha cap punt experimental dibuixat en el diagrama de Pourbaix). El fet que la parella redox Ru(IV)/Ru(III) no s'observi en medi àcid és habitual en aquest tipus de complexos i s'atribueix a problemes cinètics deguts a requeriments mecanístics imposats per la transferència electró-protó.^{17b}

En aquest rang de pH s'observa també una ona catòdica associada a la descomposició de l'aquocomplex per oxidació. Així, a tall d'exemple, la VC a pH 3.23 d'una solució del complex **4a**²⁺ mostra una anada a 0.737 V i dues tornades a 0.445 V i 0.598 V (**Figura VII-20**). La tornada a potencial major és la que correspon al complex inicial, mentre que la de 0.445 V es genera a causa de l'oxidació del complex en l'elèctrode. Tal com passava a pH = 7, si s'atura la VC just abans d'oxidar l'aquocomplex (0.6 V) no s'observa la tornada a 0.445 V (**Figura VII-20**). A més, disminuint la velocitat d'escombrat fins a 20 mV/s només s'observa la tornada a potencial menor, ja que s'ha donat prou temps per generar completament l'espècie resultant de l'oxidació (**Figura VII-21**). A velocitats d'escombrat ràpides (400 mV/s), s'observa una mica millor la tornada de l'aquocomplex inicial, però l'espècie derivada de l'oxidació és igualment majoritària, cosa que fa evident la rapidesa amb què aquesta es genera a aquests valors de pH.

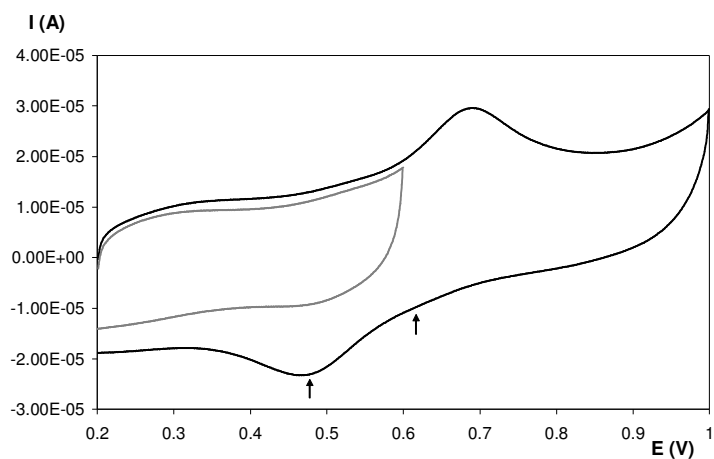


Figura VII-20. VC a pH 1 del complex $4a(\text{BF}_4)_2$ a 100 mV/s, emprant dos rangs diferents de potencial.

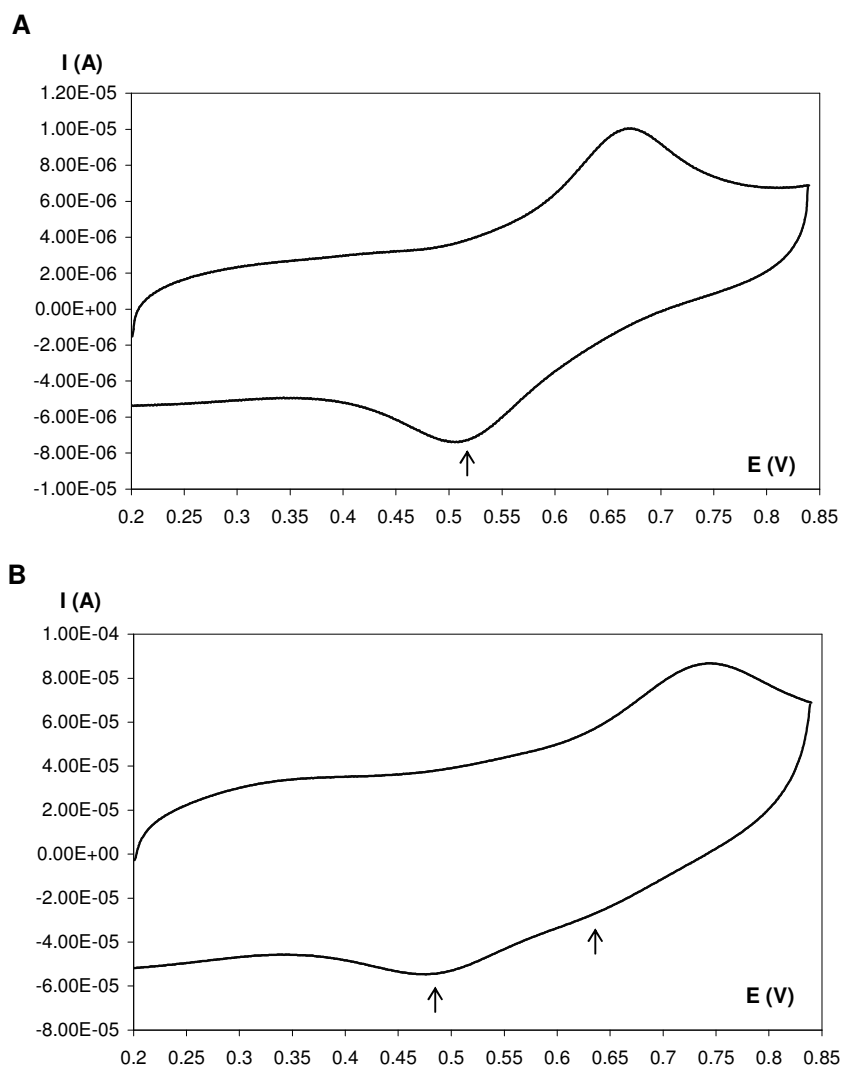


Figura VII-21. VC a pH 1 del complex $4a(\text{BF}_4)_2$ a (A) 20 mV/s i (B) 400 mV/s.

Per intentar demostrar l'existència de l'ona Ru(IV/III), que s'ha dibuixat amb una línia discontinua en el diagrama de la **Figura VII-16**, s'ha estudiat per VC el procés d'oxidació de l'aquocomplex inicial **4a(BF₄)₂** a pH 1. Concretament, s'ha realitzat una coulombimetria fixant el potencial a 0.73 V, és a dir sobre l'ona anòdica del procés Ru(III/II) de l'aquocomplex. Durant l'electròlisi s'observa un canvi gradual del color de la solució des de groc fins a violeta intens. Aquest mateix procés s'ha monitoritzat també per UV-Vis (veure *apartat VII.3.2.2.2*), observant-se el pas d'un electró durant l'experiment d'oxidació química emprant Ce(IV). Si bé s'esperaria que s'hagués generat l'espècie Ru^{III}-OH₂, l'espectre UV-Vis ha portat a postular la naturalesa dimèrica amb pont μ-oxo (Ru^{III}-O-Ru^{III}) de l'espècie oxidada formada. La formació d'aquest dímer impedeix arribar a l'estat d'oxidació Ru^{IV}=O.

La VC de la solució oxidada electroquímicament (violeta), iniciant l'escombrat de potencial a 0 V, mostra l'anada a 0.73 V de l'aquocomplex inicial, una petita espatlla al començament d'aquesta (0.62V) i només una tornada a 0.48 V, que sembla que correspon al pic anòdic de 0.62 V (**Figura VII-22**).

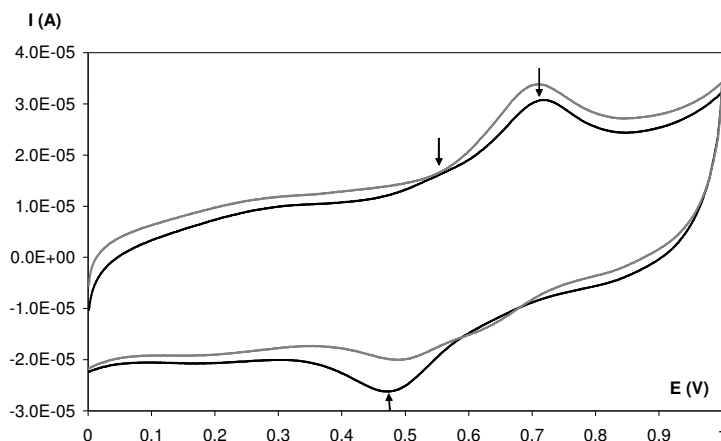


Figura VII-22. Voltamperometries cícliques de **4a(BF₄)₂** (en gris) i del producte d'oxidació a 0.73 V (en negre), a pH 1.

Aquest resultat s'explica pel fet d'haver començat la VC a 0 V, potencial suficient per reduir l'espècie violeta oxidada. La seva reducció permet observar l'anada del complex **4a²⁺** a la VC, a 0.73 V. La petita espatlla a 0.62 V correspondria en principi a una oxidació del dímer format. Aquesta hipòtesi es demostra fent la VC del complex oxidat a diferents velocitats d'escombrat, començant la VC a 1.0 V i arribant fins a 0.35 V. Com s'observa a la **Figura VII-23**, en incrementar la velocitat d'escombrat l'anada a 0.62 V va guanyant intensitat en detriment de la de 0.73 V. En canvi, a 20 mV/s, gairebé no s'aprecia l'anada a 0.62 V. Com més ràpidament s'enregistra la VC, hi ha menys temps perquè el dímer es redueixi i, per tant, a la VC s'observa la seva ona amb una intensitat més important respecte a la de l'aquocomplex.

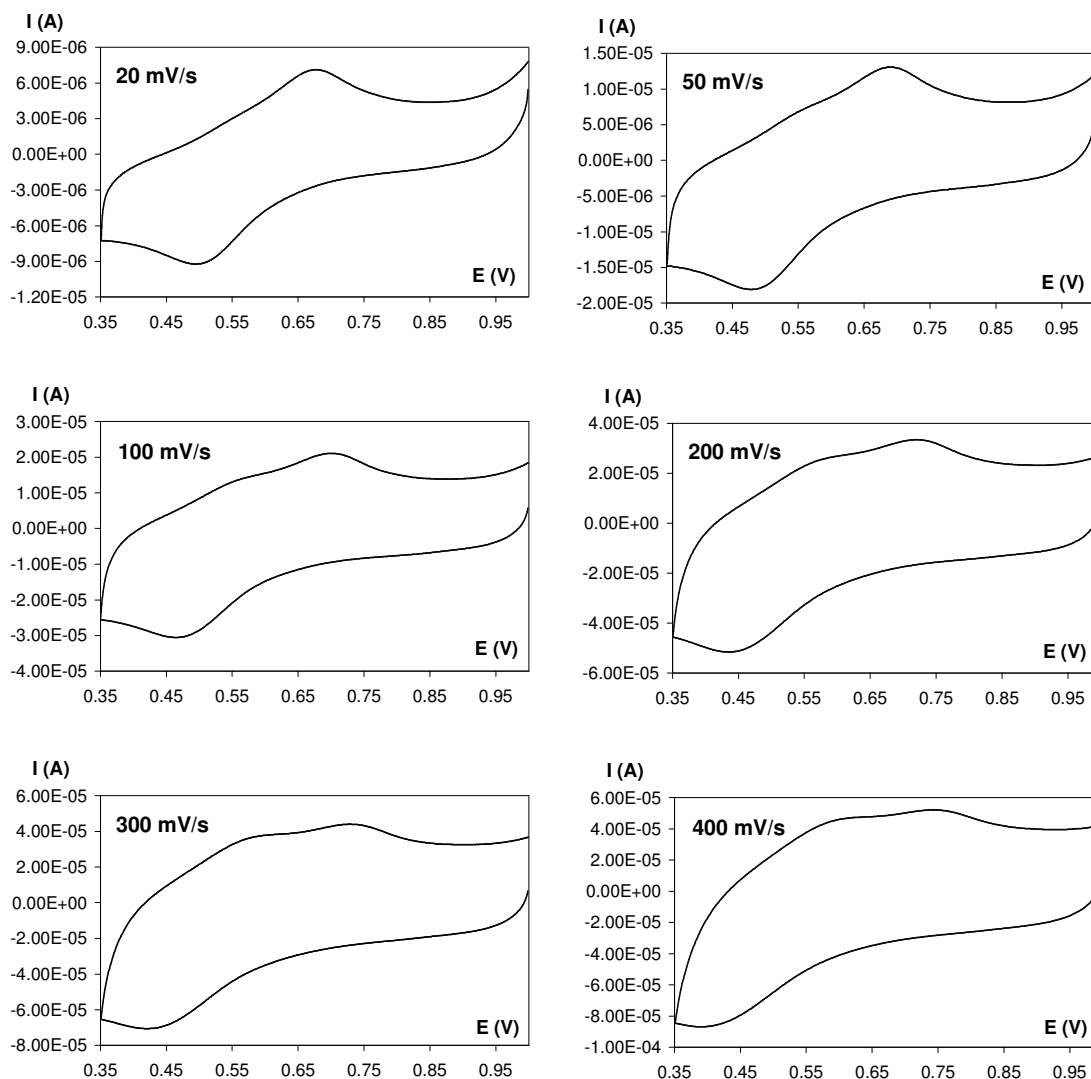
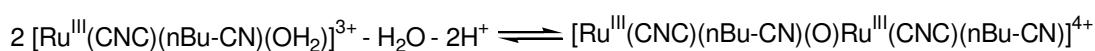
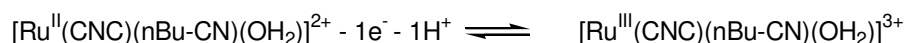


Figura VII-23. Voltamperometries cíclics de l'espècie oxidada a 0.73V a diferents velocitats d'escombrat.

Després d'aquests estudis, es pot afirmar que en aquest rang de pH, tot i haver representat en el diagrama de Pourbaix l'ona Ru(IV/III) en forma de línia discontinua, no s'ha pogut arribar a generar l'espècie d'oxidació a dos electrons, ja que un cop formada l'espècie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ aquesta dimeritza de forma instantània generant un nou complex. Es pot postular que té lloc el següent conjunt d'equilibris:



També s'ha observat que la reducció del dímer de Ru^{III} permet obtenir novament l'aquocomplex de partida.

VII.3.4. Comparació de $4a^{2+}$ amb altres aquocomplexos relacionats

La **Taula VII-5** recull els valors de pK_a i les dades electroquímiques de l'aquocomplex $4a^{2+}$ juntament amb les d'altres aquocomplexos polipiridílics de ruteni relacionats, amb la finalitat de realitzar una comparació. Es tracta de la mateixa taula comentada en el capítol III, però completada amb el nou aquocomplex obtingut (veure entrada 5).

Taula VII-5. Dades electroquímiques a pH 7.0 (en solució aquosa tamponada amb fosfats ($\mu = 0.1$ M)) i pK_a per al complex $4a^{2+}$ i altres complexos Ru-aqua relacionats.

Complex ^a	$E_{1/2}$ (V)			$\Delta E_{1/2}$ ^b	$pK_a(II)$ ^c	$pK_a(III)$ ^c	ΣE_L ^d
	IV/III	III/II	IV/II				
1 [Ru(trpy)(acac)(OH ₂) ⁺	0.56	0.19	0.38	370	11.2	5.2	0.59
2 cis-[Ru(trpy)(pic)(OH ₂) ⁺	0.56	0.38	0.47	220	10.0	3.7	0.75
3 [Ru(trpy)(tmen)(OH ₂) ²⁺	0.59	0.36	0.48	130	10.8	0.9	0.87
4 [Ru(CNC)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.50	0.45	0.48	50	10.9	2.3	1.14
5 [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂) ²⁺ , $4a^{2+}$	-	-	0.55	0	11.9 ^e	4.8	1.06
6 [Ru(bpea)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.46	0.34	0.40	120	11.1	1.2	1.19
7 [Ru(bpy) ₂ (py)(OH ₂) ²⁺	0.53	0.42	0.48	110	9.7	1.7	1.27
8 [Ru(trpy)(bpy)(OH ₂) ²⁺	0.62	0.49	0.56	130	9.7	1.7	1.27
9 [Ru(bpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂) ²⁺	0.76	0.50	0.63	260	-	-	1.39
10 [Ru(trpy)(dppene)(OH ₂) ²⁺	1.53	1.17	1.35	360	-	-	1.45

^a Abreviatura dels lligands: *trpy* = 2,2':6',2''-terpiridina, *bpy* = 2,2'-bipiridina, *bpea* = *N,N*-bis(2-piridilmetil)etilamina, *tmen* = *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina, *dppene* = bis(difenilfosfino)etè, *phen* = 1,10-fenantrolina, *acac* = anió acetilacetona.

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

^c $pK_a(II)$ i $pK_a(III)$ representen el pK_a de les espècies $Ru^{II}-OH_2$ i $Ru^{III}-OH_2$ corresponents, respectivament.

^d ΣE_L (V vs NHE).

^e trobat a partir del diagrama de Pourbaix.

El valor de ΣE_L per a aquest nou complex, $4a^{2+}$, s'ha calculat a partir del valor de $\Sigma E_L = 1.14$ trobat per al complex $[Ru(CNC)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ en el capítol III. A partir d'aquesta dada és possible calcular la contribució del lligand biscarbènec de la manera següent:

$$\Sigma E_L ([Ru(CNC)(bpy)(OH_2)]^{2+}) = E_L(bpy) + E_L(CNC) = (2 \times 0.259) + E_L(CNC) = 1.14$$

$$E_L(CNC) = 0.622$$

A partir d'aquest valor de $E_L(\text{CNC})$, i sabent per l'article de Lever¹⁹ quina és la contribució d'una piridina (0.25), es pot trobar la contribució de cada grup carbènic individual segons l'expressió següent:

$$E_L(\text{CNC}) = 0.622 = E_L(\text{N}) + 2 \times E_L(\text{C}) = 0.25 + 2 \times E_L(\text{C})$$

$$E_L(\text{C}) = 0.186$$

Així doncs, cada carbè contribueix en 0.186. El nou lligand nBu-CN està format per una piridina i un carbè idèntic als que constitueixen el lligand CNC. Així, la contribució d'aquest nou lligand al ΣE_L es pot calcular segons l'expressió següent:

$$E_L(\text{nBu-CN}) = E_L(\text{N}) + E_L(\text{C}) = 0.25 + E_L(\text{C}) = 0.25 + 0.186 = 0.436$$

Finalment, només resta sumar les contribucions del lligand CNC i del nBu-CN per trobar el valor de $\Sigma E_L(4a^{2+})$:

$$\Sigma E_L(4a^{2+}) = E_L(\text{CNC}) + E_L(\text{nBu-CN}) = 0.622 + 0.436 = 1.06$$

Si es representa el valor de $\Delta E_{1/2}$ vs ΣE_L ²⁰ utilitzant les dades contingudes a la **Taula VII-5** s'obté el gràfic representat a la **Figura VII-24**. A la representació realitzada per Meyer s'observa que els complexos s'alineen clarament seguint dues tendències lineals diferents en funció de la seva capacitat donadora o acceptora de densitat electrònica. A més, el gràfic suggereix que valors de ΣE_L entre 0.9 i 1.1 haurien de generar un complex amb un estat d'oxidació III inestable pel que fa a la desproporció ($\Delta E_{1/2} \approx 0$): $2 \text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{Ru(IV)}$.

¹⁹ Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271.

²⁰ Doveloglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4120.

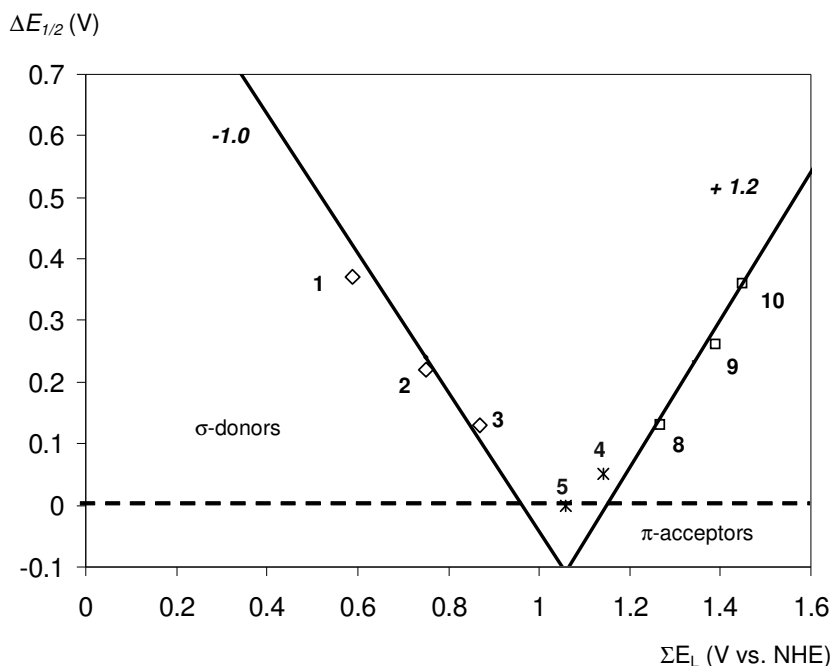


Figura VII-24. Gràfic dels valors $\Delta E_{1/2}$ observats experimentalment vs ΣE_L . La numeració assignada als punts es correspon amb les entrades de la **Taula VII-5**.

Els dos punts nous introduïts a la representació (punts 4 i 5), corresponents als complexos carbènics de ruteni II preparats en aquesta tesi doctoral, segueixen la tendència del gràfic de Meyer. Si la introducció de dos carbens en lloc de dos anells de piridina coordinant al metall en el complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, en comparació amb el $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, ha provocat una marcada disminució de la zona d'estabilitat de l'estat d'oxidació III ($\Delta E_{1/2} = 50$ mV, veure capítol III), amb la introducció d'un tercer anell carbènic, substituint la *bpy* pel lligand nBu-CN, s'ha aconseguit l'objectiu que ens havíem proposat, consistent en tenir un sistema situat en el valor de ΣE_L en què es prediu un estat d'oxidació III inestable a la desproporció. L'estudi de les propietats espectroscòpiques i redox d'aquest aquocomplex $4\mathbf{a}^{2+}$ recolzen aquesta afirmació, en indicar que es té un sistema bielectrònic en un rang de pH molt ampli ($\Delta E_{1/2} = 0$ mV des de pH entorn de 5 i fins a 14).

Resulta molt interessant, doncs, estudiar la implicació catalítica d'aquest fet en reaccions d'oxidació (especialment en l'epoxidació d'olefines), i realitzar una comparació amb altres complexos per establir si existeix alguna relació entre el valor de $\Delta E_{1/2}$ i l'activitat i la selectivitat mostrades pels sistemes catalítics basats en aquocomplexos de ruteni.

VII.3.5. Reacció fotoquímica d'isomerització

L'energia de la llum en la regió 200-800 nm varia entre 143 i 36 Kcal mol⁻¹ i, per tant, no és sorprenent que els enllaços químics puguin veure's afectats en absorbir-ne.²¹

En els primers estadis de la síntesi dels complexos que apareixen en aquest capítol, es va aïllar sense problemes el bromocomplex **3(PF₆)** pur en forma de l'isòmer **A (3a(PF₆))** (veure **Figura VII-3**). Tanmateix, en intentar generar l'aquocomplex corresponent, **4a(BF₄)₂**, a partir d'aquest sense cap precaució extra durant la síntesi, s'obtenia un sòlid groc que per voltamperometria cíclica mostrava clarament dues ones. En repetir la reacció tenint precaució de la llum, tant durant la síntesi com durant l'aïllament del producte, es va veure que el sòlid aïllat ara només presentava una de les dues ones electroquímiques observades anteriorment, i que corresponia a l'isòmer **A** pur del complex **4(BF₄)₂** objectiu (**4a(BF₄)₂**). Tanmateix, en dissoldre aquest sòlid i deixar-lo exposat a la llum ambiental durant la caracterització electroquímica, es va observar l'aparició gradual amb el temps de la segona ona observada en la síntesi anterior. Aquesta observació va fer evident que l'aquocomplex **4a(BF₄)₂** patia algun tipus de transformació estructural induïda per la llum. Així doncs, va resultar interessant estudiar l'efecte de la irradiació lumínica sobre els complexos sintetitzats en aquest capítol per diferents tècniques.

VII.3.5.1. Espectroscòpia UV-Vis

Els dos complexos triscarbènics preparats, **3a(PF₆)** i **4a(BF₄)₂**, pateixen una conversió neta en una segona espècie per acció de la llum i es mantenen inalterats en solució si aquesta es guarda a les fosques. La transformació fotoquímica s'ha monitoritzat en primera instància per UV-Vis. La **Figura VII-25** mostra la variació dels espectres d'UV-Vis a diferents temps d'irradiació. Per als dos complexos s'observen punts isobèstics durant la transformació, cosa que indica que té lloc una conversió neta entre les espècies inicial i final. Comparant els gràfics per als dos complexos, es pot concloure que té lloc un mateix tipus de transformació, ja que els espectres varien de manera idèntica: les bandes del complex inicial entre 350 i 450 nm disminueixen, mentre que les de la zona de 300 nm es van fent lleugerament més intenses. Per altra banda, entorn de 320 nm per a l'aquocomplex i de 340 per al bromocomplex va apareixent progressivament una nova banda ampla.

²¹ Garcia, C. G.; de Lima, J. F.; Iha, N. Y. M. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 219.

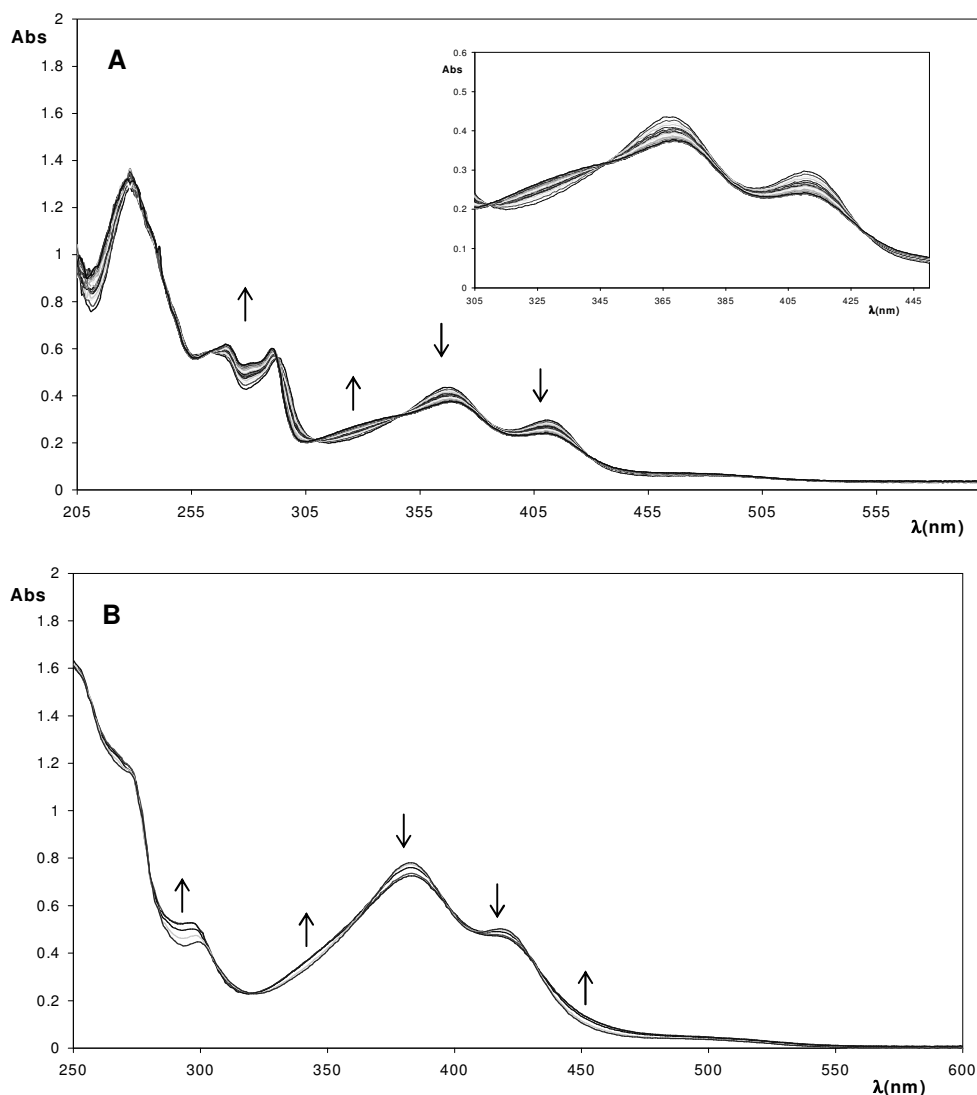


Figura VII-25. Conversió fotoquímica a 20 °C del complex (A) $4a(\text{BF}_4)_2$ durant un dia en tampó fosfat a pH 7 i (B) $3a(\text{PF}_6)$ durant dos dies en diclorometà. En el cas del gràfic B la conversió d'una espècie en l'altra no és total.

VII.3.5.2. Espectroscòpia ^1H -RMN

La transformació fotoquímica experimentada per $4a(\text{BF}_4)_2$ i $3a(\text{PF}_6)$ es pot seguir fàcilment per RMN de protó. Havent vist per UV-Vis que ambdós complexos pateixen el mateix tipus de transformació, s'ha realitzat l'estudi detallat per a l'aquocomplex, ja que la transformació és més ràpida i gairebé total en un temps raonable.

La **Figura VII-26** mostra l'espectre de RMN del complex $4a(\text{BF}_4)_2$ enregistrat immediatament després de fer la dissolució en acetona(d_6), i després de 24 hores, havent mantingut el tub exposat a la llum ambiental. Es pot observar clarament que al cap d'un dia (**Figura VII-26A**), tot i que encara s'aprecien restes del complex inicial en l'espectre, s'ha generat una nova espècie. L'assignació completa de l'espectre del nou complex ha estat possible gràcies a la realització d'experiments bidimensionals que es recullen en el material suplementari.¹¹

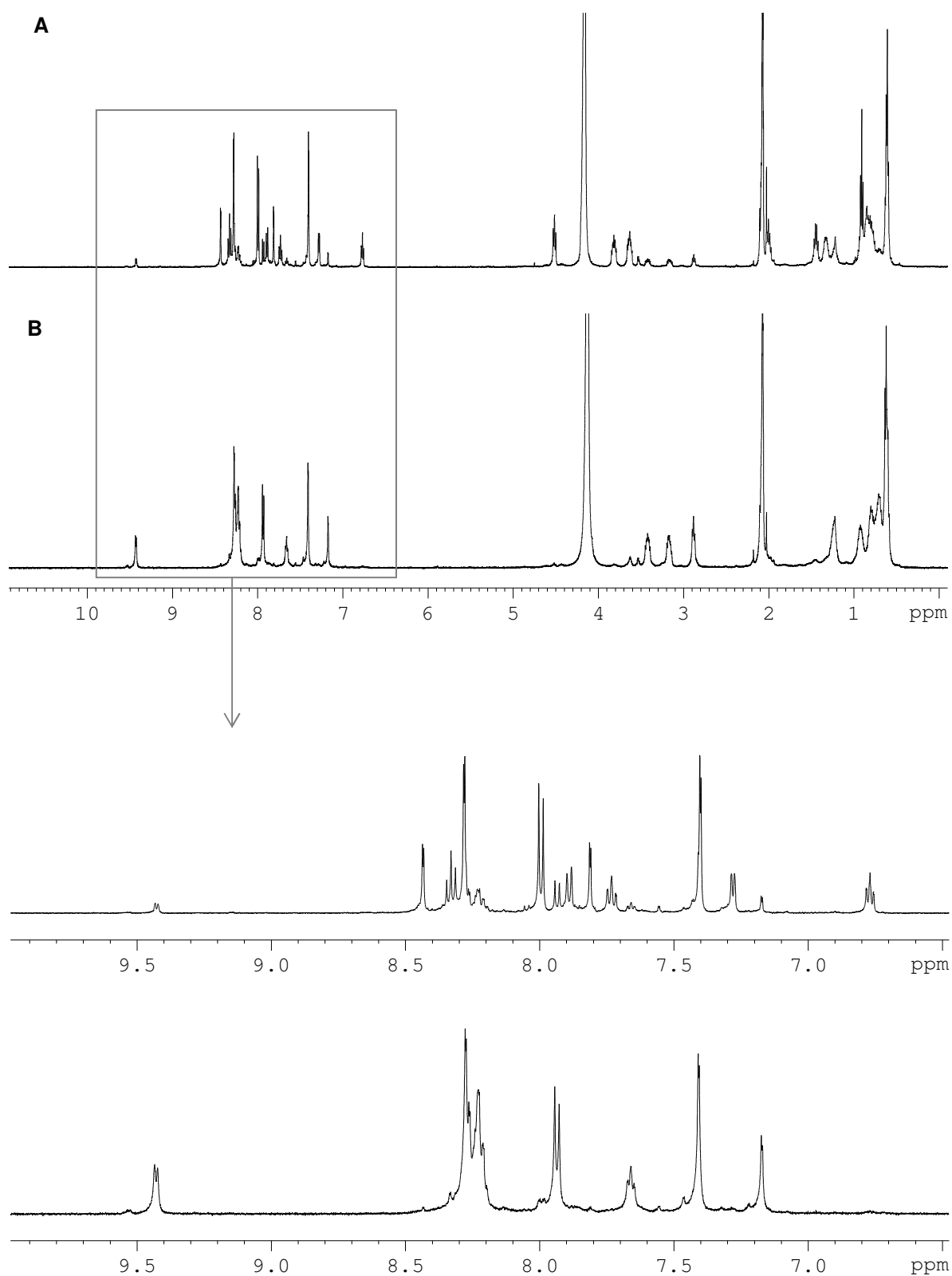


Figura VII-26. Espectres de ^1H -RMN en acetona(d_6) del complex $4\mathbf{a}(\text{BF}_4)_2$: (A) després de 24 hores en solució i exposat a la llum ambiental i (B) immediatament després de preparar-ne la dissolució.

S'ha vist que els desplaçaments químics concorden perfectament amb l'estructura de l'isòmer **B** del complex $4(\text{BF}_4)_2$ ($4b(\text{BF}_4)_2$) (Figura VII-27), en què l'anell de piridina del lligand nBu-CN es troba en *trans* al lligand aqua. Així doncs, té lloc un procés de fotoisomerització del complex $4a(\text{BF}_4)_2$. La Taula VII-6 recull els desplaçament químics de cada un dels isòmers.

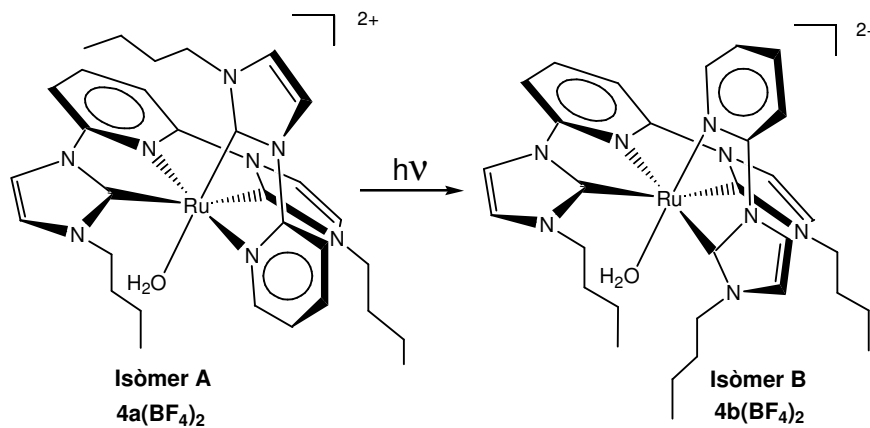


Figura VII-27. Procés d'isomerització fotoquímica de $4a(\text{BF}_4)_2$.

Taula VII-6. Desplaçaments químics de ^1H -RMN per als dos isòmers del complex 4^{2+} .

		Complex		
		Protó	$4\mathbf{a}(\text{BF}_4)_2$	$4\mathbf{b}(\text{BF}_4)_2$
Lligand CNC	H2, H10		7.40	7.40
	H3, H9		8.27	8.28
	H5, H7		7.93	7.99
	H6		8.24	8.33
	H12, H16		3.16-3.41	3.63-3.82
	H13, H17		0.93-1.23	0.84-1.33
	H14, H18		0.70	0.78-0.83
	H15, H19		0.62	0.62
Lligand nBu-CN	H20		9.43	7.28
	H21		7.66	6.77
	H22		8.22	7.73
	H23		8.25	7.89
	H26		8.26	8.43
	H27		7.18	7.81
	H28		2.89	4.51
	H29		0.97	2.0
	H30		0.70	1.45
	H31		0.62	0.90

En aquest tipus de complexos l'electronegativitat del lligand que ocupa la sisena posició de coordinació té una influència important en el valor del desplaçament químic dels protons que es troben propers a aquest lligand en l'espai. En passar de l'isòmer **A** a l'isòmer **B** del complex, la variació més important pel que fa a posició relativa respecte al lligand aqua la pateix el lligand bidentat nBu-CN. En l'isòmer **A**, és l'anell de piridina el més proper espacialment a l'aigua coordinada (protons H20-H23), mentre que en l'isòmer **B** és l'anell carbènic (protons H26-H31) (veure **Figura VII-27**). Si mirem els valors de la **Taula VII-6**, en passar de $4\mathbf{a}(\text{BF}_4)_2$ a $4\mathbf{b}(\text{BF}_4)_2$ els protons H20-H23 presenten valors de ppm significativament menors (sobretot en el cas del protó H20, que en $4\mathbf{a}(\text{BF}_4)_2$ és el més proper a l'espai al lligand aqua), i, contràriament, els valors augmenten substancialment per a H26-H31. L'augment del valor del desplaçament

químic és sobretot rellevant en el cas de la cadena n-Bu del lligand nBu-CN (H28-H31), ja que queda orientada cap al lligand aqua (**Figura VII-28**).

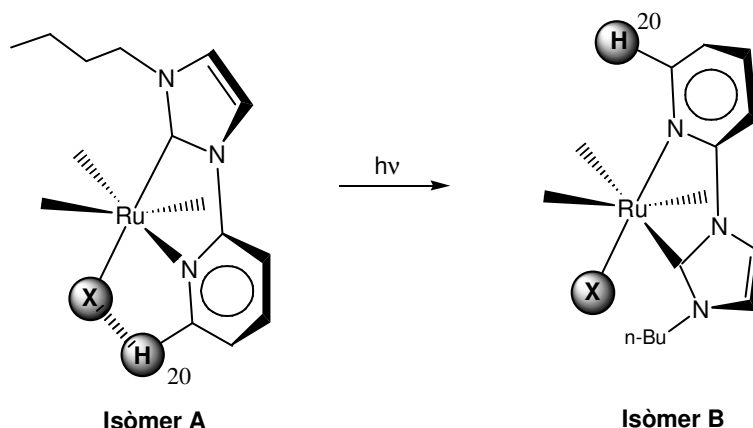


Figura VII-28. Representació esquemàtica que mostra la proximitat relativa del protó H20 del lligand nBu-CN al lligand variable X en els dos isòmers del complex 4^{2+} .

VII.3.5.3. Voltamperometria cíclica

El procés de fotoisomerització s'ha estudiat també mitjançant tècniques electroquímiques.

Irradiant una solució del bromocomplex **3a**(PF₆) en diclorometà a 20 °C durant tres dies, es pot observar per VC que l'ona Ru(III)/Ru(II) del complex inicial a 0.77 V va perdent intensitat, paral·lelament a l'aparició d'una nova ona a potencial menor (0.68 V), corresponent a l'isòmer **B** del complex (**Figura VII-29**). La conversió és progressiva amb el temps d'exposició, però a partir de tres dies d'irradiació ja no s'observa cap evolució significativa. Sembla, doncs, que s'arriba a un equilibri entre els dos isòmers.

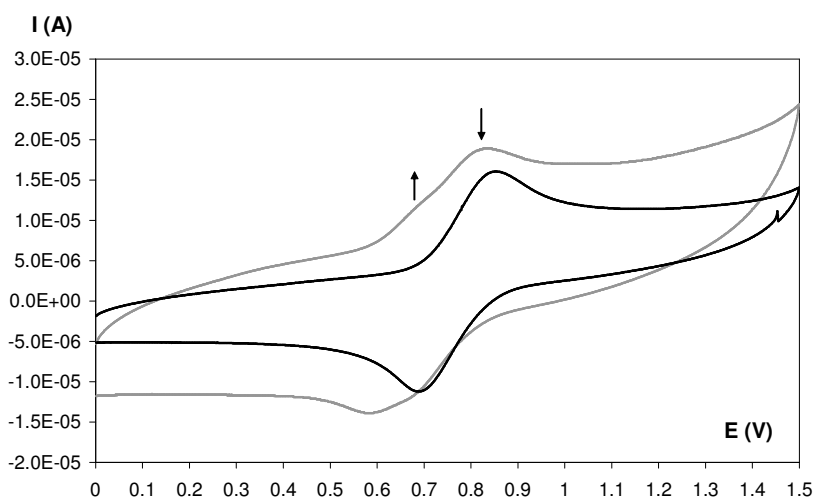


Figura VII-29. Voltamperometria cíclica d'una solució de **3a**(PF₆) en CH₂Cl₂ + TBAH mantinguda a les fosques (en negre) i de la mateixa solució després de tres dies d'irradiació lumínica (en gris).

En el cas de l'aquocomplex $4a(\text{BF}_4)_2$ s'ha realitzat el mateix experiment però en medi aquós a pH 7. En aquest cas, la transformació d'un isòmer en l'altre és gairebé total en només 16 hores d'exposició i va en el mateix sentit que per a $3a(\text{PF}_6)$, apareixent una nova ona a $E_{1/2} = 0.44$ V a mesura que desapareix l'ona del complex inicial a 0.56 V (**Figura VII-30**).

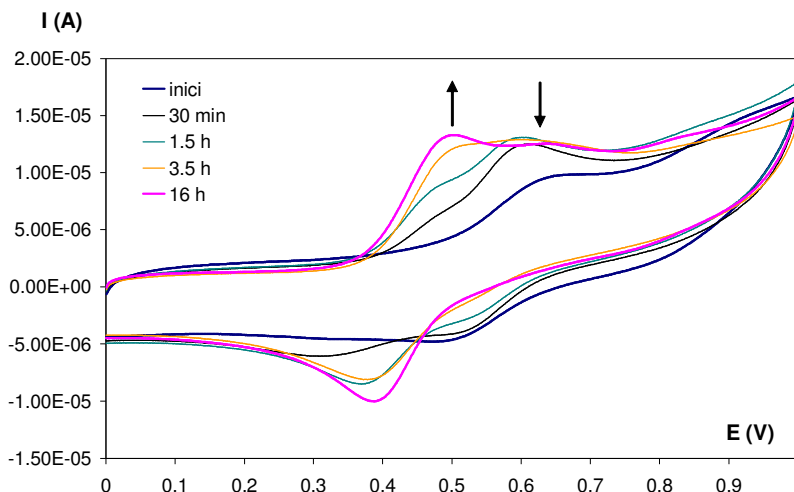


Figura VII-30. Voltamperometries cícliques a diferent temps d'exposició d'una solució de $4a(\text{BF}_4)_2$ en tampó fosfat a pH 7.

VII.3.5.4. Propietats redox i espectroscòpiques de l'aquocomplex $4b(\text{BF}_4)_2$

L'isòmer **B** utilitzat en la caracterització s'ha preparat en tots els casos per irradiació de les solucions corresponents de l'isòmer **A**, mantingudes a 20 °C, durant 24 hores (temps suficient per assegurar la conversió quantitativa d'un isòmer en l'altre). Els experiments amb $4b(\text{BF}_4)_2$ s'han pogut realitzar sense tenir precaució de la llum.

Pel que fa a les seves propietats redox, l'isòmer generat fotoquímicament, $4b(\text{BF}_4)_2$, presenta dependència del potencial amb el pH en tractar-se d'un aquocomplex. El diagrama de Pourbaix s'ha construït a la vegada per als dos isòmers (**A** i **B**), ja que les seves ones respectives es poden diferenciar perfectament quan es realitza l'estudi electroquímic de $4a(\text{BF}_4)_2$ sense tenir precaució de la llum. La **Figura VII-31** mostra el diagrama de Pourbaix obtingut per als dos isòmers de forma conjunta.

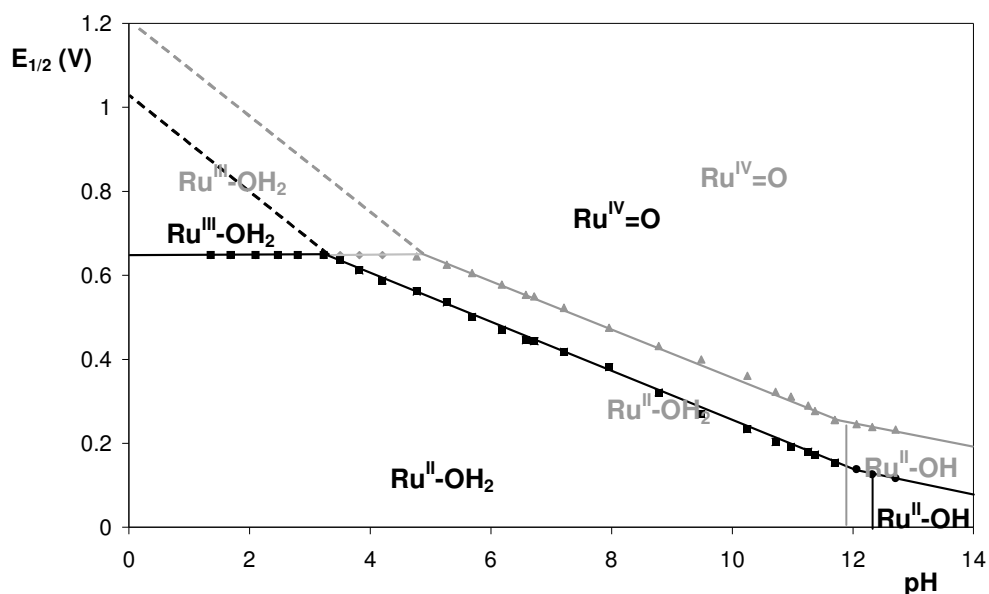


Figura VII-31. Diagrama de Pourbaix conjunt per a $4a(\text{BF}_4)_2$ (en gris) i $4b(\text{BF}_4)_2$ (en negre).

Com es pot observar, la dependència del pH d'ambdós isòmers és pràcticament equivalent. La interpretació del diagrama de Pourbaix per a $4b(\text{BF}_4)_2$ és, doncs, completament anàloga a $4a(\text{BF}_4)_2$, només canviant els rangs de pH en estudi en funció del valor de pK_a dels estats d'oxidació II i III (indicats pel canvi de pendent de les rectes en el diagrama, veure *apartat VII.3.3.2*). Així doncs, l'isòmer $4b(\text{BF}_4)_2$ mostra un procés redox a dos electrons en un rang de pH més ampli que $4a(\text{BF}_4)_2$.

El potencial de la parella redox Ru(IV/II) és menor per a l'isòmer $4b(\text{BF}_4)_2$ en el rang de pH que va des de 3 fins a 14. Per exemple, a pH 7.21 trobem que $E_{1/2}$ (Ru(IV/II)) = 0.523 V per a $4a(\text{BF}_4)_2$, i 0.418 V per a $4b(\text{BF}_4)_2$. Aquesta diferència de 105 mV que mostren les VC dels dos isòmers al mateix valor de pH és sorprenent. Tanmateix, a la literatura es troben exemples en què en passar d'un complex *cis* al seu isòmer *trans* els potencials varien més de 100 mV. Un exemple són els isòmers *cis* i *trans* del complex $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{pic})(\text{OH}_2)]^+$ (Taula VII-7).²⁰

Taula VII-7. Paràmetres electroquímics per dos isòmers del mateix aquocomplex de ruteni.^a

Isòmer ^c	$E_{1/2}$ (III/II) (V)	$E_{1/2}$ (IV/III) (V)	$E_{1/2}$ (IV/II) (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V) ^b
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{pic})(\text{OH}_2)]^+$	0.21	0.45	0.33	0.24
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{pic})(\text{OH}_2)]^+$	0.38	0.56	0.47	0.22

^a En H_2O i a pH 7.0, T = 22 °C, I = 0.1 M. Potencials respecte a SSCE. ^b $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{Ru(IV/III)}) - E_{1/2}(\text{Ru(III/II)})$. ^c Abreviatures: pic = anió picolinat.

En el cas dels nostres complexos, el menor valor de potencial de l'isòmer **4b**²⁺ respecte a **4a**²⁺ ens indica que en l'isòmer format fotoquímicament (**4b**²⁺) hi ha més σ -donació per part del conjunt dels lligands. Dit d'una altra manera, la disposició dels lligands CNC i nBu-CN en l'isòmer **4b**²⁺ afavoreix més l'estabilitat de l'estat d'oxidació elevat del ruteni que la que presenten en l'isòmer **4a**²⁺. Una possible explicació del menor potencial està relacionada amb el fet que les estructures isomèriques de tipus **A** (**3(a-b)**⁺, **4(a-b)**²⁺) presenten una certa interacció per pont d'hidrogen entre el lligand monodentat i el protó H₂O piridílic (veure **Figura VII-28**). Aquesta característica pot disminuir el grau de densitat electrònica cedida pel lligand monodentat al metall, provocant així que el potencial redox sigui major.

Com a exemple, la **Figura VII-32** mostra diferents VC i DPV d'una solució de l'isòmer **4a**²⁺, que ha restat oberta a la llum, a tres valors de pH diferents. Es poden observar clarament les ones dels dos isòmers a pH bàsic i neutre, i el solapament d'aquestes en una sola ona a pH àcid. A pH bàsic, la DPV mostra més proporció de l'isòmer **B** que a pH neutre. Aquesta diferent intensitat de les ones dels dos isòmers entre pH neutre i bàsic s'explica pel diferent temps d'exposició a la llum de la solució durant la realització dels experiments. Com més temps d'exposició, més quantitat de l'isòmer **A** inicial s'ha convertit en el **B**.

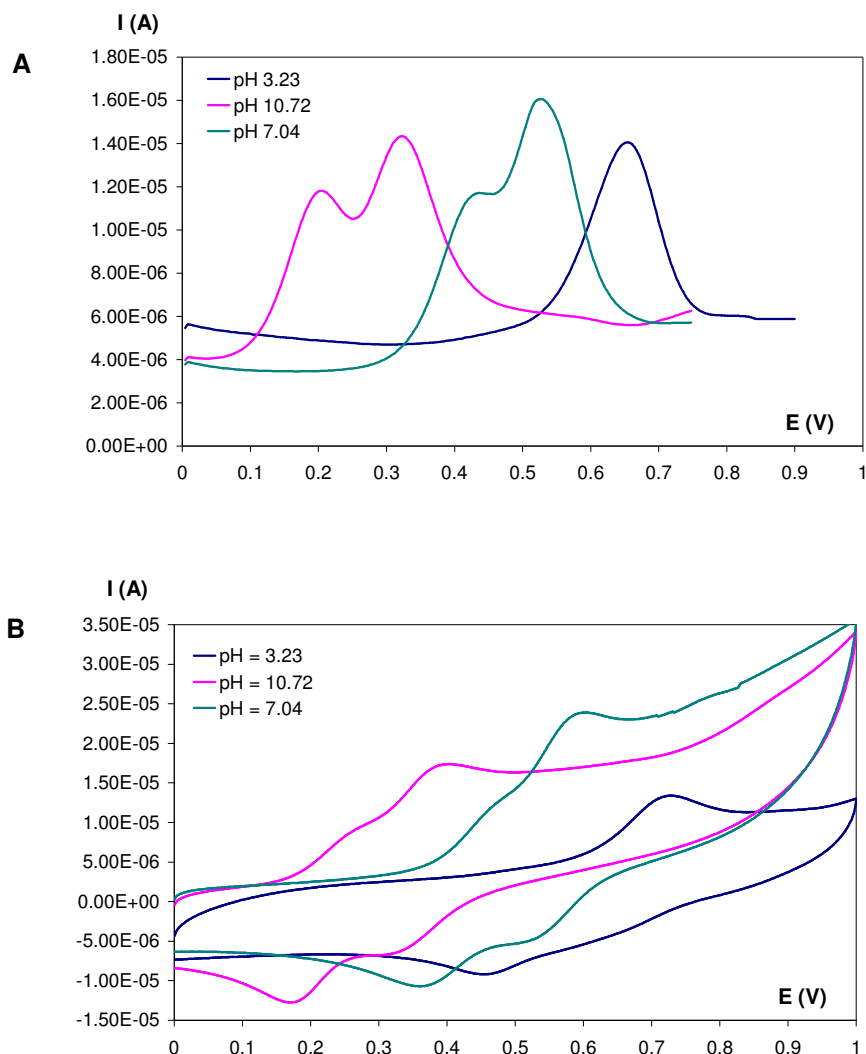


Figura VII-32. Comportament redox a tres valors diferents de pH dels complexos $4a^{2+}$ i $4b^{2+}$. (A) Voltamperometries de puls diferencial (DPV) i (B) Voltamperometries cícliques (VC) corresponents.

S'ha calculat el valor del pK_a de l'espècie $4b^{2+}$ mitjançant una valoració espectrofotomètrica àcid-base, seguint el procediment utilitzat per a l'isòmer $4a^{2+}$ (veure *apartat VII.3.2.2.1*). La **Figura VII-33** mostra els canvis espectrals que s'observen durant el procés de desprotonació de l'aquocomplex per obtenir l'hidroxocomplex corresponent ($Ru^{II}-OH$). Com és habitual, s'observa un desplaçament de les bandes cap al vermell a causa de la major capacitat π -donora dels lligands en la seva forma desprotonada, acompanyat de l'aparició de punts isobèstics nets (289, 307 i 376 nm) que evidencien una conversió neta entre les dues espècies.

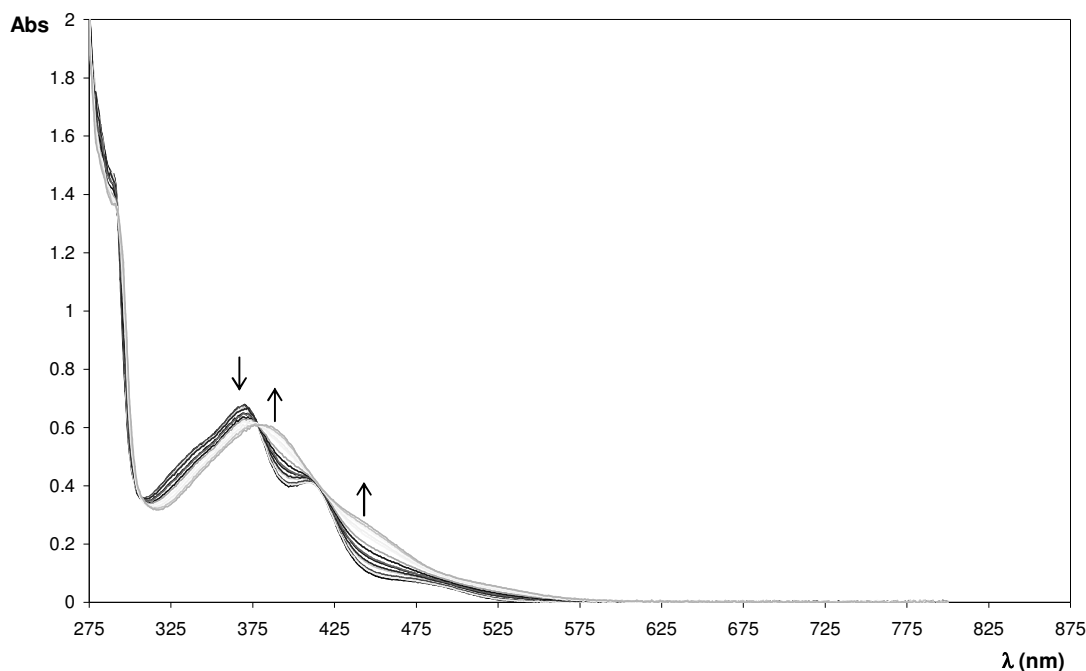


Figura VII-33. Valoració espectrofotomètrica àcid-base del complex $4b^{2+}$ (1.10^{-4} M) per addicions consecutives de 50 μ L de NaOH 5M. Els valors de pH avaluats són 10.67, 10.90, 10.98, 11.27, 11.34, 11.55, 11.61, 11.76, 11.87, 12.03, 12.12, 12.22, 12.27, 12.34.

De forma equivalent a l'isòmer $4a^{2+}$, no ha estat possible experimentalment enregistrar espectres a valors de pH superiors als representats a la **Figura VII-33**, impossibilitant l'obtenció de l'espectre UV-Vis de l'hidroxocomplex pur. Així doncs, s'ha calculat el valor del pK_a mitjançant el mètode iteratiu ja utilitzat per a $4a^{2+}$. El valor obtingut de pK_a és de 12.3, lleugerament superior al trobat per a $4a^{2+}$. Això s'explica perquè, com ja s'ha comentat abans, els lligands tenen més capacitat σ -donora en l'isòmer $4b^{2+}$ que en el $4a^{2+}$, fent-lo menys àcid. Per altra banda, el pK_a trobat concorda perfectament amb el que es dedueix a partir del diagrama de Pourbaix (**Figura VII-31**).

A banda de la seva implicació en les propietats electròniques dels lligands, el menor potencial redox de l'isòmer $4b^{2+}$ implica també una major estabilitat, i per tant una menor reactivitat, de l'estat d'oxidació elevat del metall ($Ru^{IV}=O$). Considerant que per a l'isòmer $4a^{2+}$ no s'ha pogut caracteritzar completament l'espècie $Ru^{IV}=O$ a causa de la seva elevada reactivitat, ens ha semblat interessant intentar-ho amb $4b^{2+}$, ja que es preveu que sigui lleugerament menys reactiva. Amb aquesta finalitat, s'han realitzat valoracions espectrofotomètriques redox de l'isòmer generat fotoquímicament a pH 1 i a pH 7.

En primer lloc, l'oxidació de l'aquocomplex $4b^{2+}$ a pH 1 s'ha realitzat químicament, emprant Ce(IV) com a agent oxidant i seguint el mateix procediment que per a $4a^{2+}$ (veure *apartat VII.3.2.2.2*). Malauradament, i de forma equivalent a l'altre isòmer estudiat, l'addició d'un equivalent de Ce(IV) també ha tingut com a resultat la dimerització instantània de l'espècie

$\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ per generar el que semblaria un dímer amb un pont $\mu\text{-oxo}$ (solució de color violeta). Aquesta espècie dimèrica no mostra oxidacions subseqüents (**Figura VII-34**).

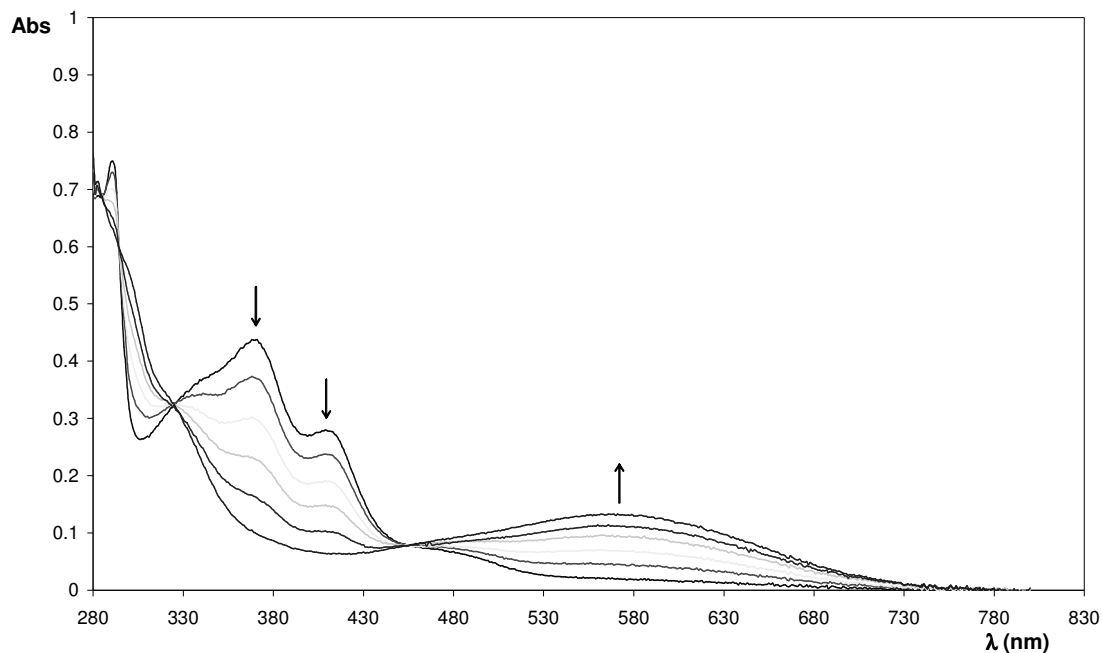
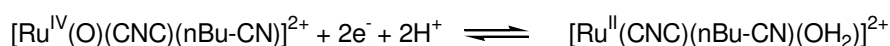


Figura VII-34. Oxidació de l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ a partir de cinc addicions consecutives de Ce^{4+} 10 mM (1 equivalent) sobre 25 mL d'una solució $1 \cdot 10^{-4}$ M de $\mathbf{4b}^{2+}$, en HClO_4 0.1 M.

En segon lloc, s'ha dut a terme l'oxidació electroquímica de $\mathbf{4b}^{2+}$ a pH 7 (havent tractat prèviament l'aigua amb KMnO_4 per eliminar impureses oxidables), aplicant un potencial de 0.47 V (sobre l'ona anòdica de l'aquocomplex). L'experiment s'ha monitoritzat espectrofotomètricament, observant-se punts isosbèstics nets i un canvi en el color de la solució, des de groc intens fins a groc pàl·lid. Com a conseqüència de l'oxidació desapareixen completament les bandes a 367 i 407 nm corresponents a l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ inicial (**Figura VII-35**), cosa que concorda amb la generació de l'oxocomplex corresponent.¹⁷ Per altra banda, el valor de la càrrega que ha passat durant el procés d'oxidació (0.249 C) equival al pas de $2.1 e^-$. Així doncs, totes les dades indiquen que, a pH 7, té lloc el procés d'oxidació a dos electrons que es mostra a l'equació següent:



Aplicant un potencial de reducció de 0 V sobre la solució oxidada, l'oxocomplex reverteix per regenerar de nou l'aquocomplex inicial de forma neta (veure *inset* **Figura VII-35**).

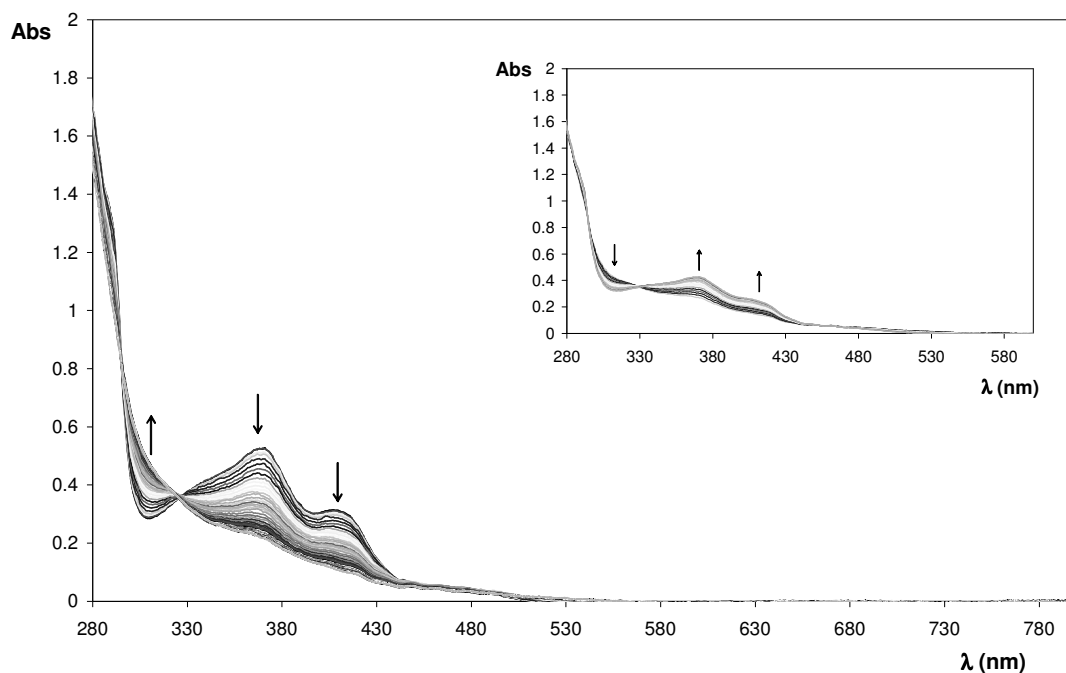


Figura VII-35. Oxidació de l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ a pH 7 mitjançant coulombimetria a 0.60 V (vs SSCE) sobre una solució de $\mathbf{4b}^{2+}$ (1 mg de complex dissolt en 15 mL de tampó fosfat). L'inset mostra la regeneració de l'aquocomplex inicial a 0 V.

Finalment, també comentar que s'ha realitzat la valoració redox de $\mathbf{4b}^{2+}$ a pH 7 de forma química, emprant Br_2 com a oxidant. El resultat obtingut és equivalent al de l'oxidació electroquímica, fent falta addicionar un lleuger excés d'oxidant (una mica més d'un equivalent) per generar quantitativament l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Això és degut a la tendència que té aquesta espècie a regenerar l'aquocomplex inicial un cop formada (**Figura VII-36**).

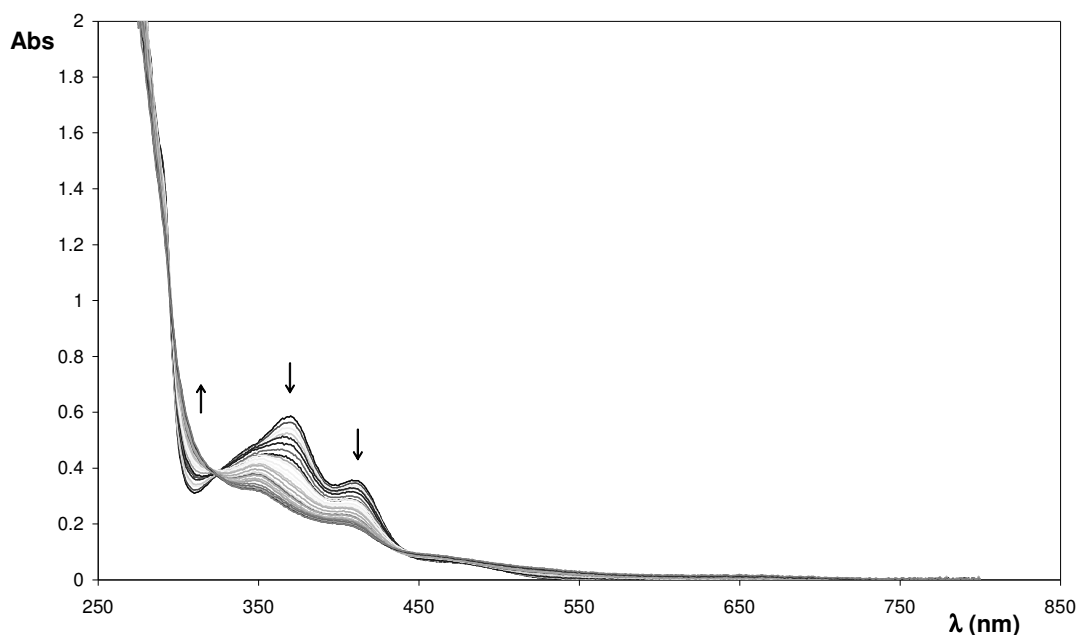


Figura VII-36. Oxidació de l'espècie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ a partir d'addicions consecutives de Br_2 5 mM (1.2 equivalents) sobre 25 mL d'una solució $1 \cdot 10^{-4}$ M de complex $\mathbf{4b}^{2+}$, en tampó fosfat a pH 7.

Així doncs, el menor potencial de l'isòmer $\mathbf{4b}^{2+}$ en comparació a $\mathbf{4a}^{2+}$ ha permès establir l'estat d'oxidació IV del ruteni en medi neutre, fent possible la seva caracterització per tècniques coulombimètriques. Aquesta major estabilitat de l'estat d'oxidació catalíticament actiu pot tenir influència en les propietats catalítiques d'oxidació d'aquest isòmer, podent, fins i tot, diferenciar-les de les de $\mathbf{4a}^{2+}$.

VII.3.5.5. Mecanisme de la reacció fotoquímica.

Després d'haver comprovat la naturalesa isomèrica del complex de ruteni aïllat de la reacció respecte al producte generat fotoquímicament, resulta interessant especular sobre un possible mecanisme per a aquest procés. Ens basarem en el treball realitzat per Sauvage i col·l., en què es descriu la preparació i el comportament fotoquímic de diversos complexos amb un lligand tridentat, un de bidentat i un de monodentat.²² Concretament, agafarem l'exemple del complex que es mostra a la **Figura VII-37**, ja que és molt semblant estructuralment als que ens ocupen, en tenir el lligand tridentat meridional i el bidentat asimètric. Aquest complex pot presentar els dos isòmers representats, en funció de la disposició relativa del lligand bidentat respecte al monodentat.

²² Laemmel, A.-C.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chimie / Chemistry* **2000**, 3, 43.

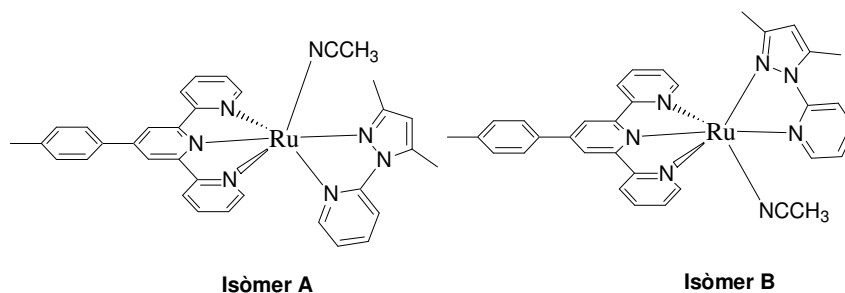


Figura VII-37

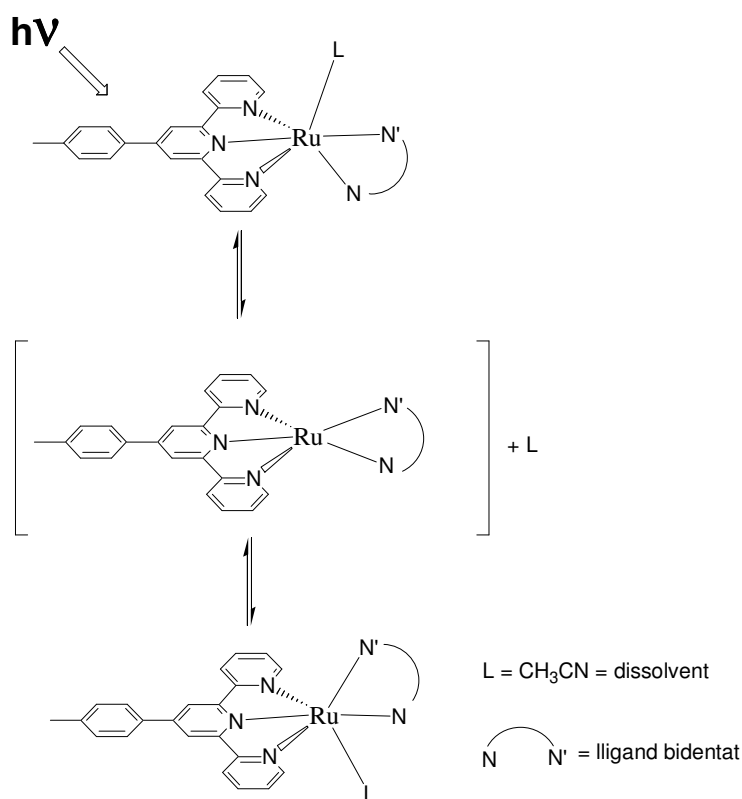
Segons l'article, hi ha menys repulsió estèrica en l'isòmer **A** que en el **B**, la qual cosa explica la major proporció d'aquest últim en el producte generat fotoquímicament. D'acord amb aquesta observació, és normal en el nostre cas obtenir només l'isòmer **A**, menys impedit, a partir de la reacció i que el producte es vagi enriquint en l'isòmer **B** per exposició a la llum (per absorció d'energia).

Pel que fa al mecanisme, els autors proposen que la reacció de fotosubstitució està governada probablement per un mecanisme dissociatiu.²³ És concebible la descoordinació del lligand monodentat per generar un intermedi pentacoordinat, en equilibri ràpid amb els dos isòmers. Per recoordiació de l'acetonitril es pot obtenir un o altre isòmer en funció de la seva estabilitat relativa (**Esquema VII-5**).

En el nostre cas es podria pensar també en la formació d'un intermedi pentacoordinat per descoordinació fotoinduïda del lligand monodentat a l'hora d'intentar donar una explicació de la interconversió que s'observa entre isòmers en el complex **4(BF₄)₂**. En recoordinar-se el lligand aqua s'obté **4b(BF₄)₂** de manera exclusiva, cosa que sembla indicar que es tracta de l'isòmer més estable termodinàmicament. Així, per acció de la llum passem de l'isòmer cinètic al termodinàmic.

Es deixa per a un futur la realització d'estudis cinètics detallats amb aquest procés d'isomerització.

²³ (a) Hecker, C. R.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 659. (b) Suen, H.-F.; Wilson, S. W.; Pomerantz, M.; Walsh, J. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 786.

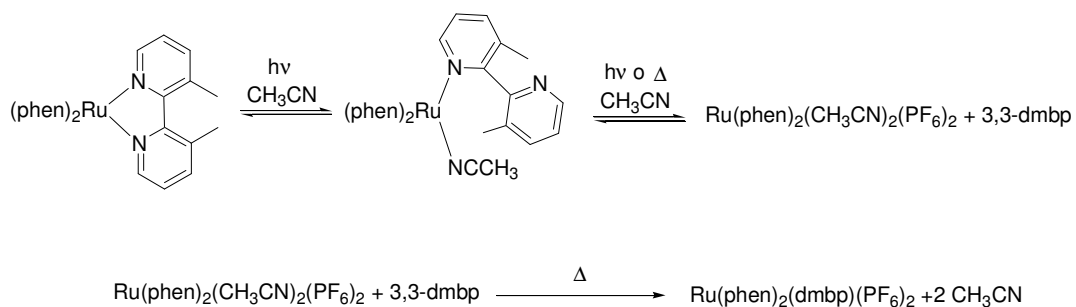


Esquema VII-5

VII.3.6. Reacció tèrmica

La irradiació amb llum s'ha mostrat capaç d'originar moviments moleculars, essent les màquines moleculars basades en metalls de transició particularment prometedores. En aquest sentit, durant les últimes dècades s'ha reportat un nombre important de complexos de Ru^{II} fotolàbils capaços de fotoexpulsar un lligand determinat de manera neta i quantitativa.²⁴ Dins d'aquest conjunt de contribucions destaca l'estudi presentat per Sauvage i col·l.,^{24e} en què no només es produeix la fotosubstitució completa de diferents lligands bidentats quelats, sinó també la recoordinaió tèrmica d'aquests. El mecanisme postulat es mostra a l'**Esquema VII-6**.

²⁴ Exemples representatius: a) Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 865. b) Crutchley, R. J.; Sever, A. B. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2276. c) Wang, R.; Vos, J. G.; Schmehl, R. H.; Hage, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1964. d) Laemmel, A.-C.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 383. e) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A.-C.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215. f) Works, C. F.; Jocher, C. J.; Bart, G. D.; Bu, X.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3728.



Esquema VII-6

Veient l'efecte d'aplicar temperatura al sistema en complexos de Ru^{II} fotolàbils com els que ens ocupen, ens va semblar interessant estudiar quin efecte té la temperatura en el nostre sistema, tant en presència com en absència de llum.

Si s'escalfa una solució en tampó fosfat a pH 7 de l'isòmer **4b(BF₄)₂**, a 60 °C, en un bany termostatitzat, s'observa la formació neta d'una nova espècie, diferent de la inicial, amb una ona a $E_{1/2} = 0.73$ V. Aquest nou compost no presenta dependència amb el pH (**Figura VII-38A**). Per altra banda, efectuant el mateix experiment en absència de llum amb una solució de l'isòmer **4a(BF₄)₂**, s'observa també la formació d'una nova espècie amb un potencial d'ona mitja de 0.75 V, que no presenta tampoc dependència amb el pH (**Figura VII-38B**).

Es pot concloure doncs, que la temperatura no permet revertir el procés fotoquímic, sinó que produeix una nova transformació dels complexos en una espècie lliure de lligands pròtics en l'esfera de coordinació del metall.

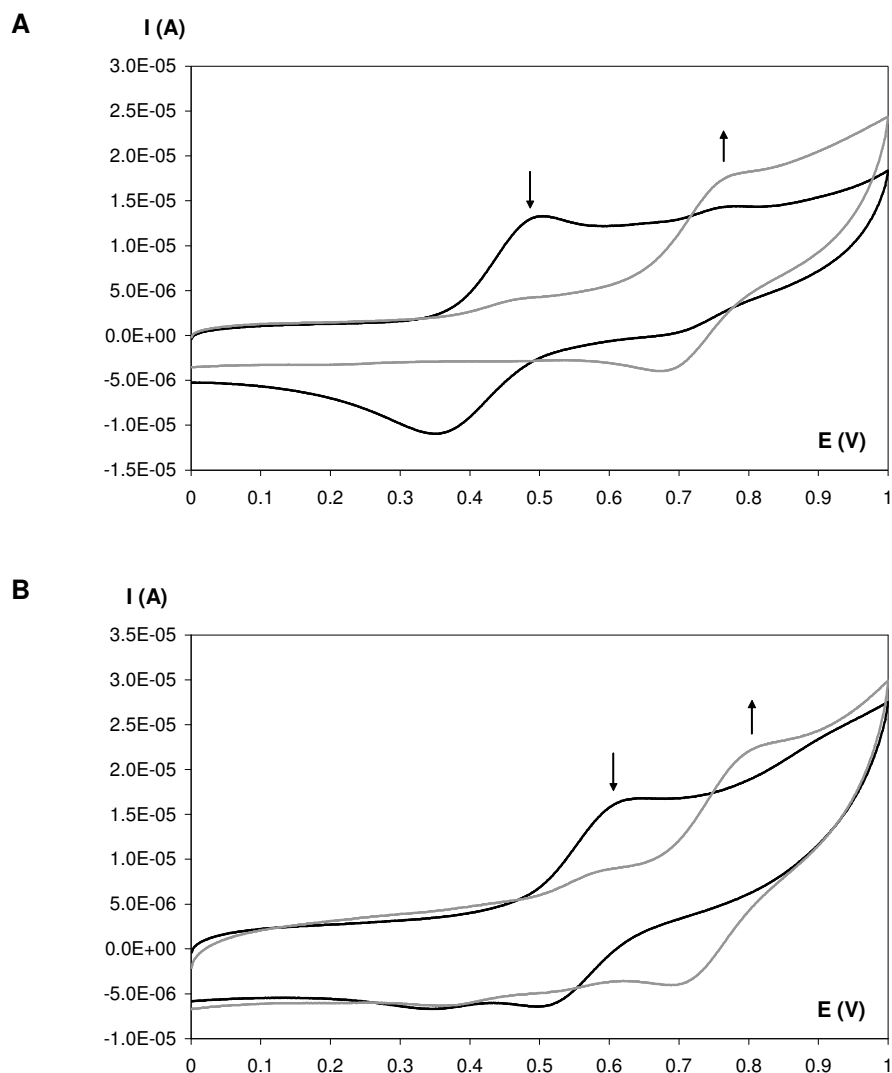


Figura VII-38. Voltamperometries cíclics a diferent temps d'una solució de (A) **4b(BF₄)₂** (30 minuts en negre i 2 hores en gris) i (B) **4a(BF₄)₂** (15 minuts en negre i 2 hores en gris), mantinguda a 60 °C, en tampó fosfat a pH 7.

VII.3.7. Activitat catalítica

Els aquocomplexos isomèrics **4a(BF₄)₂** i **4b(BF₄)₂** preparats presenten un procés bielectrònic en un ampli rang de pH, que correspon a la parella redox Ru(IV/II). Aquest fet resulta molt interessant de cara a aplicacions en catàlisi d'oxidació, ja que, com s'ha comentat a la introducció, els processos a dos electrons en general donen lloc a majors selectivitats que els monolectrònics, els quals passen per intermedis radicalaris. Així doncs, ens ha semblat interessant estudiar la capacitat catalítica oxidativa d'aquests compostos en l'electrocatalisi de l'alcohol benzílic i en l'epoxidació d'olefines.

Els experiments catalítics s'han realitzat tapant la solució de la llum en el cas del complex **4a(BF₄)₂** per evitar-ne la transformació fotoquímica. L'isòmer **4b(BF₄)₂** utilitzat s'ha preparat per irradiació de solucions de l'isòmer **A**, mantingudes a 20 °C, durant 24 hores.

VII.3.7.1. Oxidació catalítica de l'alcohol benzílic

La capacitat catalítica dels complexos **4(a-b)(BF₄)₂** en reaccions electroquímiques d'oxidació s'ha avaluat estudiant el seu comportament per voltamperometria cíclica en presència d'alcohol benzílic. La **Figura VII-39** mostra les VC realitzades sobre una solució aquosa dels complexos a pH 7, en presència de diferents concentracions d'alcohol benzílic i en absència d'aquest.

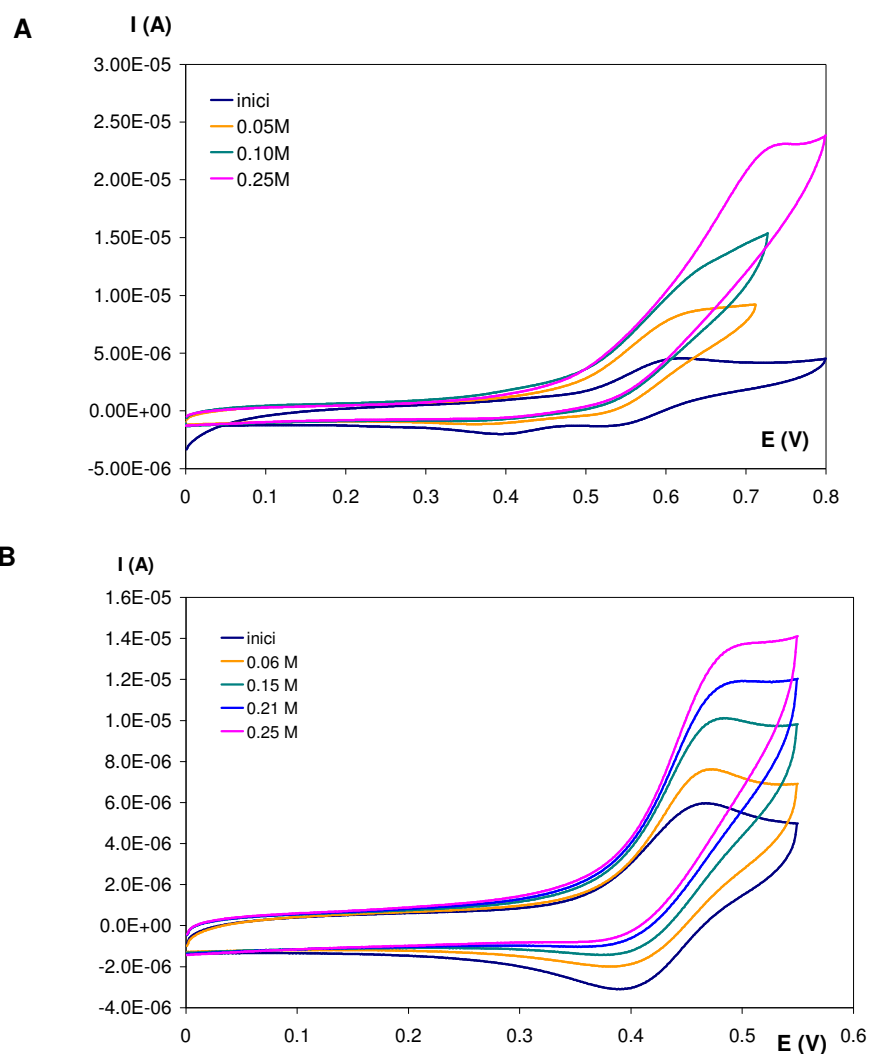
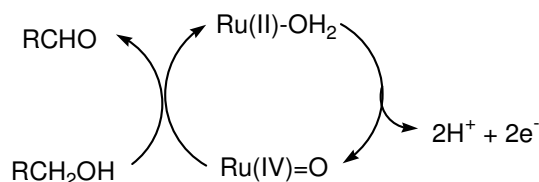


Figura VII-39. Voltamperometries cícliques de (A) **4a(BF₄)₂** (1 mM) i (B) **4b(BF₄)₂** (1 mM) a 20 mV/s, en solució aquosa a pH 7 i en presència de diferents concentracions d'alcohol benzílic.

En els dos casos, en afegir alcohol benzílic al medi de la VC s'observa un augment del corrent de pic anòdic, posant de manifest la reactivitat de l'espècie Ru^{IV}=O. A més, en anar

augmentant la concentració del substrat fins a 0.25 M, l'increment en el corrent es veu accentuat de manera proporcional. D'acord amb la bibliografia existent per a complexos similars,²⁵ aquestes dades són consistents amb un procés electrocatalític en què l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ (generada a l'elèctrode) oxida el substrat a benzaldehid seguint un procés bieletrònic, d'acord amb l'**Esquema VII-7**.



Esquema VII-7

En el cas de l'isòmer **A**, l'augment en la intensitat de corrent en presència d'alcohol benzílic és molt més important que per a l'isòmer **B**, cosa que indica que la velocitat de transferència electrònica és molt més ràpida. Això no és estrany, ja que el menor potencial de $\mathbf{4b(BF_4)_2}$ indica que l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ és menys reactiva.

VII.3.7.2. Comparació de l'activitat electrocatalítica amb altres complexos relacionats

S'ha realitzat una comparació de l'activitat electrocatalítica d'aquests complexos en l'oxidació de l'alcohol benzílic respecte als dos complexos relacionats més representatius, que es mostren a la **Taula VII-8** ($[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ i $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$). Per tal que la comparació sigui el més acurada possible, s'ha realitzat el mateix experiment per als quatre compostos en tampó fosfat a pH 7, utilitzant la mateixa concentració de complex (1 mM) i la mateixa concentració de substrat (0.25 M d'alcohol benzílic). La **Figura VII-40** mostra les voltamperometries cícliques obtingudes en els quatre casos, abans i després de l'addició de l'alcohol.

²⁵ Catalano, V. J.; Heck, R. A.; Immoos, C. E.; Öhman, A.; Hill, M. G. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2150.

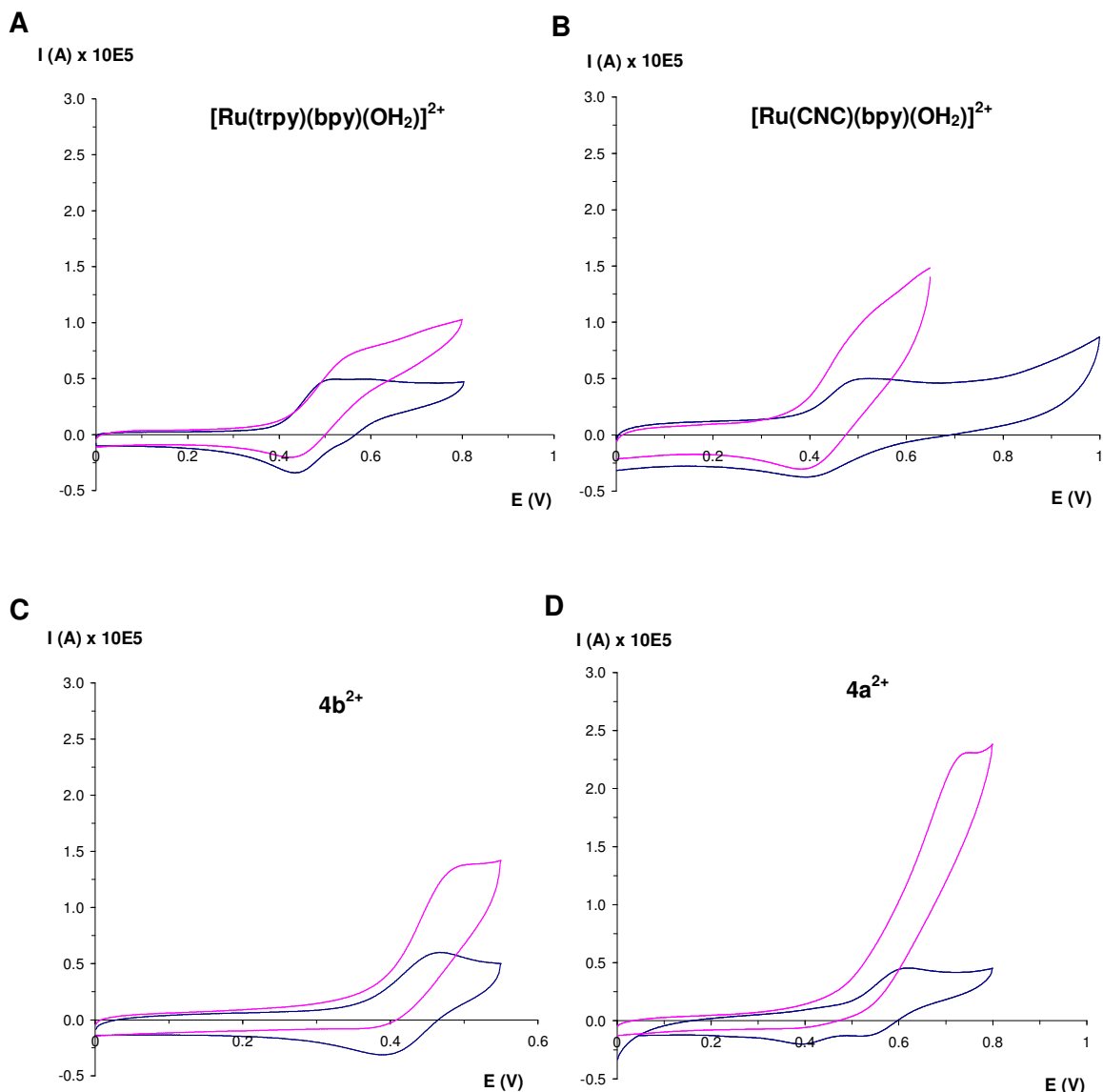
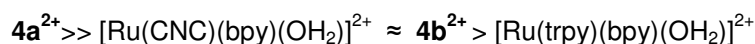


Figura VII-40. Voltamperometries cíclicues d'una solució 1 mM de (A) $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, (B) $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, (C) 4b^{2+} i (D) 4a^{2+} , a 20 mV/s, en solució aquosa a pH 7, en absència (en blau) i en presència d'una concentració 0.25 M d'alcohol benzílic (en rosa). Els gràfics s'han normalitzat per poder comparar-ne les intensitats.

L'increment molt més marcat del corrent de pic anòdic de l'ona electroquímica que involucra l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ per al complex triscarbènic 4a^{2+} respecte als altres tres (**Figura VII-40D**) és un indicador visual clar de què la velocitat de transferència electrònica a nivell d'electrocatalisi és molt més ràpida. Per tal de tenir un valor numèric per comparar els quatre sistemes, s'ha calculat la diferència d'intensitat del pic anòdic de l'ona entre la VC en presència d'alcohol ($I(\text{alc})$) i la VC en absència d'aquest (I_0) (**Taula VII-8**, 3a columna). D'acord amb els valors obtinguts, els complexos es poden ordenar de la següent manera pel que fa a la velocitat del procés electrocatalític d'oxidació de l'alcohol benzílic:



D'aquests resultats es pot extreure que existeix una certa correlació entre l'eficiència (rapidesa) del procés d'electrocatalisi i el valor de $\Delta E_{1/2}$ (**Taula VII-8**, columna 2), de manera que l'eficiència del procés es major quan disminueix el valor de $\Delta E_{1/2}$. El complex $4\mathbf{b}^{2+}$ se surt de la tendència.

Taula VII-8. Correlació entre $I(\text{alc})/I_0$ i $\Delta E_{1/2}$ en l'electrocatalisi de l'alcohol benzílic per als quatre complexos en estudi.

Complex	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	$I(\text{alc})/I_0$
1 $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$	130	1.4
2 $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$	50	2.9
3 $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})(\text{OH}_2)]^{2+}$, $4\mathbf{a}^{2+}$	0	5.1
4 $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})(\text{OH}_2)]^{2+}$, $4\mathbf{b}^{2+}$	0	2.7

No es pot dir res sobre la menor o major activitat catalítica dels diferents complexos a partir d'aquest resultat, ja que els gràfics no ens donen informació sobre l'estabilitat del complex a l'oxidació, sinó només sobre la velocitat de la transferència electrònica. Estem pendents de realitzar experiments coulombimètrics quantitativs per poder treure alguna conclusió en aquest sentit.

VII.3.7.3. Oxidació d'olefines

El complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ estudiat en el capítol III ha mostrat activitat catalítica en una de les reaccions rellevants en síntesi orgànica, com és l'epoxidació d'olefines. L'obtenció en aquest capítol de dos nous aquocomplexos relacionats, $4(\mathbf{a-b})(\text{BF}_4)_2$, que presenten una ona bieletrònica en un rang ampli de valors de pH, ha fet interessant comparar l'activitat catalítica i la selectivitat envers l'epòxid dels quatre complexos que ja s'han comparat pel que fa a propietats electrocatalítiques: $4\mathbf{a}(\text{BF}_4)_2$, $4\mathbf{b}(\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ i $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$. S'han emprat exactament les mateixes condicions d'epoxidació que en el capítol III per al $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$. Aquests quatre compostos permetran deduir si existeix alguna relació entre el valor de $\Delta E_{1/2}$ de cada sistema i l'activitat catalítica (sobretot selectivitat per l'epòxid).

El procediment experimental detallat es descriu a la secció experimental. Els resultats es recullen a la **Taula VII-9**.

Taula VII-9. Resultats de les reaccions d'epoxidació d'olefines, després de 24 hores de reacció, emprant els complexos **4a**(BF₄)₂, **4b**(BF₄)₂, [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ i [Ru(trpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ com a catalitzadors.

Entrada	Subs (mM)	Cat	Cat:Subs:coox	Rend epòxid (%)	Rend PhCHO (%)
1	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	4a ²⁺	1:100:200	43	3
2	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	4b ²⁺	1:100:200	37	3
3	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	[Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	20.5	5
4	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	[Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	8	2.5
5	<i>trans</i> -β-metilestirè (50)	-	-	5	2.5
6	<i>trans</i> -estilbè (50)	4a ²⁺	1:100:200	33	14 ^a
7	<i>trans</i> -estilbè (50)	4b ²⁺	1:100:200	26	14 ^a
8	<i>trans</i> -estilbè (50)	[Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	16	3.5 ^a
9	<i>trans</i> -estilbè (50)	[Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	10	7 ^a
10	<i>trans</i> -estilbè (50)	-	-	4	3 ^a
11	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	4a ²⁺	1:100:200	30	16
12	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	4b ²⁺	1:100:200	23	13
13	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	[Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	19	6
14	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	[Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	3	6
15	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè (50) ^b	-	-	4	6

^a Cada molècula de *trans*-estilbè genera dues molècules de benzaldehid.

^b El substrat conté un 3 % de l'isòmer minoritari (1,1-difenilpropè) (veure la preparació a la secció experimental), el qual no es veu afectat per l'oxidació, quedant intacte al final de la catàlisi.

Emprant el complex $4a^{2+}$ sintetitzat en aquest capítol com a catalitzador, el sistema “0.5 mM $4a(BF_4)_2$ / 50 mM *trans*- β -metilestirè / 100 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 2.5 mL diclorometà anhidre”, a temperatura ambient i tapat de la llum, proporciona una concentració 21.5 mM de l'epòxid corresponent, després de 24 hores de reacció. Aquest valor representa un 43 % de conversió. Tanmateix, s'obté també una quantitat molt minoritària (3 %) de benzaldehyd com a subproducte, que és el resultat del trencament oxidatiu del doble enllaç (**Taula VII-9**, entrada 1). Per a les altres dues olefines estudiades (entrades 6 i 11) els resultats són similars passades 24 hores de reacció, obtenint-se rendiments superiors o iguals al 30 % pel que fa a l'epòxid, i quantitats més rellevants de benzaldehyd (14-16 %) que en el cas anterior. En cap cas no s'han observat per GC-MS productes de sobreoxidació de l'aldehyd a àcid.

Si es realitzen experiments en blanc de les reaccions, sota les mateixes condicions però en absència de complex de ruteni en el medi per a les tres olefines, després de 24 hores s'obté una certa conversió del substrat, tot i que menor que en les catàlisis, obtenint-se una mescla d'epòxid i aldehyd (entrades 5, 10 i 15).

Si avaluem la selectivitat del catalitzador envers l'epòxid a partir del quocient (epòxid / PhCHO), veiem que, si bé per al *trans*- β -metilestirè el catalitzador és molt selectiu per l'epòxid (cocient = 14.3), per a les altres dues olefines la relació es veu disminuïda de manera dràstica (2.4 per al *trans*-estilbè i 1.9 per al *trans*-1,3-difenilpropè) (veure **Taula VII-10**). Aquest diferent comportament pot ser degut al fet que actuï un mecanisme d'epoxidació diferent per al *trans*- β -metilestirè que per a les altres dues olefines. De fet, com ja s'ha comentat a la introducció, s'han reportat treballs en què s'apunta el *trans*-estilbè com un cas especial o excepció a l'hora de realitzar estudis mecanístics en l'epoxidació d'olefines.⁴

En el cas del complex isomèric $4b^{2+}$, sota les mateixes condicions, s'obtenen resultats totalment equivalents a $4a^{2+}$ pel que fa a selectivitat per l'epòxid (**Taula VII-10**). Tanmateix, s'observa una lleugera davallada de l'activitat catalítica, ja que els rendiments obtinguts en les catàlisis són inferiors en tots els casos (**Taula VII-9**, entrades 2, 7 i 12). Això es pot explicar per la menor reactivitat de l'espècie Ru^{IV}=O en el complex $4b^{2+}$, deduïda a partir del menor valor de potencial redox de la parella Ru(IV/II).

La **Taula VII-9** conté també els resultats obtinguts en catàlisi d'epoxidació de les tres olefines, sota les mateixes condicions, emprant com a catalitzadors dos complexos relacionats: [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ i [Ru(trpy)(bpy)(OH₂)]²⁺. Les característiques d'epoxidació del complex [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ (**Taula VII-9**, entrades 3, 8 i 13) s'han discutit amb profunditat en el capítol III. Pel que fa a [Ru(trpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ (**Taula VII-9**, entrades 4, 9 i 14), només dir que es mostra molt menys actiu en catàlisi d'epoxidació sota aquestes condicions específiques que els altres tres complexos, no assolint en cap cas rendiments d'epòxid superiors al 10 %. La selectivitat per l'epòxid també és inferior.

Tal com s'ha comentat a la introducció, en general es postulen dos camins de reacció possibles per a la reacció d'epoxidació d'olefines catalitzada per espècies M=O: un de radicalari, afavorit per la presència de processos monoelectrònics (és a dir per l'estabilitat de l'estat d'oxidació III del ruteni en sistemes M-OH₂), i que dóna lloc a la formació de mesclades epòxid-aldehid;⁴ i un altre de concertat en què es produeix la transferència de O des del Ru=O fins al doble enllaç de manera directa. Aquest mecanisme dóna lloc a la formació selectiva de l'epòxid i està afavorit per sistemes en què l'estat d'oxidació III del metall no és estable a la desproporció, és a dir, sistemes amb processos bielectrònics.³ Segons això, semblaria que ha d'existir una correlació entre la selectivitat per la formació de l'epòxid i la diferència de potencial existent entre les ones corresponents a les parelles Ru(III/II) i Ru(IV/III) en el sistema catalític ($\Delta E_{1/2}$).

Els quatre complexos que estem comparant es caracteritzen per tenir valors de $\Delta E_{1/2}$ diferents i molt interessants per poder veure si existeix vertaderament aquest tipus de correlació. La **Taula VII-10** conté el valor de $\Delta E_{1/2}$ per a cada complex, així com les conversions i la relació epòxid/aldehid obtinguda per a cada olefina, a partir dels resultats de la **Taula VII-9**.

Taula VII-10. Dades comparatives sobre la catàlisi d'epoxidació emprant **4a²⁺**, **4b²⁺** i dos complexos relacionats com a catalitzadors.

Complex	$\Delta E_{1/2}$	Relació (epòxid/PhCHO)			Rend (%)
		<i>trans</i> - β -metilestirè	<i>trans</i> -estilbè	<i>trans</i> -1,3-difenilpropè	
1 Blanc	-	2.0	1.3	0.7	7-10
1 [Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	130	3.2	1.4	0.5	10-17
2 [Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	50	4.1	4.6	3.3	20-25
3 [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)] ²⁺ , 4a²⁺	0	14.3	2.4	1.9	≈50
3 [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)] ²⁺ , 4b²⁺	0	13.4	1.9	1.8	≈40

A partir d'aquests resultats és obvi que per a tots els substrats existeix una correlació inversa entre la diferència de potencial de cada sistema catalític ($\Delta E_{1/2}$) i la conversió assolida en la reacció d'epoxidació. Així, com menor és $\Delta E_{1/2}$, el complex mostra una activitat catalítica més important. La racionalització d'aquests resultats és evident considerant que si té lloc un procés bielectrònic (**4(a-b)²⁺**) la generació de l'espècie catalítica (Ru^{IV}=O) a partir de l'aquocomplex inicial i la regeneració llavors del Ru^{II} són processos més ràpids i senzills, en no haver de passar per un estadi d'oxidació intermedi (Ru^{III}).

És important mencionar aquí que, si bé en el cas del complex [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ (estudiat en el capítol III) i del [Ru(trpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ les catàlisis són molt lentes i van evolucionant

progressivament durant les 24 hores de reacció, per als complexos $4a^{2+}$ i $4b^{2+}$ la conversió assolida en les dues primeres hores de reacció correspon a un 60-65 % de la conversió final per al cas del *trans*-estilbè i el *trans*-1,3-difenilpropè. Tanmateix, el substrat *trans*- β -metilestirè mostra una cinètica progressiva en què durant les dues primeres hores de reacció es converteix un 27 % del substrat, i un 49 % passades 7 hores. La **Figura VII-41** mostra com evoluciona la concentració dels productes de la reacció d'epoxidació en funció del temps per a les tres olefines en estudi, emprant com a catalitzador $4a^{2+}$. Cal destacar que per al cas del *trans*- β -metilestirè, fins a 7 hores de reacció només es genera l'epòxid corresponent.

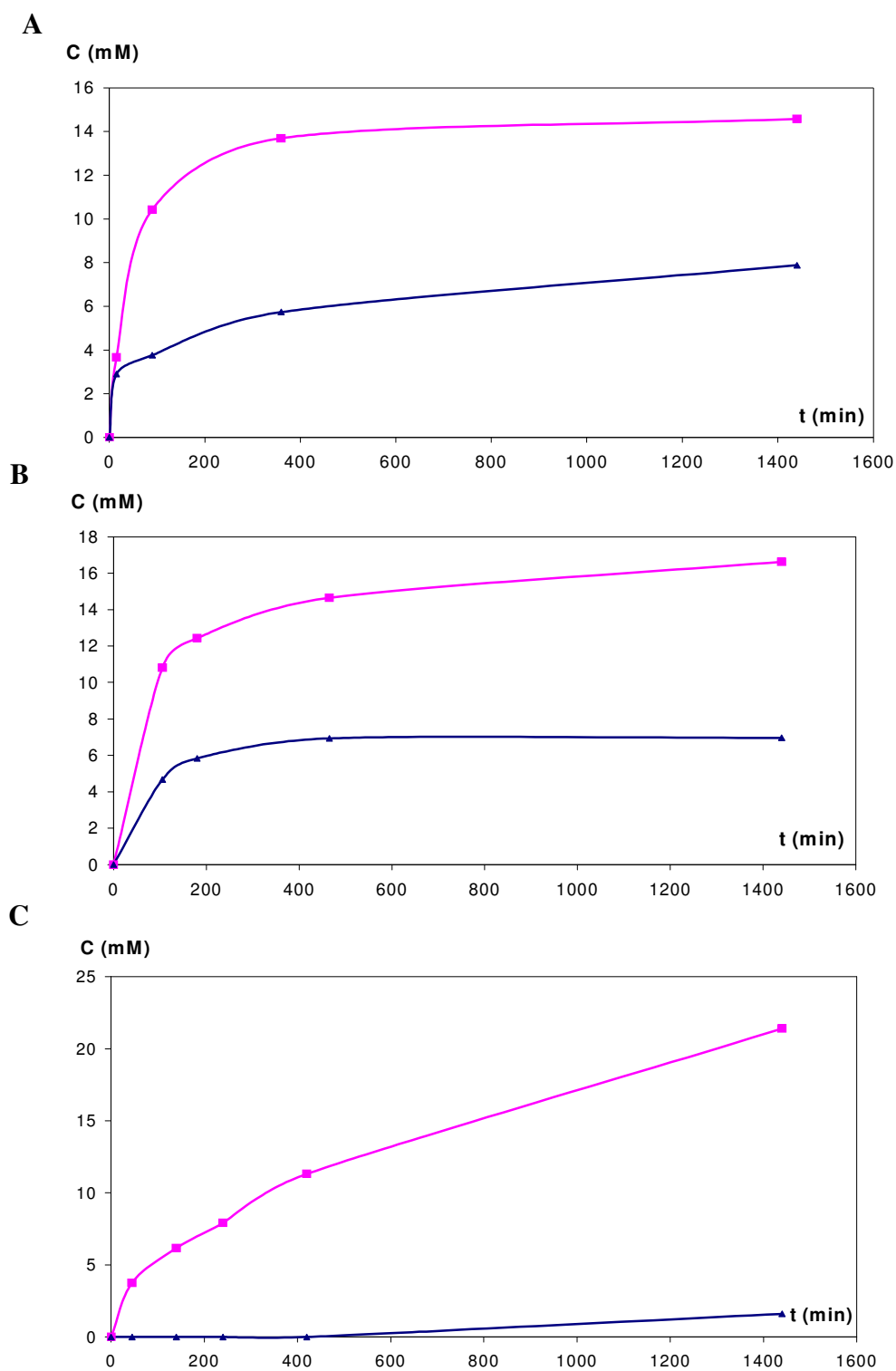


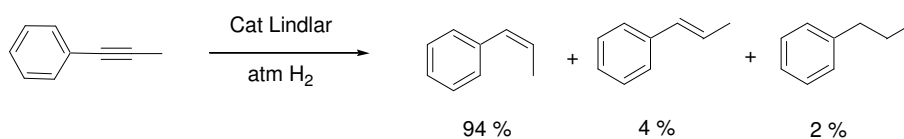
Figura VII-41. Representació de la variació de la concentració d'epòxid (en rosa) i PhCHO (en blau) amb el temps quan s'utilitza el complex **4a**² i el substrat: (A) *trans*-1,3-difenilpropè, (B) *trans*-estilbè, (C) *trans*- β -metilestirè.

Pel que fa a la selectivitat envers l'epòxid, cal estudiar separatament el substrat *trans*- β -metilestirè dels altres dos. En el cas del *trans*- β -metilestirè, en general, la selectivitat decreix en augmentar el valor de $\Delta E_{1/2}$. En concret, per als complexos $4a^{2+}$ i $4b^{2+}$, en què $\Delta E_{1/2}$ és zero, la selectivitat per l'epòxid és entorn de quatre vegades més important que per als altres dos complexos (**Taula VII-10**, 3a columna). Els altres dos substrats (**Taula VII-10**, 4a i 5a columnes) donen resultats no racionalitzables, que poden indicar que la reacció segueix vies diferents, tal com s'intueix també pel diferent comportament de les cinètiques respectives (**Figura VII-41**).

VII.3.7.4. Evidències mecanístiques: epoxidació de *cis*-olefines

En el cas dels complexos isomèrics $4a^{2+}$ i $4b^{2+}$, tant pels resultats de selectivitat obtinguts amb el *trans*- β -metilestirè com pel fet de tenir $\Delta E_{1/2} = 0$, es podria pensar que opera majoritàriament un mecanisme concertat d'epoxidació. Per acabar d'extreure informació mecanística, s'ha estudiat la reacció d'epoxidació de l'olefina *cis*- β -metilestirè, sota les mateixes condicions descrites anteriorment (i detallades a la secció experimental), emprant els quatre catalitzadors de la **Taula VII-9**. Si el mecanisme de la reacció fos únicament concertat no s'hauria d'observar pèrdua d'estereoquímica, és a dir, isomerització *cis-trans* de l'epòxid.

El *cis*- β -metilestirè no és comercial i s'ha hagut de preparar per reducció parcial de l'acetilè corresponent, emprant el catalitzador de Lindlar i sota atmosfera de H_2 , segons el mètode descrit a la secció experimental. El catalitzador de Lindlar és un catalitzador de Pd sobre C enverinat amb plom per impedir la reducció total del doble enllaç, que portaria a obtenir l'alca corresponent. Per altra banda, la reducció amb H_2 és estereoselectiva en *syn* per tant, ha de conduir a l'obtenció de l'olefina *cis* de manera exclusiva. A la pràctica, però, ha estat impossible obtenir el *cis*- β -metilestirè pur seguint aquest mètode. S'obté amb quantitats minoritàries de *trans*- β -metilestirè i de propilbenzè. Concretament, el producte final microdestil·lat presenta, segons GC i RMN, un 94 % de la *cis*-olefina, un 4 % de la *trans*-olefina i un 2 % de propilbenzè (**Esquema VII-8**).



Esquema VII-8

Aquest producte s'ha emprat com a substrat per a les reaccions d'epoxidació. El propilbenzè que l'impurifica no representa cap problema, ja que no es veu afectat per les condicions oxidatives aplicades. El que es pretén amb aquest experiment és observar si té lloc isomerització *cis-trans* durant la reacció d'epoxidació de l'olefina *cis*. Així doncs, la petita proporció de *trans*- β -metilestirè present en el substrat sí que pot ser molesta, ja que donarà lloc a l'epòxid *trans* corresponent sota les condicions de reacció assajades, és a dir, al mateix producte que es generarà en cas que es produeixi la isomerització que volem estudiar.

Els resultats obtinguts es mostren a la **Taula VII-11**.

Taula VII-11. Resultats de la reacció d'epoxidació del *cis*- β -metilestirè, després de 24 hores de reacció, emprant els complexos **4a**²⁺, **4b**²⁺, [Ru(CNC)(bpy)(OH₂)]²⁺ i [Ru(trpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ com a catalitzadors.

Substrat: <i>cis</i> - β -metilestirè (60 mM) ^a					
Entrada	Cat	Cat:Subs:coox	<i>cis</i> -epòxid mM (%)	<i>Trans</i> -epòxid mM (%)	PhCHO mM (%) ^b
1	4a ²⁺	1:100:200	20.59 (34)	0.86 (1)	2.19 (4)
2	4b ²⁺	1:100:200	13.57 (20)	0.45 (1)	2.35 (4)
3	[Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	8.92 (15)	3.69 (6)	2.5 (4)
4	[Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	1:100:200	10.6 (18)	7.13 (12)	3.19 (5)
5	-	-	0.38 (1)	0.55 (1)	2.5 (4)

^a La composició del substrat és la següent: 94 % de *cis*-olefina, 4% de *trans*-olefina (2.4 mM), 2% de propilbenzè).

^b Des de la primera hora de reacció, tant el blanc com les catàlisis realitzades mostren una concentració 2 mM de PhCHO.

Emprant com a catalitzador el complex **4a**²⁺, el sistema "0.6 mM **4a**(BF₄)₂ / 60 mM *cis*- β -metilestirè / 120 mM PhI(OAc)₂ / 10 mM PhPh (patró intern) / 2.5 mL diclorometà anhidre", a temperatura ambient i tapat de la llum, proporciona una concentració 20.59 mM del *cis*-epòxid, després de 24 hores de reacció. Aquest valor representa un 34 % de conversió. Tanmateix, també s'obté una quantitat molt minoritària (0.86 mM) de *trans*-epòxid com a subproducte (**Taula VII-11**, entrada 1). En el cas del complex isomèric **4b**²⁺ s'observa una lleugera davallada de l'activitat catalítica, ja observada per a les altres olefines estudiades (**Taula VII-9**), però la quantitat de *trans*-epòxid continua essent molt minoritària (0.45 mM) (entrada 2). Per als altres dos catalitzadors estudiats la quantitat de *cis*-epòxid generat és inferior (15-20 %) i la quantitat de *trans*-epòxid significativament superior, en el mateix temps de reacció (entrades 3 i 4).

Si es fa el blanc de la reacció sota les mateixes condicions, però en absència de complex de ruteni en el medi, s'obté després de 24 hores, un rendiment d'epòxids molt baix i una concentració 2.5 mM de benzaldehyd (entrada 5, **Taula VII-11**). Pel que fa a l'aldehyd, cal comentar que, tant en les catàlisis com en el blanc, des de la primera hora de reacció se n'observa una concentració entorn de 2 mM en el medi. Així doncs, pràcticament tot el producte de trencament oxidatiu del doble enllaç que es genera en les catàlisis es pot assimilar al blanc.

L'objectiu en aquest punt és veure si hi ha una correlació entre la relació d'isomerització *cis/trans* i el valor de $\Delta E_{1/2}$ de cada complex, i extreure conclusions pel que fa al grau de caràcter concertat o radicalari del mecanisme d'epoxidació en cada sistema. La **Taula VII-12**, conté tota la informació necessària per realitzar una comparació entre els quatre complexos estudiats.

Taula VII-12. Dades comparatives sobre la catàlisi d'epoxidació de *cis*- β -metilestirè.

Complex	$\Delta E_{1/2}$	<i>cis</i> -epòxid (mM) ^a	<i>trans</i> -epòxid (mM) ^{a, b}	Relació (<i>cis/trans</i>)
1 [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)] ²⁺ , 4a ²⁺	0	20.21	0.30	67.4
2 [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH ₂)] ²⁺ , 4b ²⁺	0	13.19	0	Pràcticament selectiu pel <i>cis</i>
3 [Ru(CNC)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	50	8.54	3.14	2.7
4 [Ru(trpy)(bpy)(OH ₂)] ²⁺	130	10.22	6.58	1.6

^a S'ha restat la contribució del blanc als resultats de la **Taula VII-11**.

^b El *trans*-epòxid detectat pot provenir de la isomerització del producte *cis* durant l'epoxidació, però també en cert grau de l'epoxidació del *trans*- β -metilestirè que impurifica el substrat.

La quantitat de *trans*-epòxid generat a partir de l'epoxidació del *cis*- β -metilestirè augmenta en la mateixa direcció que el valor de $\Delta E_{1/2}$, evidenciant una correlació clara entre aquestes dues variables. En cas de tenir $\Delta E_{1/2} = 0$ (entrades 1 i 2, **Taula VII-12**), la relació *cis/trans* és marcadament superior a la dels altres dos sistemes catalítics. En el cas concret del complex **4b**²⁺ no s'observa isomerització *cis-trans*.

Aquestes dades permeten afirmar que la isomerització disminueix en el sentit que s'esperaria, és a dir, com més petita és la zona d'estabilitat de l'espècie Ru(III) en els aquocomplexos de ruteni (menor $\Delta E_{1/2}$). Si considerem que en el mecanisme de la reacció d'epoxidació hi actuen un mecanisme radicalari i un de concertat en competició, els resultats obtinguts indiquen clarament que controlant el valor de $\Delta E_{1/2}$ dels aquocomplexos es té un control sobre el caràcter concertat del mecanisme d'epoxidació. Així, en el cas dels complexos **4a**²⁺ i **4b**²⁺ ($\Delta E_{1/2} = 0$), per als quals la isomerització *cis/trans* és molt minoritària o inexistent, el mecanisme d'epoxidació té pràcticament només caràcter concertat. A mesura que el valor de $\Delta E_{1/2}$ augmenta, el component radicalari va adquirint més importància.

VII.4. Conclusions

- ❖ S'ha preparat i caracteritzat completament un nou aquocomplex de ruteni triscarbènic de fórmula $[\text{Ru}(\text{CNC})(n\text{Bu-CN})(\text{OH}_2)]^{2+}$, contenint tres unitats carbèniques en l'esfera de coordinació del metall.
- ❖ S'ha estudiat l'efecte del tercer lligand carbènic introduït en els potencials de les parelles redox Ru(III/II) i Ru(IV/III) per al complex $4\mathbf{a}^{2+}$, en comparació amb el complex $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$. La introducció de més caràcter carbènic ha tingut l'efecte esperat, proporcionant un aquocomplex que presenta un procés bielectrònic en una àmplia zona de pH. Concretament, el lligand nBu-CN ha produït una estabilització molt marcada de la parella redox Ru(IV/III), tenint un efecte molt menor en la parella Ru(III/II), donant lloc al seu solapament ($\Delta E_{1/2} = 0$ mV) entre pH 4.77 i 14.
- ❖ Per efecte de la llum els complexos $3\mathbf{a}^+$ i $4\mathbf{a}^{2+}$ pateixen un procés de fotoisomerització per donar els complexos isomèrics $3\mathbf{b}^+$ i $4\mathbf{b}^{2+}$. El complex isomèric $4\mathbf{b}^{2+}$ mostra unes propietats redox molt semblants a $4\mathbf{a}^{2+}$. Tanmateix, la zona de pH en què tenim un procés bielectrònic és més àmplia, començant a pH entorn de 3 i fins a 14.
- ❖ El menor potencial de l'isòmer $4\mathbf{b}^{2+}$ respecte a $4\mathbf{a}^{2+}$ (105 mV de diferència) ha permès estabilitzar l'estat d'oxidació IV del ruteni, fent possible la caracterització de l'oxocomplex per tècniques coulombimètriques i espectrofotomètriques.
- ❖ Per acció de la temperatura sobre $4\mathbf{a}^{2+}$ i $4\mathbf{b}^{2+}$ es generen noves espècies que no mostren dependència del potencial envers el pH. La seva naturalesa està pendent d'estudi.
- ❖ Els complexos $4\mathbf{a}^{2+}$ i $4\mathbf{b}^{2+}$ s'han mostrat més actius en la reacció d'epoxidació d'olefines, en medi orgànic i emprant $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ com a cooxidant, que $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ i $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, mostrant una selectivitat molt més marcada i gairebé exclusiva per l'epòxid en el cas d'utilitzar com a substrat el *trans*- β -metilestirè. Aquesta selectivitat és conseqüència directa de la inestabilitat de l'estat d'oxidació III. S'han obtingut resultats similars pel que fa a l'oxidació electrocatalítica de l'alcohol benzílic.
- ❖ S'han realitzat estudis mecanístics de la reacció d'epoxidació d'olefines utilitzant el substrat *cis*- β -metilestirè i observant la relació d'isomerització (*cis*-epòxid/*trans*-epòxid) al final de les catàlisis. Els resultats obtinguts indiquen que el valor de $\Delta E_{1/2}$ dels aquocomplexos té una influència clara en el caràcter concertat o radicalari del mecanisme d'epoxidació. Així, en el cas dels complexos $4\mathbf{a}^{2+}$ i $4\mathbf{b}^{2+}$ ($\Delta E_{1/2} = 0$), per als quals la pèrdua d'estereoquímica és molt minoritària o inexistent, el mecanisme transcorre gairebé exclusivament per via concertada. A mesura que el valor de $\Delta E_{1/2}$ augmenta, el component radicalari va adquirint més importància.

VII.5. Perspectives de futur

Els complexos **4(a-b)²⁺** presenten un estat d'oxidació intermedi (Ru^{III}) inestable a la desproporció en un ampli rang de pH. Aquests complexos constitueixen una oportunitat única en el camp de les cèl·lules solars, ja que, tal com s'ha comentat en el capítol I ("Introducció general"), amb ells podria ser viable generar una família de cèl·lules fotoelectroquímiques amb TiO_2 derivatitzat que generés H_2 en el càtode (font d'energia neta) i oxidacions orgàniques netes, com ara l'oxidació d'alcohols o l'epoxidació d'olefines, en l'ànode. A la **Figura VII-42** es mostra una representació esquemàtica d'un d'aquests sistemes derivatitzats juntament amb el balanç net de la reacció que tindria lloc en presència d'alcohol benzílic.

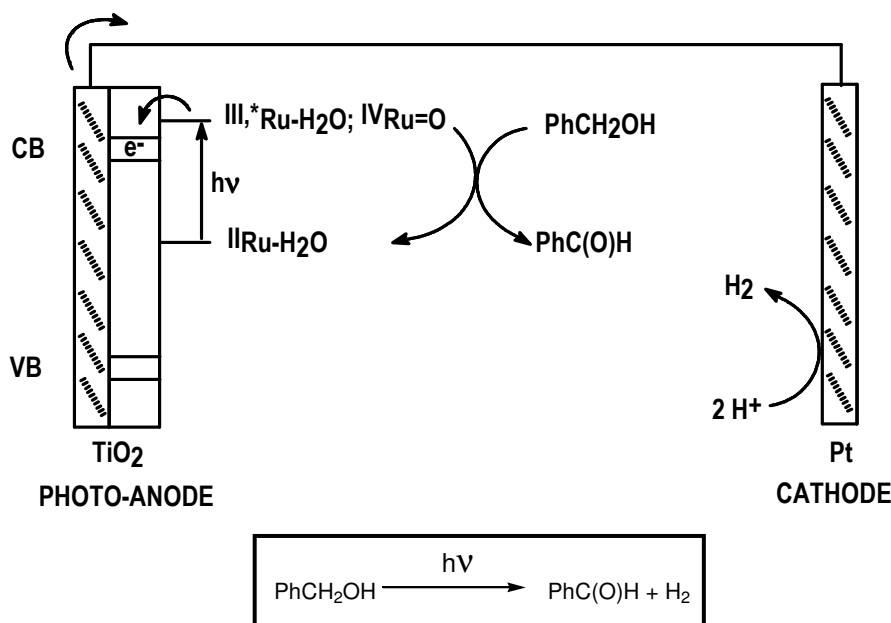


Figura VII-42

A banda d'aquesta possible aplicació, com a futur immediat interessa estudiar detingudament els processos de fotoisomerització i de transformació tèrmica dels complexos $\mathbf{4}^{2+}$.

En referència al capítol V de la memòria, també seria interessant preparar la versió heterogènia dels complexos $\mathbf{4}^{2+}$ per electropolimerització anòdica del grup pirrol, ja que els dos isòmers s'han mostrat més actius en catàlisi d'oxidació que $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$. Un cop heterogeneïtzats, caldria provar-ne l'activitat catalítica i comparar-la amb la del sistema homogeni.

VII.6. Secció experimental

VII.6.1. Instrumentació i mesures

Els espectres d'Infraroig (IR) s'han enregistrat en un espectrofotòmetre model Mattson-Satellite FT-IR amb transformada de Fourier, emprant un sistema MKII Golden Gate Single Reflection ATR. Els espectres UV-Vis s'han realitzat en un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. Les mesures de pH s'han realitzat utilitzant un aparell Micro-pH-2000 de Crison. Els experiments de voltamperometria cíclica (VC), les voltamperometries de puls diferencial (DPV) i els experiments coulombimètrics s'han realitzat en un potenciostat-galvanostat del model PAR 263A EG&G, emprant una cel·la electroquímica estàndard de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball s'ha utilitzat un disc de grafit ($\Phi = 3 \text{ mm}$, $S = 0.0707 \text{ cm}^2$) de BAS polit sistemàticament amb pasta de diamant de $1 \mu\text{m}$ i com a elèctrode auxiliar un fil de platí. Tots els potencials estan referits a un elèctrode de referència SSCE. Totes les VC presentades en aquest treball, si no es diu el contrari, han estat enregistrades a una velocitat d'escombrat de 100 mV/s . Els complexos han estat dissolts en el dissolvent adequat contenint la quantitat necessària d'electròlit suport per assegurar una força iònica 0.1 M a la solució. En acetonitril i diclorometà l'electròlit suport emprat ha estat $(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, TBAH, i en solucions aquoses el pH ha estat ajustat de 0 a 2 amb HCl, addicionant clorur potàssic per mantenir una mínima força iònica de 0.1 M . Des de pH 2-10, s'han emprat tampons fosfat i per pH majors de 10, NaOH lliure de CO_2 . Tots els valors del potencial d'ona mitja ($E_{1/2}$) que apareixen en aquest treball s'han estimat a partir de les VC com la mitjana entre els potencials dels pics d'oxidació i reducció ($E_{p,a}$, potencial del pic anòdic; $E_{p,c}$, potencial del pic catòdic; $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$, $\Delta E_{1/2} = E_{p,a} - E_{p,c}$). La concentració dels complexos a la solució és d'aproximadament 1 mM . Els experiments d'electròlisi s'han realitzat emprant una cel·la de tres compartiments i emprant feltre de carboni de SOFACEL com a elèctrode de treball. Tots els experiments de DPV s'han enregistrat amb els següents paràmetres específics: *pulse width*: 0.06 seg. , *sampling width*: 0.02 seg. i *pulse period*: 0.2 seg.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona* en un aparell Bruker AC250 (^1H (500 MHz) i ^{13}C (125 MHz)). Tots els espectres han estat realitzats en acetona (d_6) com a dissolvent i tetrametilsilà (TMS) com a referència interna. Les anàlisis elementals (AE) han estat realitzades al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat de Girona* en un analitzador CHNS-O EA-1108 de Fisons. La difracció de raigs X s'ha resolt en els laboratoris de raigs X de l'Institut Català d'Investigació Científica (ICIQ), Tarragona.

En la valoració espectrofotomètrica àcid-base, s'han utilitzat solucions aquoses tamponades de concentració $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de complex. El pH de les diferents solucions s'ha ajustat afegint petits volums (aprox. $10 \mu\text{L}$) de solució 4 M NaOH, per tal de produir una variació negligible del volum total. La valoració espectrofotomètrica redox s'ha realitzat, a pH 1, per addició seqüencial d'una

solució de $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$ 0.1 M en HClO_4 a la solució de complex i, a pH 7, per addició seqüencial d'una solució de Br_2 6 mM en tampó fosfat a la solució de complex. Les solucions aquoses s'han preparat a partir d'aigua prèviament tractada amb KMnO_4 per eliminar possibles impureses oxidables del medi.

Els experiments amb llum s'han realitzat dins d'un bany termostatitzat a 20 °C i emprant la radiació d'una bombeta de 100w.

El seguiment dels estudis catalítics d'oxidació s'ha realitzat per cromatografia de gasos (GC), amb un aparell Shimadzu GC-17A equipat amb una columna capil·lar d'alta resolució amb fase estacionària del tipus TRB-5 i heli com a gas portador. L'anàlisi dels productes s'ha realitzat per GC amb mostres autèntiques calibrades utilitzant bifenil com a patró intern.

VII.6.2. Materials

Tots els reactius emprats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich i han estat utilitzats directament, sense purificacions addicionals. Els dissolvents orgànics s'han obtingut de SDS i són d'alta puresa. L'aigua desionitzada d'elevada puresa s'ha obtingut fent passar aigua destil·lada a través d'un sistema de purificació d'aigua Nano-pure Mili-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha estat subministrat per Johnson and Matthey Ltd. i ha estat emprat sense manipulacions prèvies.

VII.6.3. Preparacions²⁶

Els lligands carbènics CNC i nBu-CN han estat preparats segons el mètode descrit a la literatura.^{27,9} El substrat olefínic *trans*-1,3-difenilpropè, així com el seu òxid, han estat preparats d'acord al procediment descrit en el capítol III. El complex $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ s'ha preparat segons el mètode descrit a la literatura.^{17a} Totes les síntesis han estat realitzades de manera rutinària sota atmosfera de nitrogen i en absència de llum, i emprant tècniques Schlenck.

VII.6.3.1. $[\text{RuBr}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})](\text{PF}_6)_2$, **3a**(PF_6)

Una mescla de 400 mg (1.42 mmol Ru) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 696 mg (1.40 mmol) de dibromur de 2,6-bis(butilimidazol-2-ilidè)piridina i 0.8 mL (5.60 mmol) de Et_3N es reflueix en EtOH absolut (15 mL) durant 14 hores. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i el cru de reacció es purifica per cromatografia en columna. L'elució amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$, 9 a 1, permet separar un sòlid groc, identificat com a $[\text{RuBr}_2(\text{CNC})(\text{CO})]$ (Rendiment: 82.9 mg (10 %)) i un sòlid taronja-vermell, identificat com a $[\text{RuX}_3(\text{CNC})]$ ($\text{X} \neq \text{CO}$) (173 mg).

²⁶ Els espectres de tots els compostos d'aquest capítol es recullen en el material suplementari que es troba en el CD adjunt.

²⁷ Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 700.

173 mg del complex $[\text{RuX}_3(\text{CNC})]$ ($X \neq \text{CO}$) es barregen amb 82 mg (0.29 mmol) de bromur de *N*-butil-*N'*-2-piridilimidazoli ($[\text{nBu-CN}]\text{Br}$), 132 μL (0.95 mmol) de Et_3N i 24 mL de dietilenglicol. La mescla s'escalfa a 150 $^\circ\text{C}$ durant 2.5 hores i a continuació es deixa refredar a temperatura ambient. Per addició d'una solució saturada de NH_4PF_6 i aigua precipita un sòlid de color taronja que es recull en una placa filtrant, es renta amb aigua abundant i èter, i es purifica per cromatografia en columna ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$, 9 a 1). Rendiment de dos passos: 161 mg (13 %).

Fórmula molecular: $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{RuBrPF}_6$; **Pm:** 850.64 g/mol; **IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:** 3171 w, 3135 w, 3089 w, 2961 w, 2937 w, 2874 w, 1614 w, 1487 m, 1424 w, 1371 w, 1261 w, 1237 w, 830 s, 555 m.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 10.38 (d, $^3J_{20-21} = 5.55$ Hz, H20); 8.31 (d, $^3J_{3-2} = ^3J_{9-10} = 2.10$ Hz, H3, H9); 8.30 (d, $^3J_{26-27} = 2.35$ Hz, H26); 8.20 (m, H23); 8.19 (m, H22); 8.15 (t, $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 8.13$ Hz, H6); 7.93 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.15$ Hz, H5, H7); 7.56 (t, $^3J_{21-20} = ^3J_{21-22} = 6.2$ Hz, H21); 7.42 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 2.15$ Hz, H2, H10); 7.24 (d, $^3J_{27-26} = 2.35$ Hz, H27); 3.30 (m, H16, H12); 2.96 (m, H28); 1.41-1.12 (m, H13, H17); 0.91 (m, H14, H18); 0.89 (m, H29); 0.78 (m, H30); 0.72 (t, $^3J_{15-14} = ^3J_{19-18} = 7.25$ Hz, H15, H19); 0.69 (t, $^3J_{31-30} = 7.15$ Hz, H31); **$^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, acetona- d_6) δ (ppm):** 194.5 (C1, C11); 193.3 (C25); 154.7 (C20); 154.5 (C4, C8); 152.7 (C24); 136.9 (C22); 138.0 (C6); 123.3 (C3, C10); 123.2 (C27); 120.9 (C21); 116.9 (C3, C9); 116.4 (C26); 110.7 (C23); 105.4 (C5, C7); 49.4 (C12, C16); 48.6 (C28); 33.2 (C13, C17); 32.5 (C29); 19.2 (C14, C18, C30); 13.1 (C15, C19, C31); L'assignació dels espectres de RMN s'ha realitzat, en aquest i en tots els altres complexos descrits en aquest treball, emprant el mateix esquema de numeració que per als raigs X (**Figura VII-5**). **Anàlisi Elemental** ($\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{RuBrPF}_6$): calculat: N, 13.17; C, 43.77; H, 4.74. Experimental: N, 12.80 i 13.00; C, 43.70 i 43.77; H, 4.95 i 5.04; ; **UV-Vis (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{màx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 273 (20224), 299 (7903), 383 (13808), 418 (8893); **$E_{1/2}(\text{III/II})$ (CH_2Cl_2)** = 0.77 V vs SSCE.

VII.6.3.2. Isòmer A: $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{nBu-CN})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)_2$, **4a**(BF_4)₂

S'addicionen 9.8 mg (0.049 mmol) de AgBF_4 a una solució de 40 mg (0.047 mmol) de **3a**(PF_6) en 16 mL d'una mescla acetona:aigua (3:1). La reacció es manté a temperatura ambient, amb agitació vigorosa, tapada de la llum i sota atmosfera de nitrogen durant 1 hora. Es deixa precipitar quantitativament l'AgBr format durant la reacció, refredant en un bany de gel, i es filtra a través d'una placa porosa amb celita. S'afegeix una solució saturada de NaBF_4 al baló i s'evapora molt lentament el dissolvent fins a precipitació d'un sòlid groc-taronja. El sòlid es redissol en diclorometà i es reprecipita amb èter. Es recull en una placa filtrant i es renta de nou amb èter. S'asseca al buit. Rendiment: 36.5 mg (95 %). **Fórmula molecular:** $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{ORuB}_2\text{F}_8$; **Pm:** 818.26 g/mol; **IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:** 3481 w, 3175 w, 3140 w, 3112 w, 2962 w, 2933 w, 2874 w, 1616 w, 1487 m, 1426 w, 1263 w, 1240 w, 1050 s, 696 m, 521 m. **$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, acetona- d_6 +1 gota D_2O) δ (ppm):** 9.43 (d, $^3J_{20-21} = 5.60$ Hz, H20); 8.27 (d, $^3J_{3-2} = ^3J_{9-10} = 1.90$ Hz, H3, H9); 8.26 (m, H26); 8.25 (m, H23); 8.24 (m, H6); 8.22 (m, H22); 7.93 (d, $^3J_{5-6} = ^3J_{7-6} = 8.35$ Hz, H5, H7); 7.66 (m, H21); 7.40 (d, $^3J_{2-3} = ^3J_{10-9} = 2.15$ Hz, H2, H10); 7.18 (d, $^3J_{27-26} = 2.20$ Hz, H27); 3.16-3.41 (m, H16, H12); 2.89 (t, $^3J_{28-29} = 7.28$ Hz, H28); 0.93-1.23 (m,

H13, H17); 0.97 (m, H29); 0.70 (m, H14, H18, H30); 0.62 (m, H15, H19, H31); **¹³C-RMN (125 MHz, acetona-d₆+1 gota D₂O) δ (ppm):** 190.3 (C1, C11); 188.7 (C25); 154.9 (C4, C8); 152.4 (C24); 150.3 (C20); 138.6 (C6, C22); 123.7 (C3, C10); 123.3 (C27); 121.8 (C21); 118.5 (C23); 117.3 (C3, C9, C26); 106.4 (C5, C7); 49.6 (C12, C16); 48.7 (C28); 33.4 (C13, C17); 32.6 (C29); 19.2 (C14, C18, C30); 12.7 (C15, C19, C31); **Anàlisi Elemental** (C₃₁H₄₂N₈ORuB₂F₈·1.5CH₂Cl₂): calculat: N, 11.86; C, 41.32; H, 4.80. Experimental: N, 11.49; C, 41.65; H, 5.22; **UV-Vis (tampó fosfat pH 7.0):** λ_{màx}, nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) 228 (13107), 263 (6080), 293 (5303), 367 (4598), 410 (2937); **E_{1/2}(IV/II) (tampó fosfat pH 7.0)** = 0.56 V, vs SSCE.

VII.6.3.3. Isòmer B: [Ru(CNC)(nBu-CN)(OH₂)](BF₄)₂, 4b(BF₄)₂

L'isòmer B s'ha preparat per irradiació d'una solució de l'isòmer A, mantinguda a 20 °C, durant 24 hores. **Fórmula molecular:** C₃₁H₄₂N₈ORuB₂F₈; **Pm:** 818.26 g/mol; **¹H-RMN (500 MHz, acetona-d₆+1 gota D₂O) δ (ppm):** 8.43 (d, ³J₂₆₋₂₇ = 2.35 Hz, H26); 8.33 (t, ³J₆₋₅ = ³J₆₋₇ = 8.23 Hz, H6); 8.28 (d, ³J₃₋₂ = ³J₉₋₁₀ = 2.35 Hz, H3, H9); 7.99 (d, ³J₅₋₆ = ³J₇₋₆ = 8.35 Hz, H5, H7); 7.89 (d, ³J₂₃₋₂₂ = 8.35 Hz, H23); 7.81 (d, ³J₂₇₋₂₆ = 2.35 Hz, H27); 7.73 (t, ³J₂₂₋₂₁ = ³J₂₂₋₂₃ = 7.18 Hz, H22); 7.40 (d, ³J₂₋₃ = ³J₁₀₋₉ = 2.35 Hz, H2, H10); 7.28 (d, ³J₂₀₋₂₁ = 5.35 Hz, H20); 6.77 (d, ³J₂₁₋₂₀ = ³J₂₁₋₂₂ = 6.63 Hz, H21); 4.51 (t, ³J₂₈₋₂₉ = 7.48 Hz, H28); 3.63-3.82 (m, H12, H16); 2.0 (m, H29); 1.45 (m, H30); 0.84-1.33 (m, H13, H17); 0.90 (t, ³J₃₁₋₃₀ = 7.18 Hz, H31); 0.78-0.83 (m, H14, H18); 0.62 (m, H15, H19); **¹³C-RMN (125 MHz, acetona-d₆+1 gota D₂O) δ (ppm):** 204.5 (C25); 194.1 (C1, C11); 154.4 (C24); 153.5 (C4, C8); 151.1 (C20); 142.3 (C6); 137.0 (C22); 125.3 (C27); 123.9 (C2, C10); 120.7 (C21); 118.2 (C3, C9); 115.7 (C26); 110.3 (C23); 106.6 (C5, C7); 51.1 (C12, C16); 49.5 (C28); 33.5 (C13, C17); 32.4 (C29); 19.7 (C14, C18, C30); 13.5 (C15, C19); 13.3 (C31); **E_{1/2}(IV/II) (tampó fosfat pH 7.0)** = 0.44 V vs SSCE.

VII.6.3.4. *cis*-β-metilestirè

Ha estat preparat seguint el mètode descrit a la literatura.²⁸ Sobre una solució de 2.5 mL de 1-fenil-1-propí (20.0 mmol) en 15 mL d'hexà, s'addicionen 0.1 g del catalitzador de Lindlar (5 % en pes de Pd) i 1 mL de quinolina (8.3 mmol). La suspensió resultant es desgasa amb H₂ i llavors s'aplica un globus del mateix gas al baló, convenientment tapat amb un sèptum. La mescla de reacció s'agita durant 1.5 hores fent el seguiment per GC. Es filtra el cru amb cel·lula (eluint amb hexà) i es concentra. La quinolina es separa del producte reduït per cromatografia en columna de gel de sílice (100 % èter) i aquest últim es purifica per microdestil·lació.

Tot i que el catalitzador de Lindlar és conegut per la seva habilitat per evitar la hidrogenació total dels substrats alquínics i per donar lloc a *cis*-olefines de manera selectiva, s'obté també una certa quantitat de l'olefina *trans* i, fins i tot, del producte saturat. El producte obtingut, purificat per microdestil·lació, conté un 94 % de la *cis*-olefina, un 4 % de la *trans*-olefina i un 2

²⁸ *Organic Synthesis*, Wiley & Sons: NY 1973; Collect. Vol. V, p880; Lindler, H.; Dubuis, R.

% del producte alquílic totalment reduït. Aquests s'han identificat utilitzant GC i GC-MS, per comparació dels temps de retenció amb mostres reals, i la quantificació s'ha realitzat per RMN.

VII.6.4. Activitat catalítica homogènia

A) Procediment general per a les electrocatàlisis. Sobre una solució 1.0 mM de **4a(BF₄)₂** en aigua a pH = 7, s'addicionen diferents quantitats d'alcohol benzílic o tioanisole. Després de cada addició s'enregistra la VC corresponent, a 20 mV/s, per observar la variació en la intensitat de l'ona de l'aquocomplex.

B) Procediment general per a les reaccions d'epoxidació d'olefines sota catàlisi per 4a(BF₄)₂. *trans*-estilbè: a una mescla desgasada de **4a(BF₄)₂** (1 mg, 0.00125 mmol), *trans*-estilbè (23.47 mg, 0.125 mmol), diacetat de iodobenzè (83 mg, 0.250 mmol) com a cooxidant, i bifenil (3.86 mg, 0.025 mmol) com a referència interna, s'afegeixen 2.5 mL de diclorometà anhidre. La mescla s'agita a temperatura ambient, tapada de la llum, i es fa el seguiment per GC durant 24 hores.

VII.6.5. Cristal·lització dels complexos

Cristalls taronges del complex [RuBr(CNC)(nBu-CN)](PF₆)·1/2CH₂Cl₂, **3a(PF₆)·1/2CH₂Cl₂**, s'han obtingut mitjançant difusió lenta d'èter dins una solució saturada del complex en diclorometà. Aquests cristalls contenen molècules de dissolvent que fan la seva manipulació extremadament difícil, com a conseqüència de la ràpida descomposició que pateixen. Degut a aquestes dificultats no ha estat possible obtenir dades de qualitat per aquests cristalls en realitzar la determinació de l'estructura. Les agulles cristal·lines inestables han estat preparades recobrint-les de perfluoropolièter i refredades immediatament a -173 °C.

CAPÍTOL VIII

Conclusions Generals

VIII. Conclusions Generals

1.- S'han sintetitzat els complexos macrocíclics triolefínics de pal·ladi(0) **5bbc** i **5bcc** contenint unitats de ferrocè en la seva estructura. L'estudi electroquímic mitjançant voltamperometria cíclica d'aquests complexos, així com dels lligands corresponents, **4bbc** i **4bcc**, ha permès concloure que aquests lligands no tenen aplicabilitat en el camp dels sensors electroquímics. Tanmateix, s'ha observat que el ferrocè influeix en les propietats redox del pal·ladi, actuant com un grup no merament espectador.

Per altra banda, el complex **5bbc** s'ha mostrat catalíticament actiu en la reacció de Suzuki i en arilacions de Heck amb iodurs d'aril, essent possible la seva recuperació i reutilització.

2.- S'han sintetitzat complexos macrocíclics de pal·ladi(0) de tipus **5** presentant, a banda de grups ferrocenilsulfonil, diferent nombre de grups pirrol a l'estructura, a diferent distància de l'anell macrocíclic. Les unitats pirròliques han permès optimitzar un mètode d'ancorament d'aquests catalitzadors a la superfície d'elèctrodes per electropolimerització anòdica, emprant els grups ferrocenil com a sensors electroquímics quantitius. Tot i observar diferència en l'eficiència del procés d'electropolimerització en funció de les característiques estructurals diferencials dels monòmers (nombre de grups pirrol i flexibilitat), la conclusió que s'extreu de l'estudi realitzat és que els complexos de tipus **5**, a causa de l'elevat volum de l'estructura macrocíclica, requereixen d'una copolimerització amb el pirrol per proporcionar elèctrodes modificats de forma eficient.

Els elèctrodes modificats generats per copolimerització del complex **5cce** amb el pirrol (**C-felt/poli-(5cce/pyr)**) s'han mostrat més actius en la reacció de Suzuki que els corresponents homopolímers, **C-felt/poli-5cce**, en presentar més quantitat de complex immobilitzat sobre l'elèctrode. Amb aquests sistemes ha estat possible recuperar de forma simple el sistema catalític heterogeni i reciclar-lo fins a cinc vegades sense pèrdua d'activitat.

3.- S'han preparat dues famílies de complexos de Ru(II) contenint lligands carbènics N-heterocíclics en l'esfera de coordinació del metall. El seu interès rau en què els aquocomplexos corresponents representen el primer exemple d'aquocomplexos de ruteni contenint aquest tipus de lligands. La seva obtenció ha permès estudiar l'efecte dels nous lligands carbènics en els potencials redox Ru(III/II) i Ru(IV/III), en comparació a altres lligands ja estudiats a la literatura en aquest sentit. Concretament, s'ha vist que els lligands carbènics produeixen una estabilització important del potencial Ru(IV/III), afectant en menor grau el Ru(III/II). També s'ha observat que aquest efecte d'aproximació de les dues ones electroquímiques de l'aquocomplex és més important a mesura que augmenta el nombre d'unitats carbèniques en l'esfera de coordinació. Així, passem d'un valor de $\Delta E_{1/2}$ de 50 mV pel complex biscalbènic, a un valor de $\Delta E_{1/2}$ de 0 mV en el cas de l'aquocomplex triscalbènic preparat. En aquest últim cas tenim,

doncs, un sistema bieletrònic del tipus Ru(IV/II) en un rang ampli de valors del pH. L'ona bieletrònica ha estat corroborada mitjançant tècniques coulombimètriques i espectrofotomètriques.

El valor de $\Delta E_{1/2}$ dels aquocomplexos té un efecte important en l'activitat d'aquests sistemes com a catalitzadors en reaccions d'oxidació. S'ha realitzat un estudi comparatiu de l'activitat de diferents aquocomplexos (presentant valors diferents de $\Delta E_{1/2}$) en la reacció d'epoxidació de diferents olefines. Concretament, pel cas d'utilitzar el *trans*- β -metilestirè com a substrat, s'ha observat un increment important de la reactivitat i la selectivitat cap a l'epòxid dels sistemes estudiats a mesura que el valor de $\Delta E_{1/2}$ disminueix.

Per altra banda, també s'ha pogut extreure informació mecanística sobre la reacció d'epoxidació mitjançant l'estudi de la *cis*-olefina, *cis*- β -metilestirè. Comparant el grau d'isomerització *cis/trans* observat en les catàlisis realitzades amb els diferents aquocomplexos, s'ha pogut concloure que el valor de $\Delta E_{1/2}$ té un efecte important en el caràcter concertat o radicalari del mecanisme de la reacció catalítica d'epoxidació. Així, s'ha observat que el complex triscarbènic ($\Delta E_{1/2} = 0$) afavoreix el mecanisme concertat de forma gairebé exclusiva i que en augmentar la separació entre els dos processos redox el mecanisme radicalari va guanyant importància.

4.- Per acció de la llum i en el cas del complex triscarbènic, s'han obtingut i caracteritzat completament dos isòmers estructurals. Ambdós presenten un procés bieletrònic en un ampli rang de pH. El potencial redox de l'ona Ru(IV/II) pels dos isòmers difereix en més de 100 mV entre pH 5 i pH 14, essent l'isòmer generat fotoquímicament el que presenta el potencial més baix. Aquesta diferència de potencial es tradueix en una menor reactivitat de l'espècie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, cosa que ha fet possible la seva caracterització, i per tant, la caracterització del procés bieletrònic.

5.- S'han preparat elèctrodes modificats amb l'aquocomplex biscarbènic de ruteni, mitjançant la introducció d'un grup pirròlic en el lligand 2,2'-bipiridina, per electropolimerització anòdica. Els sistemes heterogenis obtinguts s'han avaluat com a catalitzadors en la reacció d'epoxidació de les mateixes olefines que el sistema homogeni anàleg. Dels resultats obtinguts s'extreu que la immobilització del catalitzador sobre un elèctrode n'augmenta l'estabilitat, i permet incrementar notablement el nombre de cicles catalítics realitzats pel sistema. Tanmateix, s'ha observat una pèrdua de selectivitat cap a l'epòxid, obtenint-se també el producte de trencament oxidatiu del doble enllaç en relació equimolar respecte l'epòxid. La pèrdua de selectivitat s'explica per la possible presència de restes d'aigua en el material heterogeni preparat.

6.- Una vegada avaluats els sistemes catalítics heterogenis de forma individual, s'ha dissenyat una estratègia d'immobilització conjunta del complex de pal·ladi(0) i de l'aquocomplex biscarbènic de ruteni, emprant la tècnica d'electropolimerització anòdica del grup pirrol. Aquest

mètode ha consistit en la deposició conjunta sobre elèctrodes dels dos catalitzadors juntament amb pirrol, generant copolímers de tres components.

Els elèctrodes modificats obtinguts s'han aplicat a una reacció de catàlisi tàndem seqüencial, i els resultats preliminars mostren que s'ha aconseguit realitzar amb èxit dues transformacions consecutives d'un substrat orgànic.

Aquesta tesi doctoral ha estat realitzada en el Departament de Química (àrea de Química Inorgànica) de la Universitat de Girona, gràcies a una beca predoctoral per la Formació de Professorat Universitari (FPU) concedida pel *Ministerio de Educación, Cultura y Deporte* (MECD).