



Universitat de Girona

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS COMPLEXOS DE RUTENI CONTENINT L·LIGANDS QUIRALS. APLICACIONS EN CATÀLISI ASIMÈTRICA

Isabel SERRANO NÚÑEZ

ISBN: 978-84-692-1953-9

Dipòsit legal: Gi.206-2009

<http://hdl.handle.net/10803/8050>

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

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

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



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

Tesi Doctoral

**SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS COMPLEXOS DE
RUTENI CONTENINT L·LIGANDS QUIRALS. APLICACIONS
EN CATÀLISI ASIMÈTRICA.**

Memòria presentada per

Isabel Serrano Núñez

Per optar al grau de

Doctora en Ciències Químiques

Girona, novembre de 2008



Universitat de Girona

Departament de Química

Àrea de Química Inorgànica

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

CERTIFIQUEN, que la memòria que porta per títol "Síntesi i caracterització de nous complexos de Ruteni contenint lligands quirals. Aplicacions en catàlisi asimètrica" recull el treball realitzat, sota la seva direcció per na **Isabel Serrano Núñez**, 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 18 de novembre de 2008

Prof. Antoni Llobet Dalmases

Dra. M.Isabel Romero García

Agraïments (1)

Ha arribat el moment més esperat de la tesi, aquell amb el qual somies quan comences a redactar-la perquè sol ser allò que deixes pel final.

Per començar vull agrair als meus directors de tesi, Dra. Marisa Romero i Prof. Antoni Llobet el donar-me la oportunitat de realitzar aquesta tesi doctoral sota la seva direcció. Moltes gràcies per les bones idees, pel suport i la confiança donada al llarg de tot aquest temps. I molta sort amb els vostres respectius projectes de futur, tant professionals com personals.

També vull agrair a tota la gent que, directa o indirectament, ha col·laborat en què part d'aquesta tesi hagi estat ja publicada, especialment a la Dra. Montse Rodríguez per les seves múltiples aportacions, al Dr. Teodor Parella i la Dra. Lluïsa Matas pels espectres de RMN, a en Xavier Fontrodona i en Jordi Benet-Buchholz per les estructures de Raigs X, a l'Anna Costa pels Anàlisis Elementals i a en Marcus Fritzsche, de l'ICIQ, per la seva col·laboració en el darrer capítol.

Un agradecimiento especial al Dr. Diego Luna y la Dra. Felipa Bautista de la Universidad de Córdoba, por su magnífica acogida durante mi estancia predoctoral y por la excelente colaboración que nos da tantas alegrías.

A la resta de membres de l'àrea (M.Àngeles, Pep, Xavi, Miquel i Alfons) us vull agrair la vostra ajuda quan m'ha estat necessària i els bons moments que hem compartit.

Gràcies també a la gent que fa més fàcil la nostra feina diària: secretàries, laborants, conserges, etc.

Agraïments (2)

Diuen que segones parts mai van ser bones...jutgeu vosaltres mateixos!!!!

Marisa, muchísimas gracias por todo lo que has hecho y haces por mí. Ya sabes que seguiremos en contacto y que espero que te vaya todo muy bien con tu Marina y Bart.

Montse, agradeceré toda la ayuda, los consejos y la confianza que me has dado merecería un capítulo aparte en esta tesis, pero como no puedo nos tendremos que conformar con estas líneas. Compartir este tiempo contigo ha sido genial y espero que lo siga siendo!!!!

La realització d'aquesta tesi m'ha permès conèixer molta gent a la qual vull agrair tots els bons moments passats tant a la facultat com als sopars i d'altres activitats festives;). Gràcies a tots!!!!

Anem pels inorgànics...I comencem pel boss!!! Jordi, la teva arribada al laboratori va ser un regal!!!! Tot i que la samarreta que portaves quan ens vam conèixer em va fer sospitar que les

“jefas” es volien venjar de mi...;) M’ho he passat genial amb les teves cròniques futboleres, els balls “a lo Travolta”, els “cotilleos” compartits...Que et vagi molt bé per Grenoble!!!

Mohamed, espero que te vaya todo muy bien y mucha suerte con la tesis. A les noves incorporacions al grup, Mònica i Maribel, molta sort amb la vostra recerca i aprofiteu al màxim aquesta experiència. Anna, moltíssima sort (tot i que no la necessites pas) en la teva nova etapa per terres germàniques!!!! M’ha agradat molt compartir confidències amb tu i espero que la distància no impedeixi que les seguim compartint, ok? Laura, gràcies per les bones estones que m’has fet passar tant al despatx com al bar!!! Arnau, no saps com et trobaré a faltar!!!! (i a en Pingu també je je) Molts ànims que ja et queda ben poc. Isaac (xai), gràcies pel teu bon humor tant contagiós i molta sort en la teva estada a yankilandia. Alícia, que et vagi tot molt bé i no canviis mai!!!!

Vero, guapa!!! Ets una machine!!!! El despatx no és el mateix sense la teva alegria!!!! Molta sort i ànims!!!!

Gràcies als Orgànics amb qui he compartit tants bons moments (Anna D., Sandra, Lúdia, Ivan, Vane...). Rafel, gràcies per la teva amistat i confiança, i espero que ens continuem veient, ok? Als IQCians, en especial a l'Edu, David, Pata i Juanma per totes les bones estones que m’heu fet passar. Que us vagi tot molt bé!!!

Cristina, et toca!!! Hem passat moments increïbles des de que ens vam conèixer, i els que ens queden...Haver-te conegut ha estat una de les millors coses que m’ha passat i espero que continuem compartint cafès, cines, excursions tipus “Indiana Jones”...aquí o més enllà dels Pirineus;) A tots aquells amb els quals he coincidit al llarg d’aquest temps: Quim, Xavi, Ester, Raül, Judit...gràcies pels bons moments compartits!!!

Moltes gràcies a tota aquella gent que no sap que el seu somriure i el seu bon rotllo són màgics: Pepi, Rosa, Paco i Andreu.

A toda la gente que conocí en Córdoba y que tan bien me trataron: Vero, Manolo, Inés, Silvia, Tomás, Jesús...muchas gracias y hasta la próxima feria!!!!

Laura i Nuri, és un orgull per mi comptar amb la vostra amistat i el vostre “carinyu”. Comença una nova etapa en la meua vida en la qual us hi espero amb els braços ben oberts!!!! Javi, que sepas que ya tienes reserva hecha en mi futuro pisito francés je je. Moi, Juan Carlos y Mari, espero que todo os siga yendo, como mínimo, tan bien como hasta ahora, y que yo lo vea!!!Besos!!!!

Y ahora llega el turno de las personas más importantes de mi vida: papa, mama, Cris y Toni. Muchas gracias por todo el cariño y el apoyo que me habéis dado, me dais y sobretudo, me daréis!!!! Espero que mis abrazos y mi beso os puedan transmitir lo que no pueden estas líneas. Os quiero!!!

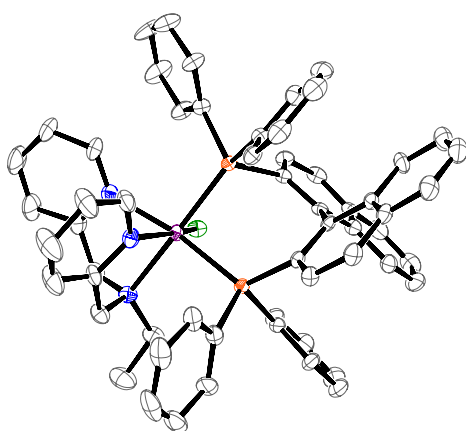
A mis padres,
y a mis hermanos, Cris y Toni.

RESUMS GRÀFICS

CAPÍTOL I. Introducció (pàg. 1 - 26)

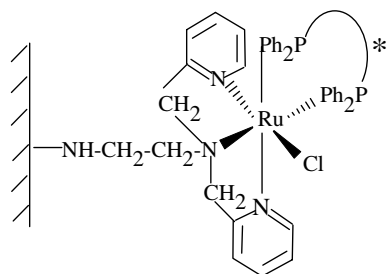
CAPÍTOL II. Objectius Generals i Organització de la memòria (pàg. 27 - 32)

CAPÍTOL III. Síntesi i caracterització d'un nou complex mononuclear de Ru(II) amb el lligand N-tridentat "bpea" i el lligand de tipus fosfina BINAP. Aplicació en reaccions d'hidrogenació asimètrica (pàg. 33 - 72)



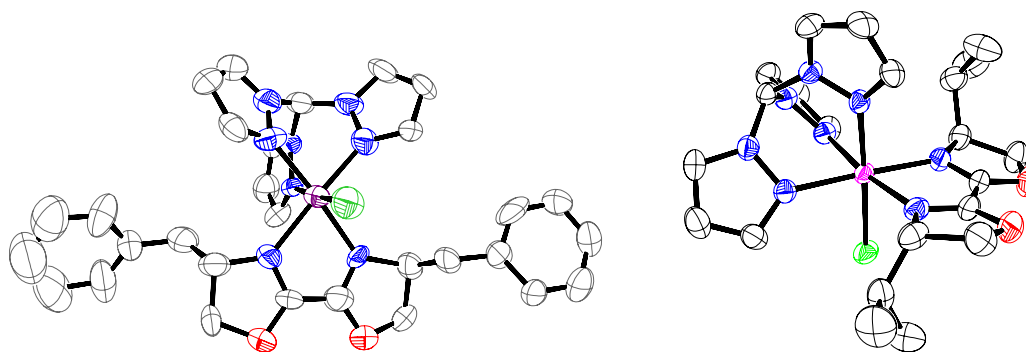
En aquest capítol es descriuen la síntesi i caracterització de dos clorocomplexos de ruteni, $[Ru^{II}Cl_3(bpea)]$, **1**, i $cis\text{-}fac\text{-}\Delta\text{-}[Ru^{II}Cl\{(R)\text{-}(bpea)\}\{(S)\text{-}(BINAP)\}](BF_4)$, **2**. Els estudis catalítics realitzats amb el complex **2** han demostrat una remarcable activitat catalítica envers la hidrogenació de dobles enllaços proquirals, tant des del punt de vista de l'eficiència com de la estereoselectivitat. Entre els substrats estudiats destaquen olefines proquirals d'interès tecnològic, així com substrats de tipus β -cetoèsters.

CAPÍTOL IV. Síntesi i caracterització del complex $cis\text{-}fac\text{-}\Delta\text{-}[Ru^{II}Cl\{(R)\text{-}(bpea)\}\{(S)\text{-}(BINAP)\}](BF_4)$ ancorat covalentment als suports $AlPO_4$ i $AlPO_4$ -sepiolita. Aplicació en catàlisi quiral heterogènia (pàg. 73 - 104)



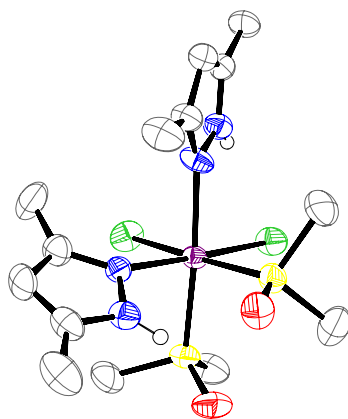
En aquest capítol es descriu la immobilització covalent del complex homogeni $cis\text{-}fac\text{-}\Delta\text{-}[Ru^{II}Cl\{(R)\text{-}(bpea)\}\{(S)\text{-}(BINAP)\}](BF_4)$ sobre suports sòlids de $AlPO_4$ amorf i $AlPO_4$ -sepiolita funcionalitzats i la seva corresponent caracterització. S'ha provat l'activitat catalítica del complex heterogeneïtzat en la hidrogenació successiva, en fase líquida, de diferents substrats proquirals obtenint-se excel·lents enantioselectivitats. Al finalitzar les reaccions d'hidrogenacions el catalitzador immobilitzat ha estat fàcilment recuperat.

CAPÍTOL V. Síntesi, estructura, propietats redox i activitat catalítica de nous complexos de Ru que contenen el lligand N-tridentat *tpm* i lligands de tipus oxazolina: avaluació dels efectes electrònics i geomètrics (pàg. 105 – 180)



*En aquest capítol es descriu la síntesi, estructura i propietats redox d'una nova família de complexos de Ru que contenen lligands oxazolínics neutres o aniònics, juntament amb els lligands N-tridentats *tpm* i *trpy*. Aquesta combinació de lligands permetrà observar i quantificar tant els efectes electrònics com geomètrics sobre les propietats espectroscòpiques i electroquímiques dels complexos. Finalment, es provarà la reactivitat dels complexos Ru-OH₂ en relació a l'epoxidació del substrat trans-estilbè, i es relacionaran els resultats catalítics obtinguts amb la geometria i propietats redox dels diferents lligands coordinats al Ru.*

CAPÍTOL VI. Síntesi i caracterització de nous complexos de Ru(II) contenint els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butylimidazola), conseqüència del trencament dels lligands tridentats tris(3,5-dimetilpirazolil)metà i fenil-tris(tert-butylimidazola)borat bistriflat (pàg. 181 – 214)



*En aquest capítol es descriu la síntesi, estructura i propietats redox de dos nous complexos mononuclears de Ruteni que contenen els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris-(tert-butylimidazola). Aquests nous complexos són resultat del trencament dels enllaços C-N i B-N dels lligands tridentats *tdpm* i $\text{PhB}(t\text{-Bulm})_3(\text{OTf})_2$, respectivament, al llarg del procés de coordinació al Ruteni.*

CAPÍTOL VII. Conclusions Generals (pàg. 215 - 220)

ÍNDIX GENERAL

CAPÍTOL I. Introducció

I.1 Química de coordinació del Ruteni	5
I.2 Característiques del grup Ru=O	7
I.3 Catàlisi asimètrica.....	10
I.3.1 Lligands quirals de tipus difosfina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia.....	10
I.3.1.1 Hidrogenació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-difosfina	12
I.3.2 Lligands quirals de tipus (bis)oxazolina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia.....	15
I.3.2.1 Epoxidació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-oxazolina	18
I.4 Catàlisi asimètrica heterogènia	19
I.4.1 Catalitzadors heterogenis modificats amb un auxiliar quiral	20
I.4.2 Heterogeneïtzació de catalitzadors homogenis enantioselectius	22

CAPÍTOL II. Objectius generals i organització de la memòria

II.1 Objectius generals	29
II.2 Organització de la memòria	30

CAPÍTOL III. Síntesi i caracterització d'un nou complex mononuclear de Ru(II) amb el lligand N-tridentat "bpea" i el lligand de tipus fosfina BINAP. Aplicació en reaccions d'hidrogenació asimètrica.

III.1 Introducció.....	37
III.2 Objectius	40
III.3 Resultats i discussió.....	41
III.3.1 Síntesi, estructura i anàlisi estereoisomèric	41
III.3.2 Propietats espectroscòpiques i electroquímiques	46
III.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)	46
III.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis	50
III.3.2.3 Propietats redox.....	51
III.3.3 Propietats catalítiques	52
III.4 Conclusions.....	59
III.5 Secció experimental.....	60
III.5.1 Instrumentació i mesures.....	60
III.5.2 Materials	60
III.5.3 Preparacions.....	61
III.5.3.1 [Ru ^{III} Cl ₃ (bpea)]·2H ₂ O, 1	61
III.5.3.2 cis-fac-Δ-[Ru ^{II} Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}}(BF ₄)·5H ₂ O, 2	61

III.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica	62
III.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X.....	63
III.6 Material Suplementari	65

CAPÍTOL IV. Síntesi i caracterització del complex *cis-fac- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) ancorat covalentment als suports AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita. Aplicació en catàlisi quiral heterogènia.*

IV.1 Introducció.....	77
IV.2 Objectius.....	81
IV.3 Resultats i discussió	82
IV.3.1 Síntesi.....	82
IV.3.2 Caracterització del suport sòlid abans i després de la immobilització del complex	84
IV.3.2.1 Espectroscòpia IR amb Transformada de Fourier (FTIR).....	84
IV.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis de Reflectància Difusa (UV-Vis-DR)	85
IV.3.2.3 Espectroscòpia d'Emissió Atòmica (ICP-AES)	86
IV.3.3 Propietats Catalítiques	87
IV.4 Conclusions	97
IV.5 Secció experimental	98
IV.5.1. Instrumentació i mesures	98
IV.5.2. Materials	98
IV.5.3. Preparacions	99
IV.5.3.1 Síntesi dels suports	99
IV.5.3.2 Immobilització covalent del complex homogeni <i>cis-fac-Δ-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄)</i> sobre els suports AlPO ₄ i AlPO ₄ -sepiolita.	100
IV.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica	101
IV.6 Material Suplementari.....	103

CAPÍTOL V. Síntesi, estructura, propietats redox i activitat catalítica de nous complexos de Ru que contenen el lligand N-tridentat tpm i lligands de tipus oxazolina: avaluació dels efectes electrònics i geomètrics.

V.1 Introducció.....	109
V.2 Objectius.....	111
V.3 Resultats i discussió	113
V.3.1 Síntesi i estructura en estat sòlid	113
V.3.2 Propietats espectroscòpiques i electroquímiques.....	124
V.3.2.1 Espectroscòpia de Resonància Magnètica Nuclear (RMN)	124
V.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis.....	136
V.3.2.3 Propietats redox	138

V.3.3 Reactivitat de les espècies Ru=O	147
V.4 Conclusions.....	150
V.5 Secció experimental	152
V.5.1. Instrumentació i mesures	152
V.5.2. Materials	152
V.5.3. Preparacions	153
V.5.3.1 [Ru ^{II} Cl(S,S-box-C)(tpm)](BF ₄), 2fc i [Ru ^{II} Cl(S,S-box-O)(tpm)], 2fo	153
V.5.3.2 [Ru ^{II} (S,S-box-C)(tpm)OH ₂](BF ₄) ₂ , 3fc	154
V.5.3.3 [Ru ^{II} (S,S-box-O)(tpm)OH ₂](BF ₄), 3fo	155
V.5.3.4 [Ru ^{II} Cl(iPr-box-C)(tpm)](BF ₄), 4fc i [Ru ^{II} Cl(iPr-box-O)(tpm)], 4fo	156
V.5.3.5 [Ru ^{II} (iPr-box-C)(tpm)OH ₂](PF ₆) ₂ , 5fc	156
V.5.3.6 [Ru ^{II} (iPr-box-O)(tpm)OH ₂](PF ₆), 5fo	157
V.5.4 Procediment general per a l'epoxidació catalítica del trans-estilbè	157
V.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X	158
V.6 Material Suplementari.....	159

CAPÍTOL VI. Síntesi i caracterització de nous complexos de Ru(II) contenint els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butilimidazola), conseqüència del trencament dels lligands tridentats tris(3,5-dimetilpirazolil)metà i fenil-tris(tert-butilimidazola)borat bistriflat.

VI.1 Introducció.....	185
VI.2 Objectius.....	189
VI.3 Resultats i discussió	190
VI.3.1 Síntesi i estructura en estat sòlid	190
VI.3.2 Propietats espectroscòpiques i electroquímiques.....	193
VI.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).....	193
VI.3.2.2 Espectroscòpia d'infraroig (IR).....	198
VI.3.2.3 Propietats redox	199
VI.4 Conclusions	202
VI.5 Secció experimental	202
VI.5.1 Instrumentació i mesures	202
VI.5.2 Materials	203
VI.5.3 Preparacions	203
VI.5.3.1 [Ru ^{II} Cl ₂ (dmsO) ₂ (dmpzH) ₂], 2	203
VI.5.3.2 [Ru ^{II} (bpy)(Cl)(t-Bulm) ₃](OTf), 4	204
VI.5.4 Determinació de l'estructura de Raig-X	205
VI.6 Material Suplementari.....	207

CAPÍTOL VII. Conclusions Generals

Conclusions generals..... 217

ABREVIATURES

ν (en IR):	freqüència (unitats: cm^{-1}).
δ :	desplaçament químic (unitats: ppm).
^{13}C -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de carboni-13.
^1H -RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear de protó.
abs:	absorció.
AE:	Anàlisi Elemental.
Assgn:	assignació.
cat.:	catalitzador.
Conv.:	conversió.
COSY:	<i>Correlation Spectroscopy</i> .
d:	doblet.
dd:	doblet doblet.
$E_{1/2}$:	potencial d'ona mitja.
$E_{p,a}$:	potencial de pic anòdic.
$E_{p,c}$:	potencial de pic catòdic.
ESI-MS:	<i>ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry</i> .
GC:	Cromatografia de Gasos.
GC-MS:	Cromatografia de Gasos amb detecció per espectrometria de masses.
HMBC:	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC:	<i>Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation</i> .
HSQC:	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i> .
IR:	espectre o espectroscòpia d'infraroig.
J:	constant d'acoblament.
λ :	longitud d'ona
m/z :	relació massa/càrrega.
m:	multiplet.
mM:	mil·liMolar.
mmol:	mil·limol
mC:	mil·liCoulomb (unitat de càrrega).
MLCT:	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> .
mV:	mil·liVolt.
PhI(OAc) ₂ :	diacetat de iodobenzè.
q:	quadruplet.
rend.:	rendiment.
s:	singlet.
SSCE:	<i>Sodium Saturated Calomel Electrode</i> .
Subs.:	substrat.
T.A.:	temperatura ambient.
t:	triplet.
TBAH:	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, hexafluorofosfat de tetrabutilamoni.
TMS:	tetrametilsilà.
TOF:	<i>Turnover Frequency</i> .
TON:	<i>Turnover Number</i> .
UV-Vis:	espectre o espectroscòpia Ultravioleta-Visible.
v:	volum.
V:	volts.
VC:	Voltamperometria Cíclica
vs:	versus.

PUBLICACIONES

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

- *Heterogenization of a new Ru(II) homogeneous asymmetric hydrogenation catalyst containing BINAP and the N-tridentate bpea ligand, through covalent attachment on amorphous AlPO₄ support.* Bautista, F.M.; Caballero, V.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Llobet, A.; Romero, I.; Serrano, I. *Topics in Catalysis* **2006**, 40, 193-205.
- *Catalytic ability of a cationic Ru(II) monochloro complex for the Asymmetric Hydrogenation of Dimethyl Itaconate and Enamides.* Serrano, I.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2644-2651.
- *Synthesis, structure, redox properties, and catalytic activity of new Ruthenium complexes containing neutral or anionic and facial or meridional ligands: an evaluation of electronic and geometrical effects.* Serrano, I.; Sala, X.; Plantalech, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Jansat, S.; Gómez, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H.; Solans, X.; Font-Badia, M.; Vidjayacoumar, B.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5381-5389.
- *Spectroscopic, electrochemical and structural characterization of a family of Ru complexes containing the C₂ chiral oxazolinic ligand 1,2-bis[4'-alkyl-4',5'-dihydro-2'-oxazolyl]benzene (Phbox-R, R = Et or iPr), and their catalytic activity.* Sala, X., Santana, N.; Serrano, I., Plantalech, E.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Jansat, S.; Gómez, M.; Fontrodona, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5207-5214.
- *Ruthenium-catalyzed asymmetric hydrogenation of N-(3,4-dihydro-2-naphthalenyl)-acetamide.* Sala, X.; Serrano, I.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; van Leeuwen, P.W.N.M. *Cat. Commun.* **2008**, 9, 117-119.

PATENTS

El treball realitzat en aquesta Tesi Doctoral ha donat lloc a la següent patent:

- *Method for the chemical binding of homogeneous catalysts to inorganic solids supports, products thus obtained and application of same.* Bautista Rubio, F.M.; Campelo Pérez, J.M.; García Coletto, A.; Luna Martínez, D.; Llobet Dalmasas, A.; Marinas Rubio, J.M.; Romero García, I.; Romero Reyes, A.A.; Serrano Núñez, I. *Nº sol·licitud:* PCT/ES2004/000187 *Data de prioritat:* 29/04/04 *Extensió:* Internacional *Entitats Titulars:* Universidad de Córdoba i Universitat de Girona.

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 III	Arxiu .cif de l'estructura cristal·lina del complex cis-fac- Δ -[Ru ^{II} Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF ₄), 2 .
	Capítol V	Arxius .cif de les estructures cristal·lines dels complexos [Ru ^{II} Cl(S,S-box-C)(tpm)](BF ₄), 2fc , [Ru ^{II} Cl(S,S-box-O)(tpm)], 2fo , [Ru ^{II} Cl(iPr-box-C)(tpm)](BF ₄), 4fc i [Ru ^{II} Cl(iPr-box-O)(tpm)], 4fo .
	Capítol VI	Arxiu .cif del complex [Ru ^{II} Cl ₂ (dmsO) ₂ (dmpzH) ₂], 2 .
Publicacions		Arxius .pdf de les publicacions resultants del treball d'aquesta memòria.

Capítol I

Introducció general

Taula de continguts

I.1 Química de coordinació del Ruteni.....	5
I.2 Característiques del grup Ru=O.....	7
I.3 Catàlisi asimètrica.....	10
I.3.1 Lligands quirals de tipus difosfina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia.....	10
I.3.1.1 Hidrogenació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-difosfina.....	12
I.3.2 Lligands quirals de tipus (bis)oxazolina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia.....	15
I.3.2.1 Epoxidació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-oxazolina.....	18
I.4 Catàlisi asimètrica heterogènia.....	19
I.4.1 Catalitzadors heterogenis modificats amb un auxiliar quiral.....	20
I.4.2 Heterogeneïtzació de catalitzadors homogenis enantioselectius.....	22

Capítol I. Introducció

I.1 Química de coordinació del 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,¹ 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 engloba molts camps diferents, depenent principalment del tipus de lligands coordinats al metall. Així, els compostos organometàl·lics amb lligands de tipus π -conjugat, o altres lligands que permetin deslocalització electrònica, mostren propietats específiques en els camps de l'òptica no lineal,² magnetisme,³ sensors moleculars⁴ o cristalls líquids.⁵ Els més estudiats són els complexos de ruteni amb lligands aromàtics heterocíclics N-donors, els quals presenten aplicacions científiques en camps tan diversos com són la fabricació d'ensamblatges i nanoestructures moleculars^{6,7} o el reconeixement i trencament de l'ADN.⁸ Des d'un punt de vista fotofísic resulten interessants per caracteritzar i comprendre nous camins de captació lumínica i esquemes de conversió d'energia.⁹

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

² (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) Long, N.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 21. (e) Whithall, I.R.; Humphrey, M.J.; Persoons, M.A.; Houbrechts, S. *Organometallics*, **1996**, 15, 1935.

³ (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.

⁴ (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. (c) Constable, E.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 407.

⁵ (a) Aquino, M.A.S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 141. (b) Dembek, A.A.; Burch, R.R.; Feiring, A.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2087. (c) Aquino, M.A.S. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 170, 141-202.

⁶ (a) Toma, H.E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 307. (b) Rau, S.; Ruben, M.; Buttner, T.; Temme, C.; Dautz, S.; Gorls, H.; Rudolph, M.; Walther, D.; Brodkorb, A.; Duati, M.; Oconnor, C.; Vos, J.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 20, 3649. (c) Hu, Y.Z.; Tsukiji, S.; Shinkai, S.; Oishi, S.; Hamachi, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 241. (d) Durr, H.; Bossmann, S. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 905.

⁷ (a) Elemans, J.A.A.W.; Degelder, R.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M. *Chem. Commun.*, **1998**, 1553. (b) Warnmark, K.; Heyke, O.; Thomas, J.A.; Lehn, J.M. *Chem. Commun.*, **1995**, 2603. (c) Elemans, J.A.A.W.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1532. (d) Macdonnell, F.M.; Ali, M.D.M.; Kim, M.J. *Comments Inorg. Chem.*, **2000**, 22, 203.

⁸ (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. *Inorg. Chem.*, **2000**, 16, 195. (g) Hoetze, A.C.G.; Velders, A.H.; Vgozzoli, F.; Biaginicingi, M.;

Finalment, l'accessibilitat dels estats d'oxidació més elevats del ruteni¹⁰ els converteix en excel·lents candidats per a la catàlisi de reaccions redox. Dins d'aquest grup destaquen els oxocomplexos de ruteni, Ru=O, que s'han mostrat com a excel·lents catalitzadors en reaccions d'oxidació de substrats orgànics i inorgànics com per exemple les epoxidacions d'alquens,¹¹ la funcionalització d'alcans a alcohols,¹² i les transformacions d'aquests últims a aldehids¹³ i de sulfurs a sulfòxids.¹⁴

D'altra banda, els complexos de ruteni amb lligands de tipus fosfina han estat utilitzats amb èxit en la catàlisi de reaccions d'hidrogenació¹⁵ i transferència d'hidrogen.¹⁶ Més recentment, els complexos polipiridílics d'aquest metall també han trobat aplicació en reaccions de formació d'enllaços C-C com, per exemple, en la ciclopropanació d'olefines.¹⁷

Manottilanfredi, A.M.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3838. (h) Zhen, Q.X.; Ye, B.H.; Liu, J.G.; Zhang, Q.L.; Ji, L.N.; Wang, L. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 303, 141.

⁹ (a) Islam, A.; Sugihara, H. *J. Photochem. and Photobiol. A-Chemistry* **2003**, 158, 131. (b) Valzani, V.; Barigelletti, F.; Belser, P.; Berhard, S.; De Cola, L.; Flamigni, L. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16786. (c) Juris, A.; Valzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85. (d) Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 347. (e) Takahashi, Y.; Arakawa, H.; Sugihara, H.; Hara, K.; Islam, A.; Katoh, R.; Tachibana, Y.; Yanagida, M. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 310, 169. (f) Xie, P.H.; Hou, Y.J.; Wei, T.X.; Zhang, B.W.; Cao, Y.; Huang, C.H. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 308, 73.

¹⁰ (a) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 514. (b) Llobet, A.; Hodgson, D.J.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3760. (c) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 221, 125. (d) Dobson, J.C.; Takeuchi, K.J.; Pipes, D.W.; Geselowitz, D.A.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2357.

¹¹ (a) Nishiyama, H.; Shimada, T.; Itoh, H.; Sugiyama, H.; Motoyama, Y. *Chem. Commun.*, **1997**, 1863. (b) Pezet, F.; Ait-Haddou, H.; Daran, J.C.; Sasaki, I.; Gilbert, G.A. *Chem. Commun.*, **2000**, 510. (c) Stoop, R.M.; Bachmann, S.; Balentini, M.; Mezzeti, A. *Organometallics*, **2000**, 19, 4117. (d) End, N.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.*, **1998**, 589. (e) Jitsukawa, K.; Shiozaki, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 1491.

¹² Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Einaga, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 3467. (b) Yamaguchi, M.; Takashi, K.; Masui, D.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.*, **2004**, 798. (c) Upadhyay, M.J.; Bhattacharya, P.J. *J. Mol. Catal.*, **1993**, 80, 1. (d) Davis, S.; Drago, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 250.

¹³ (a) Navarro, M.; De Giovanni, W.F.; Romero, J.R. *J. Mol. Cat. A:Chemical*, **1998**, 135, 249. (b) Boelrijk, A.J.; Neenan, T.X.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 4561. (c) Fung, W.H.; Yiu, W.Y.; Che, C.M. *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2873.

¹⁴ Huynh, M.H.V.; Witham, L.M.; Lasker, J.M.; Wetzler, M.; Mort, B.; Jameson, D.L.; White, P.S.; Takeuchi, K.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 308.

¹⁵ (a) Noyori, R.; Koizumi, M.; Ishii, D.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.*, 73, 227. (b) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Yamakawa, M.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 4872.

¹⁶ (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 97. (b) Fufii, 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*, 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.; Pericás, M.A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2337.

¹⁷ (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.

I.2 Característiques i reactivitat del grup Ru=O

Estudis electroquímics demostren que els aquocomplexos de Ru^{II} són el producte de partida per a la preparació d'oxocomplexos degut al fàcil accés que tenen a estats d'oxidació elevats mitjançant la pèrdua dels dos protons del lligand aqua i l'estabilització de l'estat d'oxidació elevat, Ru^{IV}, per donació electrònica del lligand oxo:¹⁸



Un tret característic dels aquocomplexos és la dependència del potencial, respecte al pH del medi, de les transicions Ru(III/II) i Ru(IV/III). A mesura que el pH augmenta, s'observa una disminució del potencial redox d'aquestes transicions com a conseqüència directa del fet que els estats d'oxidació elevats tendeixen a ser més àcids. L'equació de Nernst relaciona el pH del medi amb el potencial redox de manera que, per una transferència d'un electró i un protó, el valor de l'acoblament redox decreix en 59 mV per cada unitat de pH que s'augmenta. Els equilibris redox es combinen alhora amb els equilibris àcid-base de cadascuna de les espècies involucrades, i la dependència del potencial d'ona mitja, $E_{1/2}$, respecte el rang complet de pH, es representa en els anomenats *diagrames de Pourbaix*.

La clau de l'estabilitat dels oxocomplexos de ruteni es troba en el solapament de tipus π que té lloc entre els orbitals p del lligand i els orbitals d buits del ruteni en la formació de l'enllaç múltiple metall-oxo.¹⁹

El grup Ru=O estabilitza els estats d'oxidació elevats i els fa accessibles a potencials relativament baixos, la qual cosa confereix als seus complexos una sèrie de propietats específiques que els converteix en ideals per a la realització de processos d'oxidació de diversos substrats. A més, el grup oxo pot ser utilitzat en reaccions de transferència d'oxigen i resulta útil com a punt d'atac sobre un substrat i com a acceptor de protons en reaccions de transferència d'hidrurs i d'àtom d'hidrogen.

Una altra gran avantatge dels oxocomplexos de ruteni és l'existència de la mateixa esfera de coordinació en els diferents estats d'oxidació Ru^{II}, Ru^{III} i Ru^{IV}, fet que no és habitual en altres agents oxidants més convencionals. La fàcil interconversió entre les espècies de Ru^{II} i Ru^{IV} confereix una important capacitat catalítica i de fet, s'ha demostrat que el grup Ru=O és capaç d'oxidar substrats tant orgànics²⁰ com inorgànics²¹ de manera estequiomètrica i/o catalítica. Només el grup oxo varia la seva estructura al llarg del procés oxidatiu.

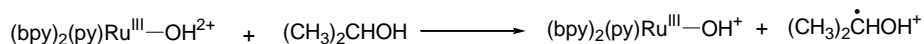
¹⁸ Binstead, R.A.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3287.

¹⁹ Che, C.M.; Yam, V.W.W. *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 233.

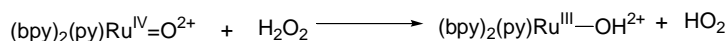
²⁰ (a) Marmion, M.L.; Takeuchi, K.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1472-1480. (b) Marmion, M.L.; Takeuchi, K.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 510-511. (c) Thompson, M.S.; De Giovanni, W.F.; Moyer,

Els complexos oxo i hidroxu de 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. 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 extensament estudiat d'aquesta família.²²

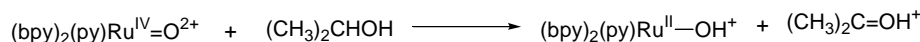
❖ *Transferència electrònica d'esfera externa*



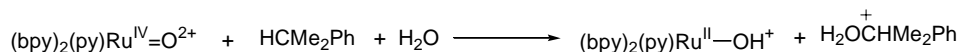
❖ *Transferència d'àtom d'hidrogen*



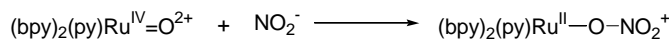
❖ *Transferència d'hidrur*



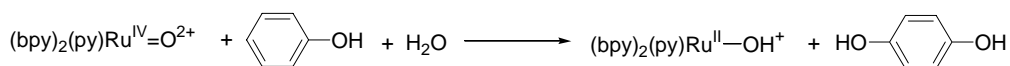
❖ *Transferència d'hidrur i addició nucleòfila*



❖ *Transferència d'àtom d'oxigen*

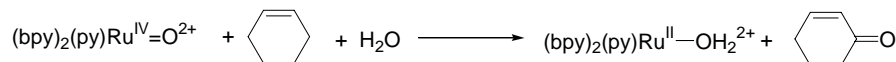
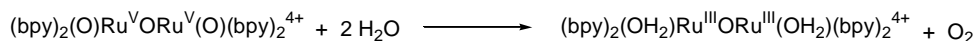


❖ *Atac electrofílic sobre l'anell*



B.A.; Meyer, T.J. *J. Org. Chem.*, **1984**, 25, 4972. (d) Catalano, V.J.; Heck, R.A.; Immoos, C.E.; Hill, M.G. *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2150 (e) Che, C.M.; Ho, C.; Lau, T.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 24, 1901. (f) Che, C.M.; Cheng, K.W.; Chan, M.C.W.; Lau, T.C.; Mak, C.K. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7996. (g) Stultz, L.K.; Huynh, H.V.; Binstead, R.A.; Curry, M.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5984.
²¹ (a) Nugent, W.A.; Mayer, J.M. *Metal-Ligand Multiple Bonds*; Wiley: New York, **1988**. (b) Meyer, T.J. *In Metal Oxo Complexes and Oxygen Activation*; Martell, A.E. Ed.; Plenum: New York, **1988**, p 33-47. (c) Holm, R.H. *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1401. (d) Gulliver, D.J.; Levason, W. *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 1. (e) Sheldon, R.A.; Kochi, J.K. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic: New York, **1981**.

²² (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*


Una de les principals característiques de la química d'aquests sistemes $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2 / \text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ és la possibilitat de crear diversos agents oxidants amb propietats redox diferents en funció dels lligands coordinats.^{23,24} Això pot permetre controlar el potencial redox del grup $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ i oxidar substrats de manera selectiva. Així, s'han descrit varis complexos mononuclears de Ru en estats d'oxidació elevats amb diferents tipus de lligands entre els que destaquen els porfirínics, els macrocíclics, els cicloaromàtics heteroatòmics nitrogenats i les fosfines.²⁵

Com a catalitzadors, els complexos Ru-oxo tenen una aplicació molt important en la reacció catalítica d'oxidació de l'aigua a oxigen molecular.²⁶

²³ (a) L. Roecker, W. Kutner, J. A. Gilbert, M. Simmons, R. W. Murray, T. J. Meyer, *Inorg.Chem.*, **1985**, 24, 3784; (b) K. J. Takeuchi, M. S. Thompson, D. W. Pipes, T. J. Meyer, *Inorg.Chem.*, **1984**, 23, 1845; (c) A. Dvletoglou, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *Inorg.Chem.*, **1996**, 35, 4120.

²⁴ H. F. Suen, S. W. Wilson, M. Pomerantz, J. K. Walsh, *Inorg.Chem.*, **1989**, 28, 786.

²⁵ A. Llobet, P. Doppelt, T. J. Meyer, *Inorg.Chem.*, **1988**, 27, 514.

²⁶ (a) Chronister, C.W.; Binstead, R.A.; Ni, J.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3814. (b) Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798-7799. (c) Mola, J.; Mas-Marza, E.; Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Viñas, C.; Parella, T.; Llobet, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5830-3832.

I.3 Catàlisi asimètrica

En les últimes dècades la preparació selectiva de compostos enantiopurs ha esdevingut un dels majors reptes de la síntesi orgànica, i és molt probable que continuï essent el focus de la química en el futur immediat. Entre totes les tècniques considerades fins al moment, la catàlisi asimètrica ofereix una de les maneres més eficients i econòmiques per aconseguir aquest objectiu.²⁷

La importància de la síntesi asimètrica com a eina per obtenir compostos enantiomèricament purs s'estén a molts camps de la química, com ara, la síntesi orgànica, la química mèdica, els productes naturals, la indústria farmacèutica i la indústria agrícola.

Com a exemple d'aquesta importància es pot dir que s'ha demostrat que, en molts fàrmacs, només un dels enantiòmers conté l'activitat desitjada, i l'altre és totalment inactiu o, en el pitjors dels casos, tòxic.

En el món de la catàlisi quirals el catalitzador consisteix, en general, en un catió coordinat o enllaçat a un lligand òpticament actiu per donar un complex quirals amb, com a mínim, una posició de tipus àcid de Lewis vacant per la coordinació i activació del reactiu. Per induir un bon nivell d'enantioselecció, el reactiu coordinat hauria d'estar convenientment orientat per afavorir un atac selectiu en una cara específica. La utilització de lligands quirals amb simetria C_2 és un mètode fàcil i menys costós per reduir a la meitat les variables necessàries per aconseguir una bona selectivitat facial. Dos exemples de lligands quirals amb simetria C_2 són els lligands bisoxazolínic i els lligands difosfina, que són els eixos centrals en els quals es basa aquesta tesi doctoral.

I.3.1 Lligands quirals de tipus difosfina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia

La majoria de catalitzadors quirals són una combinació de lligands òpticament purs i ions de metalls de transició, en varis estats d'oxidació. Sovint l'activitat dels complexos metàl·lics pot ser modulada variant les propietats electròniques dels lligands. Els lligands quirals bidentats difosfina són d'entre els més importants auxiliars en catàlisi enantioselectiva i, des de la dècada dels 80 fins a l'actualitat, se n'han desenvolupat nombrosos tipus, com ara BINAP,²⁸

²⁷ Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.

²⁸ (a) Miyashita, A.; Yasuda, H.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932. (b) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345. (c) Noyori, R. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187.

BIPHEMP,²⁹ MeO-BIPHEP,²⁹ P-phos,³⁰ tetraMe-bitianp,^{31a} bitinap,^{31b} bimip,^{31c} biscap,^{31c} SEG-PHOS,³² BIFAP³³ i TangPhos.³⁴

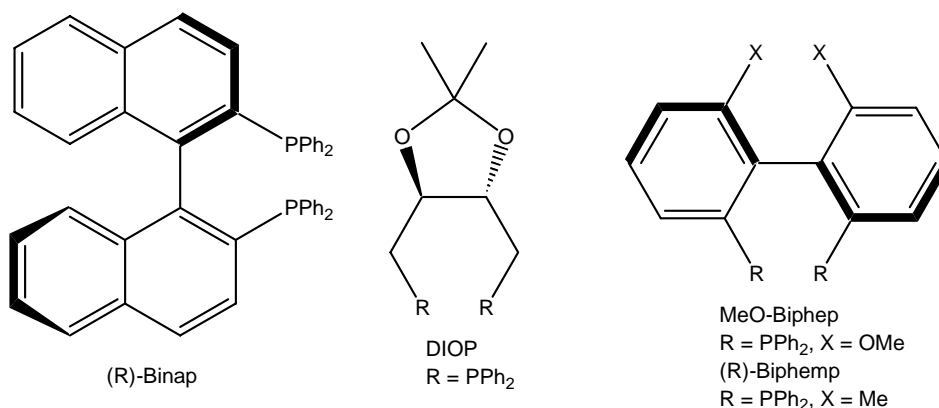


Figura I-1. Lligands quirals difosfina amb simetria C₂.

En la Figura I-1 es representen alguns exemples de lligands quelats bidentats amb simetria C₂, quiralitat en l'esquelet de carboni, amb una gran rigidesa conformacional i una forta coordinació al centre metàl·lic, característiques molt importants per al resultat de la reacció.

Tot i la gran varietat de lligands existents, més de 20 anys després del seu descobriment, el lligand quiral difosfina BINAP continua essent el més utilitzat i més útil en el món de la catàlisi asimètrica. Les aplicacions d'aquest lligand han tingut èxit, tant en el món acadèmic, amb més de 1000 articles publicats, com en el món econòmic, amb centenars de patents registrades.³⁵

La història de l'aplicació dels lligands quirals fosfina en el món de la catàlisi asimètrica comença amb les reaccions de reducció asimètrica, més concretament en les reaccions d'hidrogenació.

²⁹ (a) Schmid, R.; Cereghetti, M.; Heiser, B.; Schonholzer, P.; Hansen, H.-J. *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 897. (b) Schmid, R.; Foricher, J.; Cereghetti, M.; Schonholzer, P. *Helv. Chim. Acta*, 1991, 74, 370. (c) Schmid, R.; Broger, E.A.; Cereghetti, M.; Cramer, Y.; Foricher, J.; Lalonde, M.; Muller, R.K.; Scalone, M.; Schoettel, G.; Zutter, U. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 131.

³⁰ (a) Pai, C.-C.; Lin, C.-W.; Lin, C.-C.; Chen, C.-C.; Chan, A.S.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11513. (b) Pai, C.-C.; Chan, A.S.C. U.S. Patent 5 886 182, **1999**.

³¹ (a) Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Antognazza, P.; Cesarrotti, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 685. (b) Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Antognazza, P.; Cesarrotti, E.; Demartin, F.; Pilati, T. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6244. (c) Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Antognazza, P.; Cesarrotti, E.; Demartin, F.; Pilati, T.; Zotti, G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 445.

³² (a) Saito, T.; Yokozawa, T.; Zhang, X.Y.; Sayo, N. U.S. Patent 5 872 273, **1999**. (b) Saito, T.; Yokozawa, T.; Ishizaki, T.; Moroi, T.; Sayo, N.; Miura, T.; Kumobayashi, H. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 264. (c) Hatano, M.; Terada, M.; Mikami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 249.

³³ Gelpke, A.E.S.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Hiemstra, H. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2472.

³⁴ Tang, W.; Zhang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1612.

³⁵ ISI Web of Knowledge (topic = binap); 02/10/2008.

I.3.1.1 Hidrogenació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-difosfina

El desenvolupament de la hidrogenació asimètrica homogènia va ser iniciat per W.S. Knowles³⁶ i L. Horner,³⁷ a finals dels anys 60, després del descobriment del catalitzador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃]³⁸. En substituir el lligand trifenilfosfina per lligands monofosfina quirals, Knowles i Horner van descriure el primer exemple d'hidrogenació enantioselectiva, encara que amb pobres resultats. Més endavant, Kagan i el mateix Knowles van aconseguir dos progressos en la hidrogenació asimètrica. Kagan va publicar el primer lligand bifosfina, DIOP, aplicat en la catàlisi d'hidrogenació asimètrica amb Rh.³⁹ Les excel·lents aplicacions del lligand DIOP van significar un canvi en l'estratègia per dissenyar els lligands donat que els lligands quelats difosfina podien portar a enantioselectivitats superiors a les obtingudes amb les fosfines monodentades. A més, van demostrar que no era necessari tenir un àtom de fòsfor quiral si s'utilitzava un lligand quiral bidentat amb la quiralitat localitzada en l'esquelet de carboni, com era el cas del lligand C₂ simètric DIOP.

Knowles va fer el significat descobriment d'un lligand quelat difosfina C₂ simètric, DIPAMP.⁴⁰ El lligand DIPAMP va ser ràpidament utilitzat en la producció industrial de la L-DOPA,⁴¹ fàrmac més eficaç disponible pel tractament de la malaltia de Parkinson, amb gran èxit, fet que el va fer mereixedor del Premi Nobel l'any 2001.⁴²

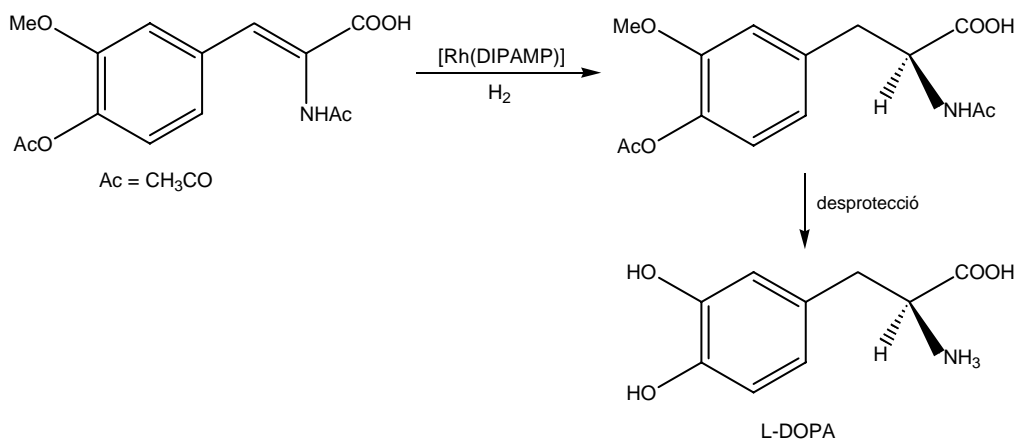


Figura I.2 Síntesi de L-DOPA catalitzada pel complex Rh-DiPAMP.

³⁶ Knowles, W.S.; Sabacky, M. *J. Chem. Commun.* **1968**, 1445.

³⁷ Horner, L.; Siegel, H.; Büthe, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 941.

³⁸ Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Young, J.F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711.

³⁹ (a) Kagan, H.B.; Dang, T.P. *Chem. Commun.* **1971**, 481. (b) Kagan, H.B.; Dang, T.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429. (c) Kagan, H.B.; Langlois, N.; Dang, T.P. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 90, 353.

⁴⁰ (a) Vineyard, B.D.; Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Bachman, G.L.; Weinkauff, O.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946. (b) Knowles, W.S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106.

⁴¹ Knowles, W.S. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 222.

⁴² (a) Knowles, W.S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1998-2007. (b) Noyori, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2008-2022.

Aquest descobriment va generar un gran interès dins del món acadèmic, i al llarg de la següent dècada es van sintetitzar nombrosos lligands difosfina, amb estructures molt diverses però amb aplicacions molt limitades. El gran progrés en el món de la hidrogenació asimètrica es va produir a principis dels anys 80, quan el Pr. Noyori va descobrir el lligand difosfina axial BINAP.²⁸ Més concretament, l'avanç es va produir en combinar el lligand quiral BINAP amb l'ió metàl·lic Ru^{II} enlloc del Rh^I. El sistema Ru/BINAP va permetre, en aquell moment, estendre el camp d'acció de la hidrogenació asimètrica a una gran varietat d'olefines funcionalitzades.⁴³ I a mitjans dels anys 90, el grup del Prof. Noyori va descobrir que els complexos Ru/BINAP/diamina eren uns catalitzadors molt eficients per la hidrogenació asimètrica d'algunes cetones no funcionalitzades.⁴⁴ Aquests sistema catalític, Ru/difosfina/diamina, permet fer una reducció selectiva de cetones en presència de dobles enllaços C=C.⁴⁵ En la Figura I-3 es mostra un exemple d'hidrogenació selectiva del grup carbonil d'una ciclohexenona per donar un alcohol quiral (100 % rendiment i 94 % ee), intermediari per l'obtenció de terpens bioactius i fragàncies.^{45b}

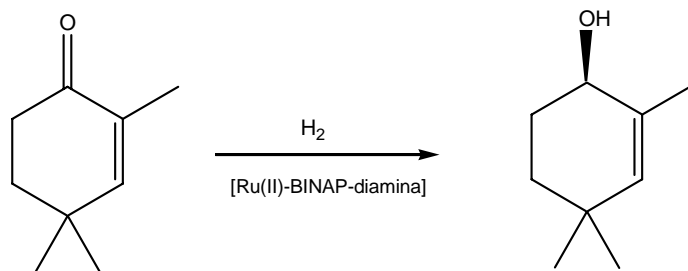


Figura I-3. Hidrogenació selectiva del grup C=O de la 2,4,4-trimetil-2-ciclohexenona.

Per totes aquestes grans aportacions al món de la hidrogenació asimètrica, i les desenvolupades a partir d'aquí, el Prof. Noyori va guanyar el Premi Nobel de Química, l'any 2001, compartit amb el Dr. Knowles.⁴²

Actualment, els catalitzadors Ru-BINAP són molt ben coneguts per ser uns catalitzadors altament eficaços en la hidrogenació asimètrica de diverses cetones i olefines funcionalitzades, com ara, àcids α -(acilamino)acrílics, àcids α,β -insaturats, enamides, alcohols al·lílics, alquilidenlactones, alquenilèters, β -cetoèsters, β -hidroxicetones i β -aminocetones.^{43,46}

⁴³ (a) Noyori, R.; Ohta, M.; Hsiao, Y.; Kitamura, M.; Ohta, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7117. (b) Kitamura, M.; Hsiao, Y.; Noyori, R.; Takaya, H. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28 4829. (c) Takaya, H.; Ohta, T.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akugatawa, S.; Inoue, S.-I.; Kasahara, I.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596. (d) Ohta, T.; Takaya, H.; Kitamura, M.; Nagai, K.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174.

⁴⁴ Ohkuma, T.; Ooka, H.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675.

⁴⁵ (a) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10417. (b) Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A.F.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1703.

⁴⁶ (a) Lubel, W.D.; Kitamura, M.; Noyori, R. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1991**, 2, 543. (b) Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7189. (c) Kitamura, M.; Hsiao, Y.; Ohta, M.; Tsukamoto, M.; Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 297. (d) Ohta, T.; Miyake, T.; Seido, N.;

En la Figura I-4 es mostren un parell d'exemples d'hidrogenació asimètrica de substrats de tipus β -cetoèster i enamida.

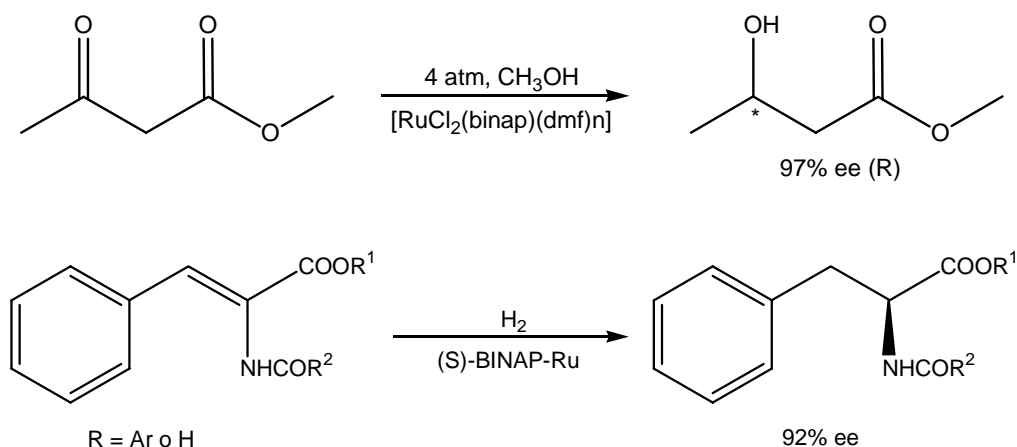


Figura I-4. Hidrogenació asimètrica catalitzada per complexos Ru-BINAP.

Algunes d'aquestes hidrogenacions catalitzades per complexos Ru-BINAP són passos claus en la síntesi de fàrmacs com ara el Levofloxacin (antibiòtic d'ampli espectre) o tot una sèrie d'àcids carboxílics asimètrics amb gran interès farmacèutic, com són el S-Naproxè (antiinflamatori per malalties reumàtiques, entre d'altres) o el S-Ibuprofè (antiinflamatori no esteroide d'ampli espectre). En la Figura I-5 es mostra, com a exemple, el pas corresponent a la hidrogenació en el procés de Monsanto per la obtenció del S-Naproxè (30 vegades més actiu que la seva forma R).⁴⁷

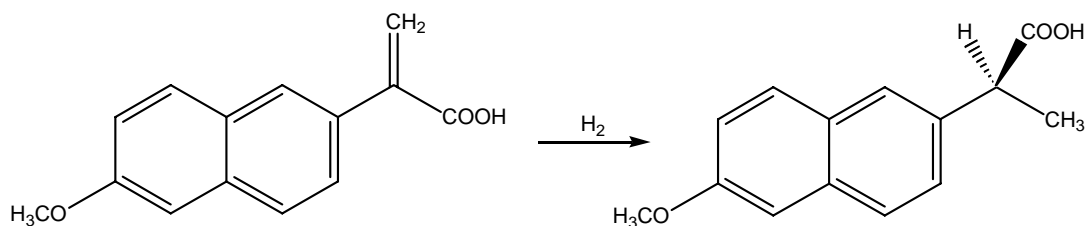


Figura I-5. Pas sintètic de la hidrogenació per l'obtenció del S-Naproxè.

Aquesta reacció es porta a terme en metanol, a una $P_{H_2} = 7$ bar i amb un ee del 98.5 % (TON = 3000).

Kumobayashi, H.; Takaya, H. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 357. (e) Akutagawa, S. *Appl. Catal.*, A 1995, 128, 171. (f) Noyori, R.; Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Takaya, H.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856. (g) Kitamura, M.; Ohkuma, T.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 629.

⁴⁷ (a) Chan, A.S.C. US Patent 4 994 607 (to Monsanto) **1991**. (b) Chan, A.S.C.; Chen, C.C.; Yang, T.K.; Huang, J.H.; Lin, Y.C. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 234, 95.

Tot i que el lligand BINAP ha demostrat una excel·lent eficàcia, el seu ús a nivell industrial segueix essent relativament excepcional (aprox. 20 aplicacions).⁴⁸ Això es deu, principalment, tant al cost dels metalls com del lligand. Per evitar aquest desavantatge, una de les possibilitats és la heterogeneïtzació del catalitzador, de la qual es parlarà més endavant.

I.3.2 Lligands quirals de tipus (bis)oxazolina i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia

Des de que es va publicar el primer article, en 1986, sobre l'ús de lligands quirals oxazolínics en catàlisi asimètrica⁴⁹, tot un rang divers de lligands amb un, dos, o més anells d'oxazolina, que incorporen varis heteroàtoms, elements quirals addicionals, i característiques estructurals específiques s'han estat utilitzant, amb gran èxit, en un ampli rang de reaccions asimètriques.

Els lligands quirals de tipus oxazolínic són un dels lligands més utilitzats en les transformacions asimètriques catalitzades per metalls, degut a un conjunt de factors: són fàcilment sintetitzables, i modulables, a partir d'amino alcohols molt econòmics, formant una gran varietat d'estructures, formen quelats cíclics amb els metalls, tenen el centre quiral prop del centre catalític i són molt eficients en la promoció d'una important varietat de reaccions orgàniques enantioselectives.

Així doncs, la paraula que millor defineix als lligands oxazolínics seria versatilitat, ja que poden actuar com a lligands monodentats, bidentats, tridentats o tetradentats, i coordinen als metalls generant complexos tri, tetra, penta i hexacoordinats.⁵⁰

Aquesta gran varietat d'estructures es posa de manifest amb el fet que, al llarg de la passada dècada, s'han sintetitzat un gran nombre de lligands quirals bis-oxazolínics amb esquelets tant diversos com cadenes i cicles alifàtics, incloent metilens, dimetilmetilens, etilens, 4,5-dioxolans, o compostos bicíclics i anells aromàtics com ara 1,2- i 1,3-benzens, 2,6-piridines, 1,8-dibenzofurans, 1,8-dibenzotiofens, 1,8-dibenzopirroles i 1,8-antracens⁵¹. En la Figura I-6 es mostren diverses estructures dels lligands bis-oxazolina amb simetria C_2 .

⁴⁸ Blaser, H.U.; Spinder, F.; Studer, M. *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 119.

⁴⁹ Brunner, H.; Obermann, U.; Wimmer, P. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, C1.

⁵⁰ Rasappan, R.; Laventine, D.; Reiser, O. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 702-714.

⁵¹ (a) Bedekar, A.V.; Koroleva, E.B.; Andersson, P.G. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2518-2526. (b) Evans, D.A.; Woerpel, K.A.; Hinman, M.M.; Faul, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726-728. (c) Evans, D.A.; Faul, M.M.; Bilodeau, M.T.; Anderson, B.A.; Barnes, D.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5328-5329. (d) Hatini, A.E.; Gómez, M.; Jansat, S.; Muller, G.; Font-Badía, M.; Solans, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4229-4236. (e) Takacs, J.M.; Quincy, D.A.; Shay, W.; Jones, B.E.; Ross, C.R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3079-3087. (f) Du, D.M.; Fu, B.; Hua, W.T. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1933-1938. (g) Desimoni, G.; Faita, G.; Quadrelli, P. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3119-3154. (h) Kanemasa, S.; Oderaotoshi, Y.; Yamamoto, H.; Tanaka, J.; Wada, E.; Curran, D.P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6454-6455. (i) Voituriez, A.; Schulz, E. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 339-346. (j) Suzuki, T.; Kinoshita, K.; Kawada, H.; Nakada, M. *Synlett* **2003**, 570-572. (k) Inoue, M.; Suzuki, T.; Nakada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1140-1141. (l) Xu, J.X.; Ma, L.G.; Jiao, P. *Chem. Commun.* **2004**, 1616-1617. (m) Ma, L.G.; Jiao, P.; Zhang, Q.H.; Xu, J.X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3718-3734.

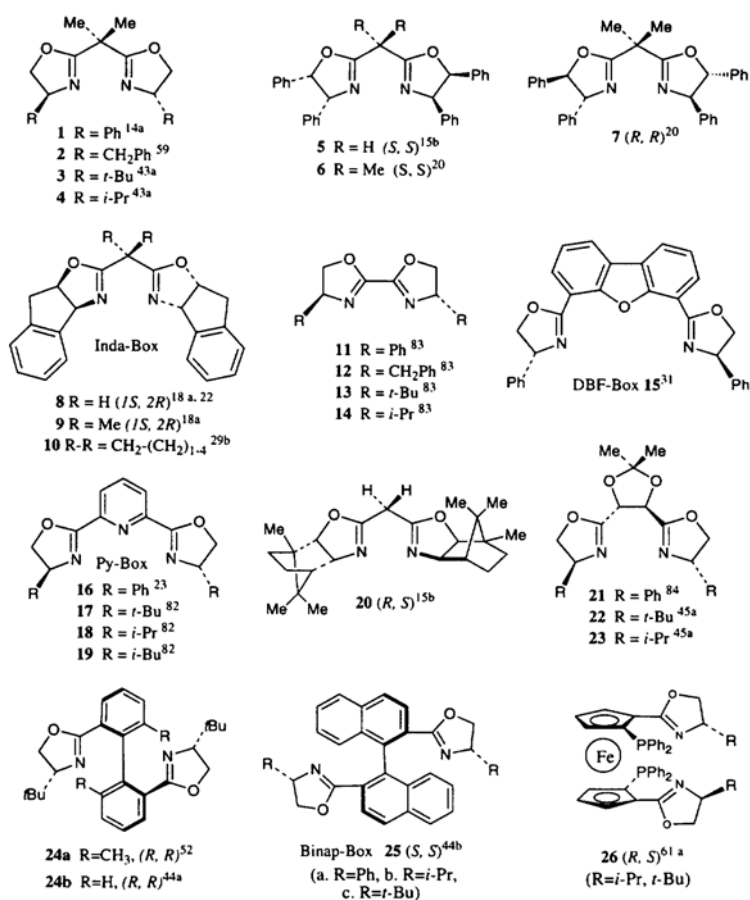


Figura I-6. Lligands (bis)oxazolina amb simetria C₂.

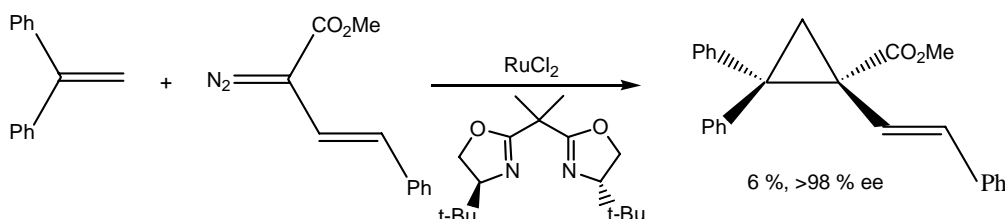
L'ajust o modificació de l'esquelet del lligand pot millorar l'enantioselectivitat, i fins i tot, invertir la selectivitat enantiofacial. La mida del quelat en el complex metàl·lic reactiu bis-oxazònic és un aspecte molt important del catalitzador, ja que pot controlar tant la orientació dels substituents en les dues oxazolines al voltant de l'ió metàl·lic, com la distància dels substituents als ions metàl·lics. Això implica que el tamany quelat de les bisoxazolines pot modular l'entorn quiral en el centre catalític, i, per tant, afectar l'enantioselectivitat de les reaccions catalítiques asimètriques.

Així doncs, s'ha trobat que són uns excel·lents lligands quirals per un gran nombre de reaccions asimètriques que inclouen, la ciclopropanació d'olefines, l'aziridinació d'olefines i imines, reacció de Diels-Alder, reacció de Henry, substitució i oxidació al·líiques, transhidrogenació, hidrosililació i cianossilació d'aldehids i cetones, addició de dialquilzinc a aldehids i cetones, reacció aldòlica-Mukaiyama, entre d'altres.⁵²

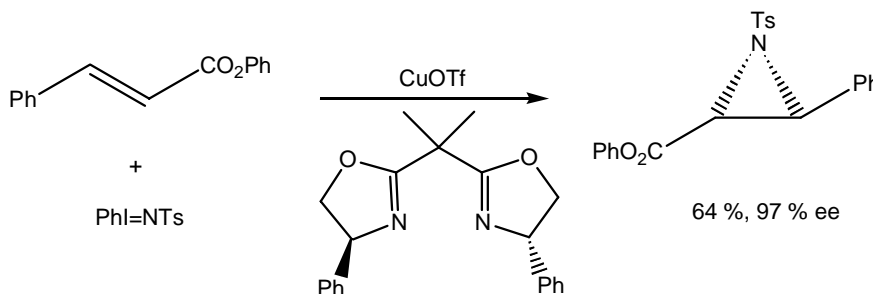
⁵² (a) Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339-345. (b) Ghosh, A.K.; Mathivanan, P.; Cappiello, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1-45. (c) McManus, H.A.; Guiry, P.J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4151-4202. (d) Helmchen, G.; Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336. (e) Sutcliffe, O.B.; Bryce, M.R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2297.

A continuació es mostren alguns exemples de reaccions asimètriques catalitzades per complexos de diferents metalls de transició amb lligands quirals de tipus bisoxazolina.

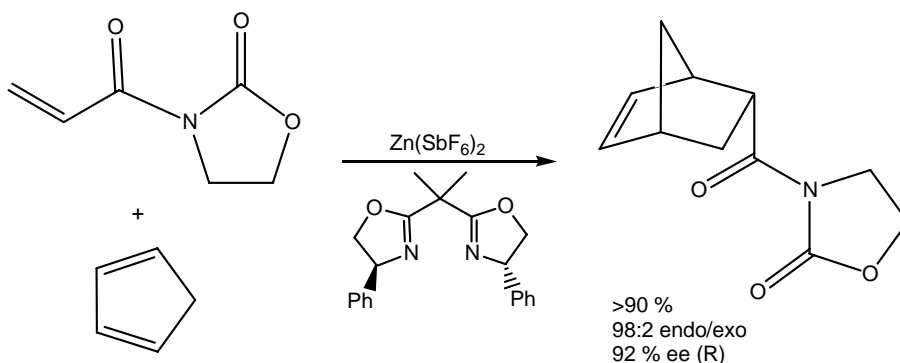
- Ciclopropanació asimètrica d'un alquè amb un derivat diazoacetat. Aquesta reacció s'ha portat a terme amb altres salts metàl·liques (MX_n) de Cu o Ag, però, tot i donar un rendiment molt baix, amb la sal de Ru s'aconsegueix la millor enantioselectivitat.^{53a}



- Aziridinació asimètrica d'una olefina catalitzada per un complex Cu(I)-bisoxazolina.^{53b} Per aquesta aziridinació concreta, els millors resultats s'obtenen en utilitzar dissolvents menys polars i amb substituents fenílics en el lligand bisoxazolina, enlloc de tert-butílics.



- Reacció Diels-Alder enantioselectiva catalitzada per un complex Zn(II)-bisoxazolina. Aquesta mateixa reacció s'ha portat a terme amb el mateix lligand bisoxazolínic i varies salts de metalls, com ara Cu, Mg i Ni, obtenint-se per totes elles excel·lents rendiments i endo-selectivitats, però excessos enantiomèrics inferiors als trobats amb la sal de Zn.^{53c-f}



⁵³ (a) Moye-Sherman, D.; Welch, M.B.; Reibenspies, J., Burgess, K. *Chem. Commun.* **1998**, 2377. (b) Evans, D.A.; Faul, M.M.; Bilodeau, M.T.; Anderson, B.A., Barnes, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5328. (c) Evans, D.A.; Miller, S.J.; Lectka, T.; Von Matt, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7559. (d) Evans, D.A.; Kozlowsky, M.C.; Tetrow, J.S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 36, 7481. (e) Desimoni, G.; Faita, G.; Gamba Invernizzi, A.; Righetti, P.P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 53, 7671. (f) Carbone, P.; Desimoni, G.; Faita, G.; Filippone, S.; Righetti, P.P. *Tetrahedron* **1998**, 54, 6099.

L'habilitat que tenen els lligands bisoxazolínic per coordinar-se a un gran nombre de metalls fa que, en la literatura, es puguin trobar molts exemples de complexos metall-bisoxazolina amb geometries tri, tetra- (tetraèdric o planoquadrat), penta- (trigonal-bipiramidal o square-piramidal) o hexacoordinades (octaèdric).^{52b,c,54}

En el grup de recerca s'han sintetitzat i caracteritzat un nombre important de complexos de Ruteni orientats a la seva aplicació com a catalitzadors en reaccions de catàlisi d'oxidació asimètrica. 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 i són intermedis per posteriors transformacions a diols o aminoalcohols. En aquest sentit, l'epoxidació asimètrica d'olefines no funcionalitzades catalitzades per complexos de metalls de transició és un aspecte de la química sintètica que ha avançat molt ja que ofereix una possibilitat elegant i efectiva de sintetitzar compostos enantiomèricament purs.⁵⁵⁻⁵⁸

I.3.2.1 Epoxidació asimètrica catalitzada per complexos quirals Ru-oxazolina

Els complexos de Ruteni, degut al seu ampli rang d'estats d'oxidació, químicament accessibles i estables, han estat tema de molts estudis en l'àrea de l'oxidació d'hidrocarburs. El potencial dels complexos de Ruteni com a catalitzadors en reaccions d'epoxidació s'origina per la seva extensiva química redox i la seva tendència a formar oxocomplexos amb alts estats d'oxidació. És possible modular la reactivitat d'aquests intermedis oxometàl·lics, ja que el ruteni té capacitat per formar complexos amb una gran varietat de lligands orgànics, i per tant millorar la selectivitat de l'epòxid en les reaccions catalítiques. La modificació quiral d'aquests complexos de ruteni permetria desenvolupar protocols per les reaccions d'epoxidació catalítica enantioselectiva.

Són ben coneguts molts lligands quirals, amb gran varietat d'àtoms donors, com ara, porfirines, piridinbisoxazolines, piridinbisimidazolines, bases de Schiff, polipiridils, fosfines quirals i fosfinooxazolines, i existeixen complexos quirals de Ruteni amb varis d'aquests lligands capaços d'actuar eficaçment com a catalitzadors en reaccions d'epoxidació asimètrica.⁵⁹

⁵⁴ (a) Dagonne S.; Bellemin-Laponnaz, S.; Maisse-François, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 913-925. (b) Desimoni, G.; Faita, G.; Jorgensen, K.A. *Chem. Rev.* **2006**, 3561-3651.

⁵⁵ (a) Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189. (b) Katsuki, T. *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 663.

⁵⁶ Beller, M.; Bolm, C. (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

⁵⁷ (a) McGariggle, E.M.; Gilheany, D.G. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1563. (b) Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603.

⁵⁸ Barf, G.A.; Sheldon, R.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 102, 25.

⁵⁹ Chatterjee, D. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 176-198.

En la Figura I-7 es mostra un exemple de reacció d'epoxidació asimètrica del substrat trans-estilbè catalitzada per un complex de Ru amb el lligand bisoxazolínic pybox descrit per Nishiyama et al.⁶⁰ Els resultats catalítics són significativament diferents segons quin sigui el substituent R de l'anell oxazolínic del lligand pybox.⁶¹

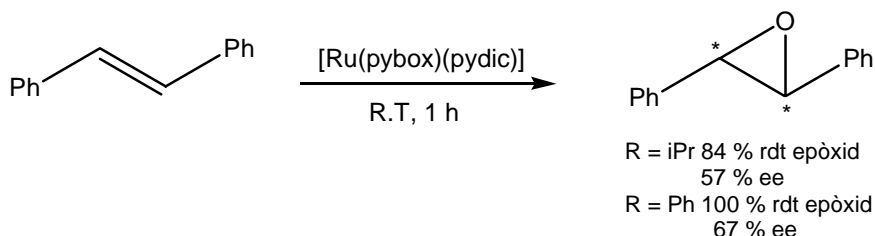


Figura I-7. Epoxidació del trans-estilbè en medi toluè/tBuOH a T.A i utilitzant $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ com a oxidant.

I.4 Catàlisi Asimètrica Heterogènia

La separació del catalitzador homogeni de les mesclures de reacció és el factor clau dels processos industrials degut a l'alt cost dels lligands i dels metalls, i a la toxicitat del metall. Des d'aquest punt de vista, l'objectiu és copiar la fàcil separació i reutilització dels catalitzadors heterogenis mantenint, però, totes les avantatges dels catalitzadors homogenis (alta selectivitat, condicions de reacció suaus, estructures perfectament conegudes, etc.).

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 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. En la taula I-1 es resumeixen les principals avantatges dels dos tipus de catalitzadors.

⁶⁰ Nishiyama, H.; Shimada, T.; Itoh, H.; Sugiyama, H.; Motoyama, Y. *Chem. Commun.* **1997**, 1863.

⁶¹ (a) Tse, M.K.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Dobler, C.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7479. (b) Bhor, S.; Tse, M.K.; Klawonn, M.; Dobler, C.; Maegerlein, W.; Beller, M. *Adv. Syn. Catal.* **2004**, 346, 263. (c) Anilkumar, G.; Bhor, S.; Tse, M.K.; Klawonn, M.; Bitterlich, B.; Beller, M. *Tetrahedron Asymm.* **2005**, 16, 3536.

Taula I-1. Avantatges dels catalitzadors homogenis i heterogenis.

Catalitzadors homogenis	Catalitzadors heterogenis
<ul style="list-style-type: none">- major activitat per centre metàl·lic- condicions de reacció més suaus- major selectivitat i menys subproductes- major facilitat per a la modificació del catalitzador adaptant el lligand- millor coneixement dels mecanismes de reacció	<ul style="list-style-type: none">- major estabilitat tèrmica- millor separació del catalitzador i els productes de reacció- recuperació i reutilització del catalitzador

Actualment existeixen dos tipus diferents de catalitzadors heterogenis enantioselectius:

- Catalitzadors heterogenis amb activitat catalítica quiral, els quals adquireixen la quiralitat un cop modificats amb un auxiliar quiral.
- Catalitzadors homogenis enantioselectius immobilitzats en un suport orgànic o inorgànic.

I.4.1 Catalitzadors heterogenis modificats amb un auxiliar quiral

Existeixen diverses maneres de sintetitzar aquest tipus de catalitzadors:

a) catalitzadors metàl·lics immobilitzats en suports quirals.

Els metalls suportats en bio polímers quirals i fibres naturals van ser els primers en utilitzar-se en catàlisi heterogènia enantioselectiva encara que els rendiments òptics eren molt baixos.⁶²

b) catalitzadors metàl·lics suportats, modificats amb auxiliars quirals de baix pes molecular.

Fins ara, aquesta ha estat la manera més satisfactòria d'obtenir un catalitzador enantioselectiu actiu i han estat publicats nombrosos treballs sobre diferents aspectes dels mateixos.⁶³

⁶² Blaser, H.U.; Müller, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 59, 73.

⁶³ (a) Blaser, H.U.; Jalett, H.P.; Müller, M.; Studer, M. *Catal. Today*, **1997**, 37, 441. (b) Baiker, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, 115, 473. (c) Pfaltz, A.; Heinz, T. *Topics in Catalysis*, **1997**, 4, 229. (d) Osawa, T.; Harada, T.; Tai, A. *Catal. Today* **1997**, 37, 465. (e) Wells, P.B.; Wilkinson, A.G. *Topics in Catalysis*, **1998**, 5, 39. (f) Schürch, M.; Heinz, T.; Aeschlimann, R.; Mallat, T.; Pfaltz, A.; Baiker, A. *J. Catal.*, **1998**, 173, 197.

El procediment sintètic per obtenir aquests tipus de catalitzadors consisteixen en suportar el catalitzador metàl·lic sobre sílica o alumina, majoritàriament, i, posteriorment, sobre la superfície del metall, es produeix la adsorció de l'auxiliar quiral.

La investigació de catalitzadors quirals heterogenis aplicats a processos d'hidrogenació, s'inicia a finals dels anys 50 al Japó i des de llavors, malgrat tots els esforços realitzats, només s'han trobat dos tipus amb interès industrial. Aquests catalitzadors s'han utilitzat amb èxit en reaccions com ara, la hidrogenació de β -cetoèsters amb catalitzadors de níquel modificats amb àcid tartàric⁶⁴ (ee's 96 %) o la hidrogenació de α -cetoèsters mitjançant catalitzadors de platí utilitzant alcaloides de tipus cincona com a auxiliars quirals (ee's 95 %).^{62,63a,65} En la Figura I-8 es mostra la hidrogenació del substrat piruvat d'etil mitjançant un catalitzador de platí en presència de l'auxiliar quiral cinconidina. L'addició de quantitats molt petites d'auxiliars quirals (10^{-5} equiv. molar) és suficient per induir excessos enantiomèrics superiors al 90%.⁶⁶

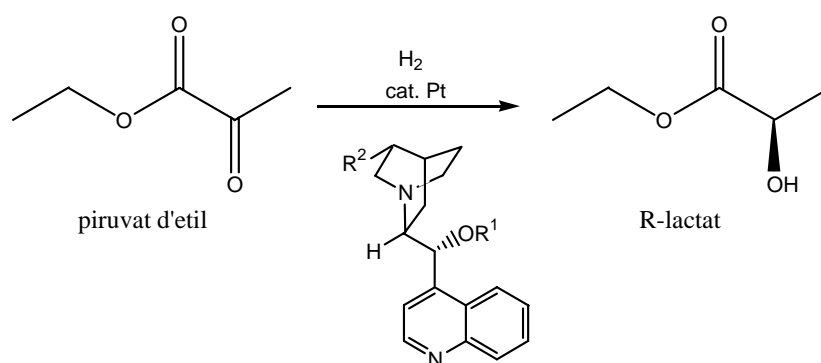


Figura I-8. Hidrogenació asimètrica del substrat piruvat d'etil.

Així doncs, tot i que en alguns casos s'han aconseguit resultats enantioselectius molt bons, el rang d'aplicació d'aquests catalitzadors es limita a un petit nombre de substrats i a unes condicions de reacció molt específiques.

D'altra banda, es coneix molt poc de l'estructura del catalitzador, del mecanisme de reacció i de la funció específica de l'auxiliar quiral, la qual cosa fa més difícil el progrés en el disseny de nous catalitzadors.

⁶⁴ (a) Izumi, Y. *Adv. Cat.* **1983**, 32, 215. (b) Tai, A.; Harada, T. in: *Tailored Metal Catalysts*, ed. Y. Iwasasawa (Reidel, Dordrecht, **1986**), 265-324. (c) Sugimura, T.; Osawa, T.; Nakagawa, S.; Harada, T.; Tai, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 231.

⁶⁵ (a) Orito, Y.; Imai, S.; Niwa, S.; Nguyen, G.H. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1979**, 37, 173. (b) Blaser, H.U.; *Tetrahedron Asymmetry*, **1991**, 2, 843. (c) Webb, G.; Wells, P.B. *Catal. Today*, **1992**, 12, 319. (d) Baiker, A.; Blaser, H.U. in: *Handbook of Heterogenous Catalysts*, eds. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (VCH, Weinheim, **1997**), 2422-2436.

⁶⁶ Blaser, H.U.; Jalett, H.P.; Wiehl, J. *J. Mol. Catal.* **1991**, 68, 215.

c) catalitzadors d'òxids metàl·lics amb auxiliars quirals de baix pes molecular.

Les titanio-montmorillonites modificades amb tartrats van ser inicialment utilitzades com a catalitzadors heterogenis per a la epoxidació de Sharpless amb resultats no gaire reproduïbles. No obstant, amb complexos de tàntal sobre sílica s'arriben a obtenir excessos enantiomèrics superiors al 98%, mostrant una prometedora activitat en la epoxidació d'alcohols arílics.⁶⁷

Els òxids metàl·lics modificats amb histamina han mostrat una modesta eficiència per a la resolució cinètica d'èsters d'aminoàcids activats.⁶⁸ Tanmateix, la sílica o l'alúmina tractada amb clorur de dietilalumini i mentol, catalitzen la reacció de Diels-Alder entre el ciclopentadiè i la metacroleïna amb conversions del 81 % i enantioselectivitat del 31 %.⁶⁹

I.4.2 Heterogeneïtzació de catalitzadors homogenis enantioselectius

Una prometedora estratègia per combinar les millors propietats dels dos tipus de catalitzadors és la heterogeneïtzació o immobilització del complex metàl·lic sobre un suport, el qual podrà ser fàcilment separat, per filtració o precipitació, del substrat i/o del producte.⁷⁰

Tant els suports com els mètodes d'immobilització poden ser molt variats. Pel que fa als tipus de suports, l'ús de matrius polimèriques orgàniques^{70,71} o de sòlids inorgànics^{70,71a,72} són les opcions més utilitzades.

La principal avantatge que presenten els suports inorgànics enfront dels orgànics és la impossibilitat de deformar-se amb els dissolvents orgànics, i la seva gran fortalesa física i inèrcia química. Aquestes característiques permeten que es portin a terme reaccions a

⁶⁷ Choudari, B.M.; Vali, V.L.K.; Durga Prasad, A. *Chem. Commun.*, **1990**, 1186.

⁶⁸ Moriguchi, T.; Guo, Y.G.; Yamamoto, S.; Matsubara, Y.; Yoshihara, M.; Maeshima, T. *Chem. Express*, **7**, N^o 8, **1992**, 625.

⁶⁹ Fraile, J.M.; García, J.I.; Mayoral, J.A.; Royo, A.J.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, **7**, 2263.

⁷⁰ (a) De Bos, D.E.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A. Chiral catalyst immobilization and recycling, Eds. Wiley-VCH: New York, **2000**. (b) Kobayashi, S.; Akiyama, R. *Chem. Commun.*, **2003**, 449-460. (c) Saluzzo, C.; Lemaire, M. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, **344**, 915-927.

⁷¹ (a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds: Cornils, B. i Herrmann, W. A., VCH, Weinheim, **2002**, vol 1, 2 i 3. (b) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Eds: Cornils, B. i Herrmann, W. A., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. (c) Slany, M.; Bardjajf, M.; Casanove, M. J.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 9764. (d) Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 1526. (e) Gudat, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 1951. (f) Wentworth, P. Jr.; Janda, K. D.; *Chem. Commun.* **1999**, 1917. (g) Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, **39**, 2498. (h) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. D. *Tetrahedron* **2001**, **57**, 4637. (i) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, **102**, 3275. (j) Leadbeater, N. E.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, **102**, 3217.

⁷² (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.

temperatures més altes, amb qualsevol dissolvent i en flux continu, de manera que la immobilització sobre suports inorgànics podria millorar el comportament catalític dels sistemes homogenis heterogeneïtzats.⁷³

Pel que fa als mètodes d'immobilització a suports inorgànics existeixen varies tècniques: enllaç covalent,⁷⁴ unió per coordinació,⁷⁵ atracció electrostàtica,⁷⁶ i d'altres com l'ús de dendrímers ancorats a suports.⁷⁷ Tot i que el més usual actualment és l'atrapament sol-gel o "ship in a bottle".⁷⁸

En gairebé tots els casos, l'estabilitat dels catalitzadors sempre és funció dels diferents enllaços orgànic-inorgànic que es poden trencar per efectes de les condicions de reacció. Aquesta estabilitat és fonamental per evitar que es produeixin pèrdues o "leaching" del metall. Així doncs es tracta d'aconseguir enllaços de naturalesa orgànico-inorgànica més estables i resistents a la hidròlisi que els enllaços organosilans. Una possibilitat és l'enllaç de tipus fosfamida, per aconseguir un enllaç més eficient entre les diferents molècules orgàniques i els centres àcids superficials del sòlid inorgànic, que en aquest cas seria el AlPO_4 .

⁷³ (a) McMorn, P.; Hutchings, G.J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108-122. (b) Michalska, Z.M.; Rogalski, L.; Rozga-Wijas, K.; Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Scibiorek, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 208, 187-194. (c) Joseph, T.; Deshpande, S.S.; Halligudi, S.B.; Vinu, A.; Ernst, S.; Hartmann, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 13-21. (d) Heckel, A.; Seebach, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 559-572. (e) Bigi, F.; Moroni, L.; Maggi, R.; Sartori, G. *Chem. Commun.* **2002**, 7, 716-717. (f) Heckel, A.; Seebach, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 163-165. (g) Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.* **1998**, 8, 853-860.

⁷⁴ (a) Merkle, C.; Blümel, J. *Top. Catal.* **2005**, 34, 5-15. (b) Jones, C.W.; McKittrick, M.W.; Nguyen, J.V.; Yu, K. *Top. Catal.* **2005**, 34, 67-76. (c) Steiner, I.; Aufdenblatten, R.; Togni, A.; Blaser, H.U.; Pugin, B. *Tetrahedron: Asymm.* **2004**, 25, 2307-2311. (d) Standfest-Hauser, C.; Lummerstorfer, T.; Schmid, R.; Hoffmann, H.; Puchberger, M.; Trzeciack, A.M.; Mieczynska, E.; Tylus, W.; Ziolkowski, J.J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210, 179-187. (e) Huang, L.; Kawi, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 211, 23-33. (f) Pugin, B.; Landert, H.; Spindler, F.; Blaser, H.R. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 974-979. (g) Sandee, A.J.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8468-8476.

⁷⁵ (a) Quiroga, M.E.; Cagnola, E.A.; Liprandi, D.A.; Argentiere, P.C.L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 149, 147-152. (b) Li, Z.; Peng, Q.; Yuan, Y. *Appl. Catal. A: General* **2002**, 239, 79-86.

⁷⁶ (a) Crosman, A.; Hoelderich, W. *J. Catal.* **2005**, 232, 43-50. (b) Hems, W.P.; MacMorn, P.; Riddell, S.; Watson, S.; Hancock, F.E.; Hutchings, G. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1547-1550. (c) Simons, C.; Hanefeld, U.; Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; Maschmeyer, T. *Chem. Eur.* **2004**, 10, 5829-5835. (d) Augustine, R.L.; Tanielyan, S.K.; Mahata, N.; Gao, Y.; Zsigmond, A.; Yang, H. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 256, 69-76. (e) Köckritz, A.; Bischoff, S.; Morawsky, V.; Prüsse, U.; Vorlop, K.D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 180, 231-243. (f) Fraile, J.M.; García, J.I.; Harmer, M.A.; Herrerias, C.I.; Mayoral, J.A.; Reiser, O.; Werner, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3290-3295.

⁷⁷ (a) Brasse, S.; Lauterwasser, F.; Ziegert, R.E. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 869-929. (b) Chung, Y.M.; Rhee, H.K. *Chem. Commun.* **2002**, 238-239. (c) Oostero, G.E.; Steffens, S.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Leeuwen, P.W.N.M. *Top. Catal.* **2002**, 19, 61-73. (d) Serroni, S.; Campagna, S.; Puntoriero, F.; Pietyro, C.; McClenaghan, N.D.; Loiseau, F. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 367-375.

⁷⁸ (a) Corma, A.; Das, D.; García, H.; Leyva, A. *J. Catal.* **2005**, 229, 322-331. (b) Pruss, T.; Macquarrie, D.J.; Clark, J.H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 211, 209-217. (c) Jones, M.D.; Raja, R.; Thomas, J.M.; Johnson, B.F.G. *Top. Catal.* **2003**, 25, 71-79. (d) Hultman, H.M.; Lang, M.; Nowotny, M.; Arends, I.W.C.E.; Hanefeld, U.; Sheldon, R.A.; Maschemeyer, T. *J. Catal.* **2003**, 217, 264-274. (e) Hultman, H.M.; Lang, M.; Arends, I.W.C.E.; Hanefeld, U.; Sheldon, R.A.; Maschemeyer, T. *J. Catal.* **2003**, 217, 275-283. (f) Corma, A.; García, H.; Moussaif, A.; Sabater, M.J.; Zniber, R.; Redouane, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1058-1059. (g) Jamis, J.; Anderson, J.R.; Dickson, R.S.; Campi, E.M.; Jackson, W.R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 37-43. (h) Wagner, H.H.; Hausmann, H.; Hölderich, W.F. *J. Catal.* **2001**, 203, 150-156. (i) Ernst, S.; Fuchs, E.; Yang, X.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 35, 137-142.

Aquest sòlid inorgànic ha estat utilitzat amb èxit com a suport per immobilitzar enzims covalentment i la seva posterior aplicació en l'obtenció de biodiesel a partir d'oli d'oliva.⁷⁹

La immobilització covalent porta, generalment, als millors resultats a nivell d'aplicació i reciclatge del catalitzador. Però per contra, requereix l'ús de lligands quirals funcionalitzats, que moltes vegades són cars i/o difícils de sintetitzar.

Existeixen en la literatura alguns exemples de complexos Ru-BINAP immobilitzats sobre suports polimèrics, preparats in situ⁸⁰ o amb el catalitzador heterogeni aïllat i caracteritzat⁸¹ i aplicats en reaccions d'hidrogenació asimètrica.

El treball de van Koten i col·l. és un dels primers publicats en els quals es té un complex Ru-BINAP immobilitzat covalentment a un suport inorgànic. Es tracta d'un complex [RuCl₂(BINAP)(diamina)] immobilitzat sobre sílice. La immobilització es fa a través del lligand BINAP funcionalitzat. El complex final immobilitzat es pot aïllar i caracteritzar per conèixer perfectament la seva estructura. Aquest catalitzador heterogeni s'aplica en la reacció de transferència d'hidrogen asimètrica de dos substrats de tipus cetona aromàtica obtenint-se conversions del 100% i ee's del 25 % (acetofenona) i 95 % (naftofenona) (P_{H₂} = 10 bar i 30°C).

⁷⁹ (a) Bautista, F.M.; Bravo, C.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M. "Procedimiento de fabricación de productos inorgánicos activados útiles como soportes sólidos para la inmovilización covalente de lipasas y otras enzimas y nuevos productos así obtenidos" Patente española 2152121, fecha de publicación 16.01.2001. (b) Macario, A., Giordano, G.; Calabro, V.; Parise, A.; Luna, D.; Caballero, V.; Campelo, J.M.; Marinas, J.M. International Symposium on Environmental Biocatalysis, Córdoba (España), pag.8, **2006**.

⁸⁰ Bayston, D.J.; Fraser, J.L.; Ashton, M.R.; Baxter, A.D.; Polywka, M.E.C.; Moses, E. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3137-3140.

⁸¹ (a) McDonald, A.R.; Müller, C.; Vogt, D.; van Klink, G.P.M.; van Koten, G. *Green Chem.*, 2008, 10, 424-432. (b) Kesanli, B.; Lin, W. *Chem. Commun.*, **2004**, 43, 7561-7563.

Per resumir es pot dir que els factors claus a l'hora de trobar procediments viables per a la heterogeneïtzació dels diferents catalitzadors homogenis disponibles són:

- preparació de lligands quirals funcionalitzats, amb grups adients pel seu ancorament als suports, mitjançant procediments sintètics econòmicament assequibles.
- desenvolupar suports adequats, químicament inerts i estables, amb una elevada superfície específica i grups funcionals adients per a la immobilització dels complexos.
- desenvolupament de mètodes d'immobilització eficients i versàtils, de manera que la preparació del catalitzador sigui lo més senzilla possible.
- el funcionament del catalitzador suportat hauria de ser comparable o millor que el dels catalitzadors homogenis no immobilitzats.
- la separació del catalitzador heterogeni quiral del cru de reacció hauria de ser possible de manera que es pogués recuperar més del 95 % de catalitzador.
- el desancorament o leaching de l'espècie activa del catalitzador enantioselectiu heterogeneïtzat ha de ser el mínim possible.

Així doncs, aquest és un tema de molta actualitat i amb feina molt interessant per fer.

Capítol II

Objectius generals i organització de la memòria

II.1 Objectius generals

Una de les principals línies de recerca del grup d'investigació on s'ha realitzat aquesta tesi doctoral es centra en la síntesi de nous complexos de ruteni, la seva corresponent caracterització mitjançant una gran varietat de tècniques estructurals, espectroscòpiques i electroquímiques i la posterior aplicació en diferents processos catalítics com hidrogenacions, epoxidacions o la oxidació d'aigua a oxigen molecular, entre d'altres.

Els objectius proposats al iniciar aquesta tesi doctoral van ser el disseny de dues famílies de complexos de Ruteni amb potencial activitat catalítica en processos asimètrics d'oxidació i de reducció. Una primera família de complexos contenint lligands bidentats quirals de tipus fosfina i una segona família amb lligands bidentats quirals de tipus oxazolina.

- Complexos de Ruteni amb lligands quirals fosfina

El lligand bidentat quiral fosfina triat va ser la BINAP donats els bons resultats del sistema catalític Ru-BINAP-diamina, creat pel Prof. Noyori, en la hidrogenació asimètrica d'un ampli ventall de substrats orgànics. Els objectius que es van plantejar són:

- la síntesi i caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica d'una nova família de complexos de ruteni contenint el lligand bidentat quiral BINAP (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil) i el lligand N-tridentat bpea (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina).
- l'estudi de les propietats catalítiques d'aquest nou complex en reaccions d'hidrogenació asimètrica homogènia de substrats orgànics.

Actualment, només un reduït nombre de complexos amb lligands quirals han estat aplicats a escala industrial, degut fonamentalment a les dificultats trobades a l'hora de separar i/o reciclar aquests sistemes. El desenvolupament de nous sistemes catalítics que permetin una ràpida i efectiva transformació dels substrats i a la vegada, que pugin ser fàcilment separats dels productes de la reacció és un repte a superar. La tendència actual en catàlisi quiral heterogènia inclou la immobilització de tot tipus de catalitzadors homogenis a una gran varietat de suports tant orgànics com inorgànics. Així doncs, el següent objectiu marcat va ser:

- la heterogeneïtzació del complex homogeni, sintetitzat i caracteritzat prèviament, sobre suports inorgànics de tipus fosfat d'alumini.
- l'estudi de l'aplicabilitat del sistema suportat com a catalitzador heterogeni en el mateix tipus de reaccions que el sistema homogeni corresponent i la posterior comparació dels resultats obtinguts amb els del sistema homogeni anàleg.

- Complexos de Ruteni amb lligands quirals oxazolina

Tenint en compte la repercussió que han tingut les (bis)oxazolines dins el món de la catàlisi asimètrica i continuant amb les línies de recerca del grup, es van plantejar els següents objectius:

- la síntesi i caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica de nous cloro i aquocomplexos de ruteni contenint els lligands quirals bidentats S,S-box-C (4,4'-dibenzil-4,4',5,5'-tetrahidro-2,2'-bioxazola) i iPr-box-C ((4S,4'S)-(-)-4,4',5,5'-tetrahidro-4,4'-bis(1-metiletil)-2,2'-bioxazola) i el lligand N-tridentat facial tpm (trispirazolilmetà).
- estudi de la capacitat catalítica dels aquocomplexos sintetitzats prèviament així com d'una altra família d'aquocomplexos de ruteni contenint el mateix lligand oxazolina, però diferent lligand N-tridentat, en aquest cas tpy (terpiridina), en reaccions d'oxidació de substrats orgànics, concretament en la reacció d'epoxidació d'olefines.
- estudi de l'efecte que provoca el canvi del substituent de la oxazolina sobre l'activitat catalítica d'aquests aquocomplexos en reaccions d'epoxidació d'olefines.
- avaluació dels efectes estèrics i electrònics que provoquen els lligands coordinats al Ruteni sobre els resultats catalítics obtinguts per aquestes famílies de complexos.

II.2 Organització de la memòria

Aquesta memòria s'ha organitzat entorn a dos tipus de lligands quirals bidentats: els lligands de tipus fosfina i els lligands de tipus bisoxazolina.

Així, en els capítols III i IV es descriuen els complexos de tipus Ru-BINAP, concretament:

- en el capítol III es descriu el complex de Ruteni contenint el lligand quiral BINAP i el lligand N-tridentat bpea i la seva aplicació en catàlisi asimètrica homogènia, concretament en reaccions asimètriques d'hidrogenació.
- en el capítol IV es descriu la immobilització del complex sintetitzat en el capítol anterior sobre suports inorgànics de tipus fosfat d'alumini i la seva posterior aplicació en catàlisi asimètrica heterogènia.

En el capítol V es descriuen els complexos de tipus Ru-oxazolina, concretament:

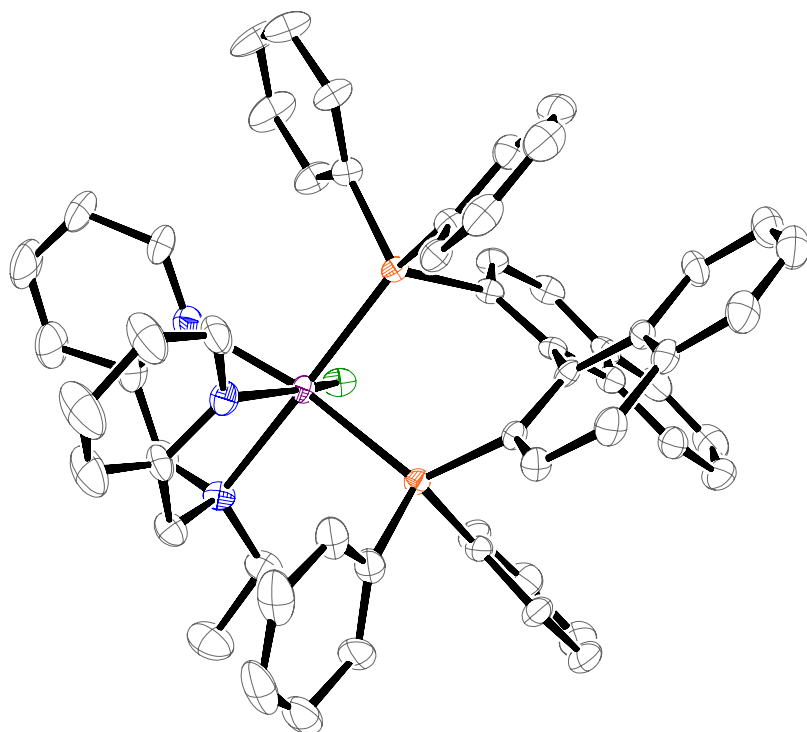
- es descriuen els complexos de Ruteni contenint els lligands bidentats quirals S,S-box-C, S,S-box-O⁻, iPr-box-C i iPr-box-O⁻ i el lligand N-tridentat facial tpm. També s'hi descriu l'aplicació d'aquest complexos en la reacció d'epoxidació catalítica del trans-estilbè. S'estableix una comparació de les propietats i dels resultats catalítics entre els complexos sintetitzats en el capítol i uns altres complexos contenint els mateixos lligands S,S-box-C i S,S-box-O⁻ i el lligand N-tridentat meridional trpy, prèviament sintetitzats en el grup de recerca.

En el capítol VI es descriuen dos nous complexos mononuclears de Ruteni que contenen els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butylimidazola), conseqüència del trencament dels lligands tridentats facials tdpm (tris(3,5-dimetilpirazolil)metà) i PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂ (fenil-tris(tert-butylimidazola)borat bistriflat).

Finalment, en el capítol VII es detallen les conclusions generals d'aquest treball.

Capítol III

Síntesi i caracterització d'un nou complex mononuclear de Ru(II) amb el lligand N-tridentat "bpea" i el lligand de tipus fosfina BINAP. Aplicació en reaccions d'hidrogenació asimètrica.



En aquest capítol es descriuen la síntesi i caracterització de dos cloro complexos de ruteni, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{bpea})]$, **1**, i *cis-fac- Δ* - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-(bpea)}\}\{(\text{S})\text{-(BINAP)}\}]\text{-(BF}_4\text{)}$, **2**. Els estudis catalítics realitzats amb el complex **2** han demostrat una remarcable activitat catalítica envers la hidrogenació de dobles enllaços proquirals, tant des del punt de vista de l'eficiència com de la estereoselectivitat. Entre els substrats estudiats destaquen olefines proquirals d'interès tecnològic, així com, substrats de tipus β -cetoèsters.

Taula de continguts

III.1 Introducció.....	37
III.2 Objectius.....	40
III.3 Resultats i Discussió.....	41
III.3.1 Síntesi, estructura i anàlisi estereoisomèric.....	41
III.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques.....	46
III.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).....	46
III.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis.....	50
III.3.2.3 Propietats redox.....	51
III.3.3 Propietats Catalítiques.....	52
III.4 Conclusions.....	59
III.5 Secció Experimental.....	60
III.5.1 Instrumentació i mesures.....	60
III.5.2 Materials.....	60
III.5.3 Preparacions.....	61
III.5.3.1 [Ru ^{III} Cl ₃ (bpea)]·2H ₂ O, 1	61
III.5.3.2 cis-fac-Δ-[Ru ^{II} Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF ₄)·5H ₂ O, 2	61
III.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica.....	62
III.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X.....	63
III.6 Material Suplementari.....	65

CAPÍTOL III. Síntesi i caracterització d'un nou complex mononuclear de Ru(II) amb el lligand N-tridentat "bpea" i el lligand de tipus fosfina BINAP. Aplicació en reaccions d'hidrogenació asimètrica.

III.1 Introducció

La catàlisi asimètrica ha esdevingut una de les eines més poderoses per la producció d'un gran nombre de compostos òpticament actius¹ que poden ser utilitzats, per exemple, com a intermedis en la producció de fàrmacs.² L'ús de complexos de metalls de transició com a catalitzadors asimètrics col·loca aquesta disciplina en la interfase entre la síntesi orgànica i la química inorgànica.³

La hidrogenació asimètrica de cetones proquirals mitjançant lligands quirals difosfina, com ara la BINAP, ha estat extensament estudiada. La especificitat dels catalitzadors Ru-BINAP ha estat documentada pel grup de recerca del Professor Noyori des de mitjans dels anys 80.⁴ Amb aquest propòsit, i amb excel·lents resultats, han estat desenvolupats molts complexos de ruteni que contenen altres fosfines quirals apart del lligand BINAP.⁵ Avui en dia, la hidrogenació asimètrica de β -cetoèsters substituïts i deshidroaminoàcids proquirals està atraient molta atenció ja que aquests poden ser utilitzats com a blocs estructurals quirals en el disseny de fàrmacs, sabors, aromes i pesticides.⁶ Per això, aquests tipus de substrats constitueixen una excel·lent elecció per provar l'activitat catalítica d'un complex donat.

¹ (a) Sheldon, R. A.; *Chirotechnology*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1993. (b) Noyori, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022. (c) Noyori, R. *Adv. Synth. & Catal.* **2003**, *345*, 15-32; (d) Genet, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 908-918.

² (a) Wadman, M. *Nature* **2001**, *410*, 615-616. (b) Ezzell, C. *Sci. Am.* **2000**, *283*, 98-103.

³ (a) Jacobsen, E.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol-1-3, Springer, Heidelberg, **1999**. (b) Ojima, I.; *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed., Wiley, New York, **2000**.

⁴ (a) Kitamura, M.; Ohkuma, T.; Inoue, S.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Ohta, R.; Takaya, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629-631. (b) Noyori, R.; Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Takaya, H.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856-5858.

⁵ (a) Michaud, G.; Bulliard, M.; Ricard, L.; Genet, J.P.; Marinetti, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3327-3330. (b) Gautier, I.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Savignac, P.; Genet, J. P.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, (43), 7721-7724. (c) Tranchier, J. P.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J. P.; Tong, S.; Cohen, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2951-2954. (d) Bertus, P.; Phansavath, P.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J. P.; Touati, A. R.; Homri, T.; Ben Hassine, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1369-1380. (e) Blanc, D.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Gillet, J. P.; Genet, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 128-130. (f) Blanc, D.; Henry, J. C.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6603-6606. (g) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Yamakawa, M.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4872-4873.

⁶ (a) Fournie-Zaluski, M. C.; Coulaud, A.; Bouboutou, R.; Chaillet, P.; Devin, J.; Waksman, G.; Costentin, J.; Roques, B. P. *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1158-1169. (b) Moore, W. M.; Spilburg, C. A. *Biochemistry*, **1986**, *25*, 5189-5195. (c) Buhlmayer, P.; Caselli, A.; Fuhrer, W.; Goschke, R.; Rasetti, V.; Rueger, H.; Stanton, J. L.; Criscione, L.; Wood, J. M. *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1839-1846. (d) Harada, H.; Yamaguchi, T.; Iyobe, A.; Tsubaki, A.; Kamijo, T.; Izuka, K.; Ogura, K.; Kiso, Y. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1679-1682. (e) Morimoto, T.; Chiba, M.; Achiwa, K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 261-264. (f) Burk, M. J.; Bienewald, F.; Harris, M.; Zanolli-Gerosa, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1931-1933.

La hidrogenació asimètrica de dimetil itaconat en condicions suaus ha estat aconseguida, majoritàriament, utilitzant complexos de Rh i Ru generats in situ via l'addició d'un precursor del complex metàl·lic i un lligand quirals de tipus fosfina, monodentat o bidentat.^{7,8} Mentre que pels complexos de Rh aquesta estratègia ha donat resultats impressionants, amb alts valors d'eficàcia i excessos enantiomèrics (propers o superiors al 99%),⁷ pels complexos de Ru els resultats d'aquest sistema són pobres, especialment els relacionats amb l'obtenció d'alts excessos enantiomèrics sota pressions d'hidrogen baixes.⁸⁻¹¹ Aquests baixos excessos enantiomèrics aconseguits amb els complexos de Ru poden ser potencialment atribuïts a la seva variada química, donada la extraordinària capacitat del Ru(II) per generar diferents tipus de complexos, incloent diferents entorns de coordinació, així com complexos de tipus polinuclears.¹² Articles relacionats amb les influències cinètiques sobre l'enantioselectivitat¹³ incideixen en la necessitat d'utilitzar complexos senzills i perfectament caracteritzats per tal d'entendre el comportament dels sistemes en catàlisi.

No obstant, existeixen alguns exemples de catalitzadors asimètrics de Ru aïllats i completament caracteritzats.^{11b}

Anàlogament, catalitzadors de Rh amb lligands quirals de tipus fosfina han estat utilitzats, amb molt bons resultats, com a catalitzadors en la hidrogenació asimètrica de deshidroaminoàcids,¹⁴ però la corresponent química del Ru encara està en els seus inicis.¹⁵

Altres intermedis sintètics, de gran utilitat per la preparació de molts compostos biològicament actius, són els derivats d'amines quirals. El desenvolupament d'un mètode eficaç per la seva síntesi és un dels grans reptes pels químics orgànics. Un procediment de gran importància en aquest camp és la reducció enantioselectiva dels dobles enllaços C=C de les enamides.¹⁶⁻¹⁸

⁷ (a) Christopfel, W. C.; Vineyard, B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4406-4408. (b) Inoguchi, K.; Morimoto, T.; Achiwa, K. *J. Organom. Chem.* **1989**, *370*, C9-C12. (c) Miyashita, A.; Karino, H.; Shimamura, J.; Chiba, T.; Nagano, K.; Nohira, H.; Takaya, H. *Chem. Lett.* **1989**, 1849-1852. (d) Burk, M. J.; Feaster, J. E.; Harlow, R. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 569-592. (e) Burk, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 363-372.

⁸ Köckritz, A.; Bischoff, S.; Kant, M.; Siefken, R. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**, *174*, 119-126.

⁹ Daley, C. J. A.; Wiles, J. A.; Bergens, S. H. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1447-1456.

¹⁰ (a) Noyori, R.; Ohta, M.; Hsiao, Y.; Kitamura, M.; Ohta, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117-7119. (b) Ohta, T.; Takaya, H.; Kitamura, M.; Nagai, K.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174-3176. (c) Matteoli, U.; Beghetto, V.; Scrivanti, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**, *140*, 131-137.

¹¹ (a) McCarthy, M.; Guiry, P. J. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3809-3844. (b) De Smet, K.; Pleyzier, A.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 334-338.

¹² Houscroft, C. E.; Che, C. M. and Lau, T. C. *Comprehensive Coordination Chemistry II*², McCleverty and T. J. Meyer, Eds.; Elsevier Pergamon: Oxford, U.K., 2004, Vol. 5, Chapters 5.5 and 5.6, pp 555-847.

¹³ Blackmond, D. G.; Rosner, T.; Neugebauer, T.; Reetz, M. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2196-2199.

¹⁴ (a) Crépy, K. V. L.; Imamoto, T. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 79. (b) Jerphagnon, T.; Renaud, J.-L.; Bruneau, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2101.

¹⁵ (a) James, B. R.; Pacheco, A.; Rettig, S. J.; Thorburn, I. S.; Ball, R. G.; Ibers, J. A. *J. Mol. Cat.* **1987**, *41*, 147-161. (b) Wu, J.; Pai, C. C.; Kwok, W. H.; Guo, R. W.; Au-Yeung, T. L.; Yeung, C. H.; Chan, A. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 987-992.

¹⁶ Blaser, H.-U.; Spinder, F.; in: Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. (eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, vol. 1, Springer, Berlin, **1999**, pp. 247-265.

¹⁷ Okhuma, R.; Noyori, R.; Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. (eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Suppl. 1, Springer, Berlin, **1999**, pp. 43-53.

Aquesta reacció neta, eficaç i amb eficiència atòmica¹⁹ té un ampli camp d'aplicació i és una de les reaccions catalitzades per metalls de transició millor estudiades. Tot i així, molts substrats específics encara són difícils d'hidrogenar amb altes conversions i enantioselectivitats.

Un d'aquests tipus de substrat són les enamides cícliques. Una reducció eficaç d'aquest tipus de compostos pot conduir a una important classe d'amines cícliques quirals presents en molts compostos biològicament actius.²⁰⁻²² El repte que presenten aquests substrats és encara més important pel fet que catalitzadors coneguts pels seus bons resultats en la hidrogenació enantioselectiva d'una àmplia varietat de substrats no treballen bé amb aquest tipus d'enamides.^{23,24}

¹⁸ Halerman, R.L. in: Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. (eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, vol. 1, Springer, Berlin, **1999**, pp. 183-195.

¹⁹ Trost, B.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 259-281.

²⁰ Tschaen, D.M.; Abramson, L.; Cai, D.; Desmond, R.; Dolling, U.-H.; Frey, L.; Karady, S.; Shi, Y.-J.; Verhoeven, T.R. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4324-4330.

²¹ Zhu, G.; Zhang, X. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9590-9523.

²² Devocelle, M.; Mortreux, A.; Agbossou, F.; Dormoy, J.-R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4551-4554.

²³ Bernsmann, H.; van den Berg, M.; Hoen, R.; Minnaard, A.J.; Mehler, G.; Reetz, M.T.; de Vries, J.G.; Feringa, B.L. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 943-951.

²⁴ Hoen, R.; van den Berg, M.; Bernsmann, H.; Minnaard, A.J.; de Vries, J.G.; Feringa, B.L. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1433-1436.

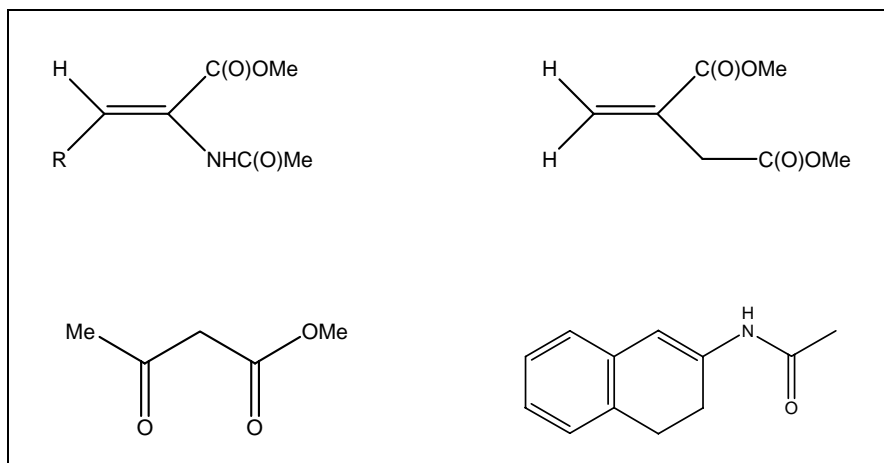
III.2 Objectius

Com s'ha comentat a la introducció, per poder entendre el comportament dels complexos de Ru en catàlisi és important tenir un bon coneixement dels mateixos.

Amb aquesta idea, l'objectiu d'aquest capítol va ser la síntesi d'un clorocomplex de Ruteni(II) contenint el lligand quiral de tipus fosfina *BINAP* ((2,2'-bis-difenilfosfino)-1,1'-binaftil)) i el lligand polipiridílic N-tridentat *bpea* (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) i la seva caracterització espectroscòpica i estructural, tant en estat sòlid com en solució.

Amb el complex perfectament caracteritzat es va plantejar estudiar la seva activitat catalítica en reaccions d'hidrogenació asimètrica de dobles enllaços olefínics i carbonílics de substrats proquirals d'interès tecnològic. Aquests estudis ens poden proporcionar informació sobre la importància de la disposició de la coordinació d'aquests lligands en l'activitat catalítica del complex.

Els substrats que s'estudiaran són de tipus β -cetoèsters, deshidroaminoàcids i enamides, els quals es troben representats en el Gràfic III-1.

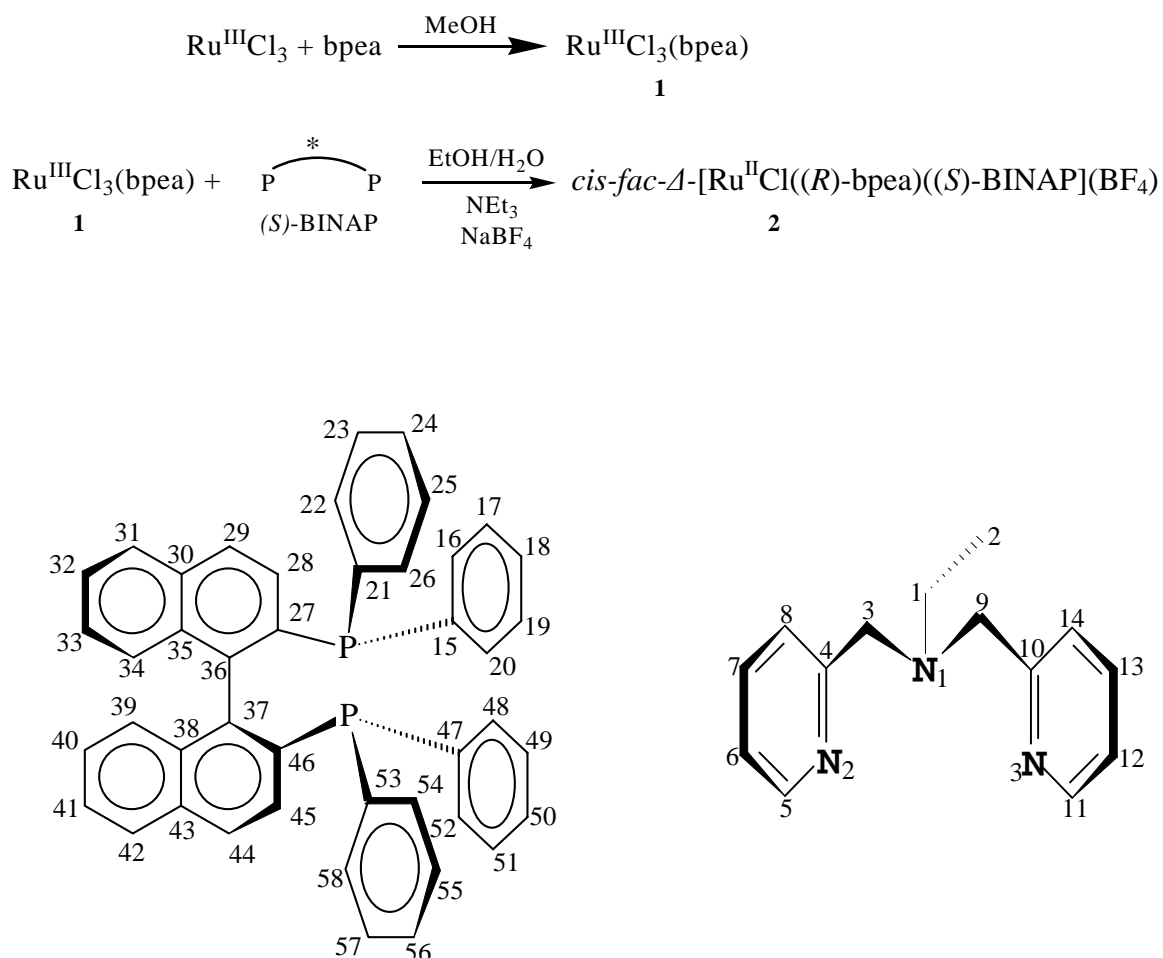


Gràfic III-1

III.3 Resultats i Discussió

III.3.1 Síntesi, estructura i anàlisi estereoisomèric

L'addició del lligand bpea a una solució metanòlica de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ produeix, amb rendiments moderats, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{bpea})]$, **1**. La reducció del complex **1** amb NEt_3 , seguida de l'addició del lligand (*S*)-BINAP, dona lloc a l'obtenció del complex *cis-fac*- Δ - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}((R)\text{-bpea})((S)\text{-BINAP})](\text{BF}_4)$ amb rendiment del 29%. En l'Esquema III-1 es mostren l'estratègia sintètica per l'obtenció del complex i el dibuix dels lligands. La numeració donada als lligands és la mateixa que la utilitzada per descriure l'estructura cristal·lina.



Esquema III-1

Els baixos rendiments obtinguts són deguts a la voluminositat del lligand (*S*)-BINAP, que fa que quedi part sense reaccionar.²⁵ La formació exclusiva del complex *cis-fac-Δ*-(*R*)-(S)-2 de manera diastereoselectiva és deguda a l'estructura i voluminositat tant del lligand (*S*)-BINAP com del lligand *bpea*, tal i com es pot veure a l'Esquema III-1.

L'estructura cristal·lina del compost quiral *cis-fac-Δ*-(*R*)-(S)-2·6H₂O²⁶ ha estat resolta mitjançant difracció de Raigs-X. Els diagrames ORTEP juntament amb l'esquema de numeració dels àtoms es mostren a la Figura III-1. Les dades cristal·logràfiques i les distàncies i angles d'enllaç més rellevants estan incloses en les taules III-1 i III-2, respectivament.

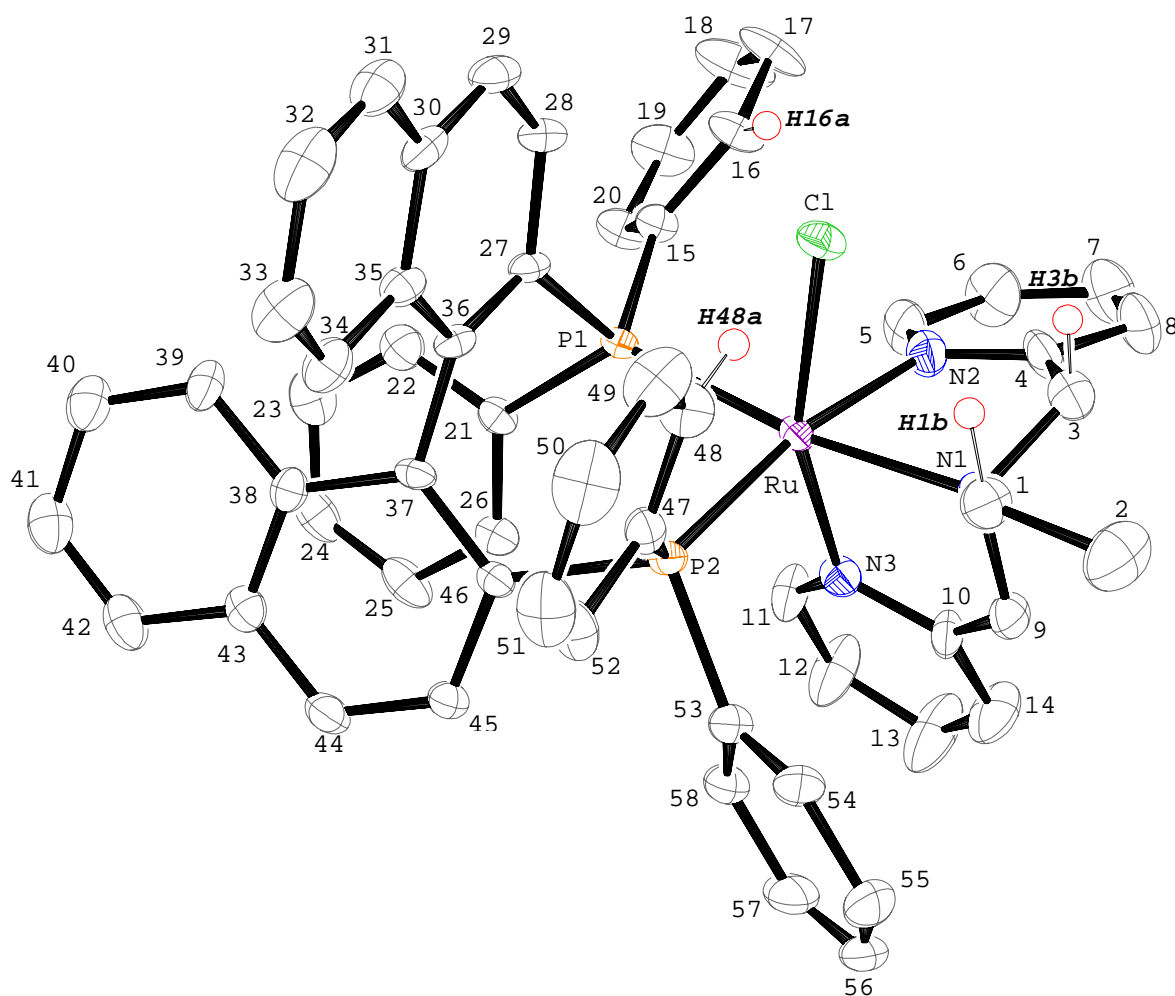


Figura III-1. Diagrama ORTEP (el·lipsoides al 30% de probabilitat), amb esquema de numeració, de l'estructura molecular del catió del complex *cis-fac-Δ*-(*R*)-(S)-2.

²⁵ Es requereix un llarg temps de reflux per coordinar el BINAP, a comparació amb el temps necessari per coordinar lligands menys voluminosos, Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 514-520.

²⁶ S es refereix a la configuració del lligand BINAP la qual no canvia al llarg del procés de coordinació; R es refereix a la configuració de l'àtom de N alifàtic del lligand *bpea*, que esdevé quiral en coordinar-se, ja que els dos braços del lligand *bpea* són distingibles pels diferents lligands trans en l'estructura del complex; el terme Δ s'obté considerant, primer, el lligand quelat BINAP i, segon, l'anell quelat que inclou el N1 i N3 del lligand *bpea*.

Taula III-1. Dades cristal·logràfiques pel complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(S)-**2-6H₂O**.

2	
Fórmula empírica	C ₅₈ H ₄₉ B ₁ Cl ₁ F ₄ N ₃ O ₆ P ₂ Ru ₁
Pes molecular	1169.27
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclinic, <i>P</i> 1
a (Å)	11.4506(4)
b (Å)	11.4944(4)
c (Å)	12.1990(3)
α (deg)	102.217(2)
β (deg)	105.351(10)
γ (deg)	111.9790(10)
V (Å ³)	1346.3(7)
Unitats/cel·la	1
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.452
μ (mm ⁻¹)	0.468
Final R_1^a , wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0.0527, 0.1284

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

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

Taula III-2. Angles (deg) i distàncies (Å) d'enllaç seleccionats pel complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(S)-**2-6H₂O**.

2		2	
Ru1-N3	2.091(3)	N3-Ru1-N2	76.74(16)
Ru1-N2	2.161(4)	N3-Ru1-N1	80.79(15)
Ru1-N1	2.208(5)	N2-Ru1-N1	106.82(12)
Ru1-P1	2.3397(12)	N2-Ru1-P1	99.04(12)
Ru1-P2	2.3619(11)	N1-Ru1-P1	171.21(10)
Ru1-Cl1	2.4227(10)	N3-Ru1-P2	95.73(11)
		N2-Ru1-P2	170.20(11)
		N1-Ru1-P2	94.57(11)
		P1-Ru1-P2	89.10(4)
		N3-Ru1-Cl1	159.81(12)
		N2-Ru1-Cl1	86.13(12)
		N1-Ru1Cl1	85.35(10)
		P1-Ru1-Cl1	86.15(4)
		P2-Ru1-Cl1	99.96(4)

L'estructura molecular de **2** ens mostra un complex asimètric a on l'àtom metàl·lic de Ru presenta una geometria octaèdrica distorsionada, amb el lligand bpea coordinat facialment a través dels seus àtoms de nitrogen i el lligand (S)-BINAP actuant com a lligand quelat a través dels seus àtoms de fòsfor formant un anell de set membres molt distorsionat que determina la disposició quiral dels quatre anells fenil dels àtoms de fòsfor; dos fenils estan orientats en direcció axial i els altres dos en direcció equatorial formant l'anomenada disposició quadrangular²⁷ (es defineix el pla equatorial com el millor pla que conté RuP1P2N1 i N2 i és gairebé perpendicular a l'enllaç Ru-Cl). La última posició de coordinació l'ocupa el lligand cloro, situat en posició cis respecte el N alifàtic del lligand bpea i els àtoms de P del lligand (S)-BINAP (el lligand Cl també es podria situar en trans respecte l'àtom de N, per això la nomenclatura adoptada pel complex **2**). Els angles i les distàncies d'enllaç d'aquest complex estan dins dels valors que apareixen en la bibliografia per aquest tipus de complex.^{28,29}

Les restriccions estèriques imposades pels lligands (S)-BINAP i bpea provoquen una distorsió del pla equatorial generant un angle diedre de 10.5° entre els plans que contenen els àtoms RuP1P2 i RuN1N2. La voluminositat d'aquests dos lligands també es posa de manifest perquè provoca un important allunyament de l'enllaç Ru-Cl respecte del lligand (S)-BINAP amb un angle N3Ru1Cl1 de 159.7° (més de 20° per sota dels 180° ideals). La situació geomètrica del lligand Cl també és interessant ja que està unit intramolecularment per ponts d'hidrogen amb els dos lligands, (S)-BINAP i bpea. Existeixen dues fortes interaccions per pont d'hidrogen entre els àtoms H48a i H16a dels anells fenílics situats per sobre del pla equatorial (C48-H48a = 0.950 Å, H48a-Cl1 = 2.436 Å, C48-Cl1 = 3.343 Å, C48-H48a-Cl1 = 159.6°; C16-H16a = 0.949 Å, H16a-Cl1 = 2.526 Å, C16-Cl1 = 3.364 Å, C16-H16a-Cl1 = 147.2°), mentre que pels àtoms H1b i H3b de dos grups metil·lènics del lligand bpea aquestes interaccions per pont d'hidrogen són de tipus mitjà (C1-H1b = 0.991 Å, H1b-Cl1 = 2.726 Å, C1-Cl1 = 3.349 Å, C1-H1b-Cl1 = 121.2°; C3-H3b = 0.990 Å, H3b-Cl1 = 2.700 Å, C3-Cl1 = 3.196 Å, C3-H3b-Cl1 = 111.3°). Aquesta disposició relativa especial dels lligands (S)-BINAP i bpea és molt important ja que determina el tamany i la forma de la cavitat del centre actiu quiral d'aquesta molècula.

El lligand bpea és una molècula flexible que pot actuar tant de manera meridional com facial^{21b,30} quan es coordina a un metall de transició (Veure Figura III-2). En presència del lligand (S)-BINAP el primer tipus de coordinació donaria lloc a dos isòmers altament desfavorits per la gran repulsió estèrica que generaria l'anell naftil superior (el que conté els àtoms de carboni C27-C36) amb l'anell piridílic superior del lligand bpea o l'anell fenílic superior C47-C52 amb l'àtom de N alifàtic trans al P1 o P2. Actuant de manera facial, el lligand bpea pot

²⁷ Noyori, R.; Kitamura, M.; Ohkuma, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101, 5356-5362.

²⁸ (a) Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Collomb, M.N.; Deronzier, A.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1689-1694; (b) Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150-4156. (c) Sens, C.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7798-7799.

²⁹ Chan, A. S.; Laneman, S. A.; Day, C. X. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 228, 159-163.

³⁰ Pal, S.; Olmstead, M. M.; Armstrong, W. H. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4708-4715.

coordinar tant cis com trans en relació a la disposició relativa dels àtoms de Cl i del N alifàtic del lligand bpea. En aquest cas, l'isòmer trans està força desfavorit perquè un dels anells pirídics del lligand bpea tindria una gran repulsió estèrica amb l'anell fenílic equatorial inferior C53-C58 del lligand (S)-BINAP. El lligand bpea és un lligand simètric i, per tant, no presenta quiralitat, però en coordinar de manera cis-fac, els dos braços pirídics poden ser considerats diferents si els substituents enllaçats en trans són diferents, com és el cas. Així doncs, l'àtom de N alifàtic esdevé quiral en coordinar-se, adoptant una conformació R. Com que no es troba cap element de simetria en tota la molècula, aquest complex de Ru també és quiral, adoptant una conformació Δ . El corresponent isòmer *cis-fac*-(S)-(S)-**2** també estaria molt desfavorit degut a la interacció estèrica d'un dels anells pirídics del lligand bpea amb, novament, l'anell fenílic equatorial inferior C53-C58 del lligand (S)-BINAP.

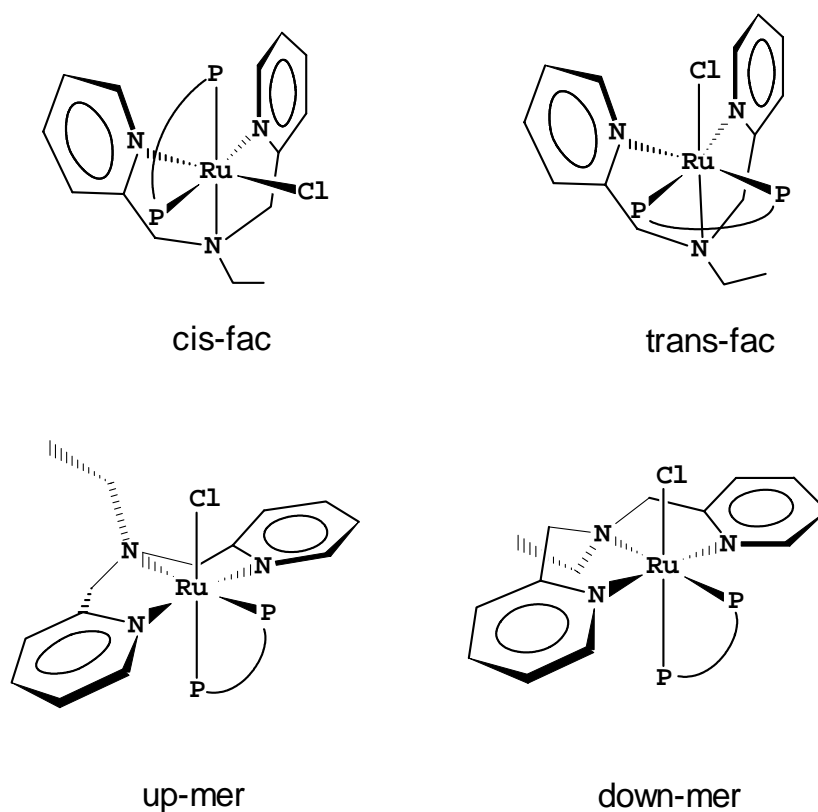


Figura III-2. Possibles isòmers del complex **2**.

III.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques

III.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

Els espectres de RMN 1D i 2D del complex *cis-fac- Δ -(R)-(S)-2* s'han enregistrat en CD_2Cl_2 i totes les ressonàncies poden ser perfectament assignades mitjançant els espectres 2D COSY i 2D NOESY/ROESY. Per l'assignació dels diferents espectres de RMN s'ha utilitzat la mateixa numeració que la utilitzada en l'estructura cristal·lina que es mostra en la Figura III-1 i en l'Esquema III-1. En la Figura III-3 es mostren els espectres ^1H -RMN del complex **2** a 190 K i 298 K, respectivament. En la Taula III-3 es mostra l'assignació de cadascun dels protons i dels carbonis i també les interaccions NOEs més rellevants observats en l'espectre ROESY a 190 K. La completa assignació dels protons de la zona aromàtica s'ha aconseguit mitjançant un anàlisi exhaustiu de les dades obtingudes de l'espectre ROESY (Figura III-S1 del material suplementari). En les Figures III-S2 a S5 del material suplementari es troben ampliacions dels espectres 1D de RMN, així com altres espectres 2D.

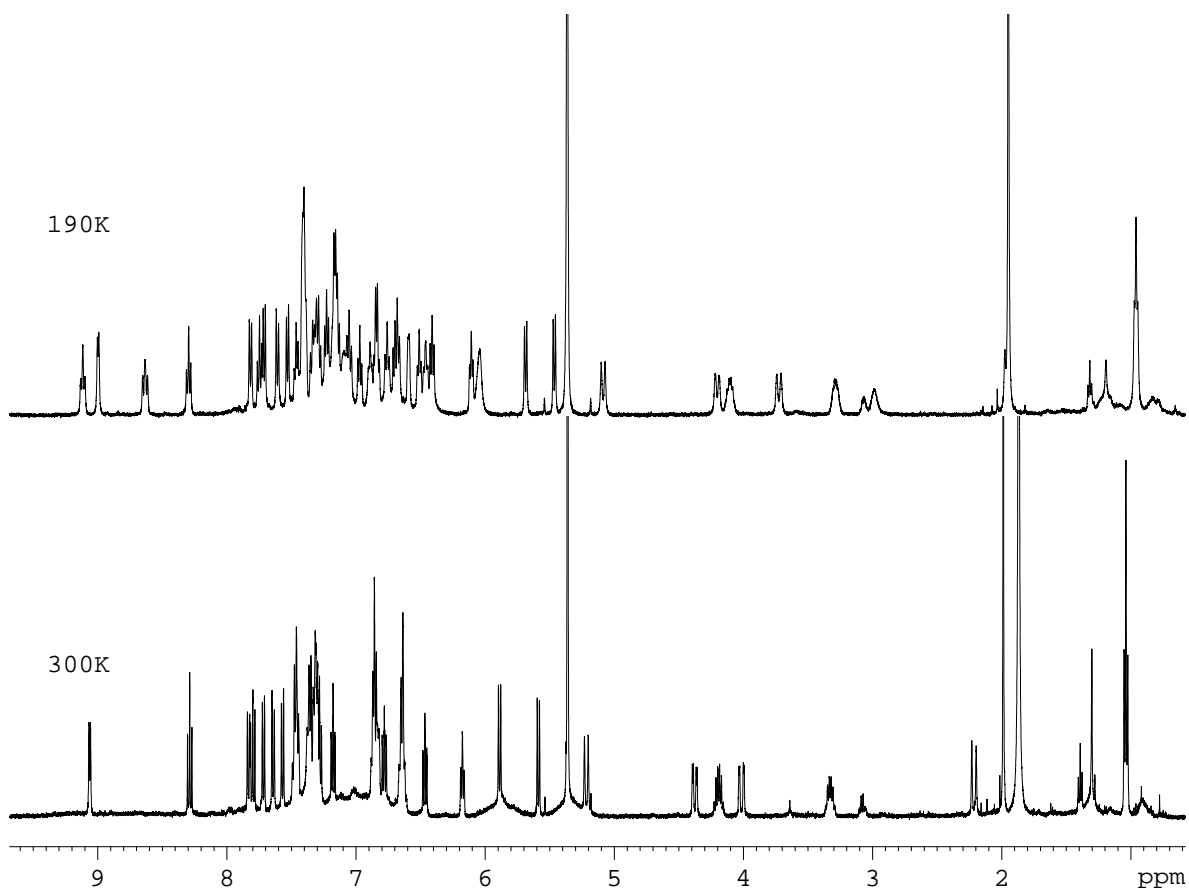


Figura III-3. Espectre de ^1H -RMN del complex *cis-fac- Δ -(R)-(S)-2* a 190 i 298 K.

Taula III-3. Desplaçaments químics (ppm) i NOEs obtinguts en els espectres de ^1H i ^{13}C -RMN del complex *cis-fac- Δ -(R)-(S)-2*.

Protó/Carboni	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)	NOEs ^a més importants
1	a- 4.11	59.5	0.97(m),1.97(n),3.29(s), 5.09(s),7.18(n),8.63(s)
1	b- 3.29		0.97(m),1.95(s),4.11(s), 5.09(n),6.68(w),7.18(s)
2	2 0.97	7.9	3.29(m),3.74(m),4.11(m), 4.21(m),5.09(s)
3	a- 5.09	66.9	3.29(n),4.11(s),4.21(s), 7.18(m)
3	b- 4.21		0.97(m),3,74(m),5.09(s), 7.18(s)
5	6.61	152.8	9.00(s)
6	6.11	122.2	
7	7.29	128.8	
8	7.18	133.2	
9	a- 1.99	64.7	3.28(s),3.72(s),4.11(n)
9	b- 3.74		0.97(m),1.99(s),3.28(n), 4.21(m),6.68(s)
11	9.00	157.1	6.60(s),6.76(w),6.85(s), 7.20(s)
12	6.85	130.0	
13	7.40	136.5	
14	6.68	122.8	
16	9.13	139.8	6.46(w),7.30(s)
17	7.32	137.2	
18	7.47	130.6	
19	7.39	129.9	
20	7.33	134.3	
22	7.23 ^b	134.9	
23	b		
24	b		
25	b		
26	7.14 ^b		
28	8.30	128.6	7.33(w),7.81(s)
29	7.82	125.0	
31	7.71	126.9	
32	7.15	126.2	
33	6.41	125.3	
34	5.47	126.3	5.70(m),6.41(s),6.97(w), 7.05(m)
39	5.70	127.2	5.47(m),6.41(w),6.70(s), 7.14(m),7.23(m)
40	6.70	125.7	

Protó/Carboni	¹ H-RMN (ppm)	¹³ C-RMN (ppm)	NOEs ^a més importants
41	7.23	127.2	
42	7.53	127.6	
44	7.61	128.4	
45	7.75	125.6	
48	8.65	137.8	4.11(s),6.47(s)
49	6.47	126.6	
50	6.83	124.0	
51	6.97	127.1	5.47(w)
52	7.05	136.9	5.47(m)
54	7.18	122.4	
55	7.41	129.7	
56	6.83	124.0	
57	6.89	127.2	
58	6.76	135.9	7.74(m)

- a. Les interaccions NOEs més rellevants a 190 K es descriuen com strong (s), medium (m) o weak (w).
- b. Un dels quatre fenils dóna senyals amples fins i tot a 190 K, per tant, només es van poder establir les posicions orto.

L'espectroscòpia RMN en solució del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** també concorda amb la presència única d'aquest isòmer. La presència de l'isòmer *trans-fac*, queda descartada perquè els anells del lligand bpea són magnèticament no equivalents i la presència de l'isòmer *mer*, també es descarta segons la completa assignació realitzada amb l'espectre 2D Roesy. El desplaçament químic inusualment baix pels protons H48a, H16a, H1b i H3b és consistent amb l'enllaçament per pont d'hidrogen amb el lligand cloro descrit anteriorment. L'asimetria del complex també es reflecteix per la presència d'un sistema de spin AX en l'espectre de ³¹P-RMN (Figura III-4), amb dos doblets a 42.8 i 27.8 ppm, que corresponen als àtoms de fòsfor P1 i P2, respectivament, del lligand (S)-BINAP. Aquestes ressonàncies de ³¹P han estat assignades mitjançant l'espectre 2D ¹H-³¹P HMBC i els NOEs observats entre els grups fenil del lligand BINAP i el lligand bpea.

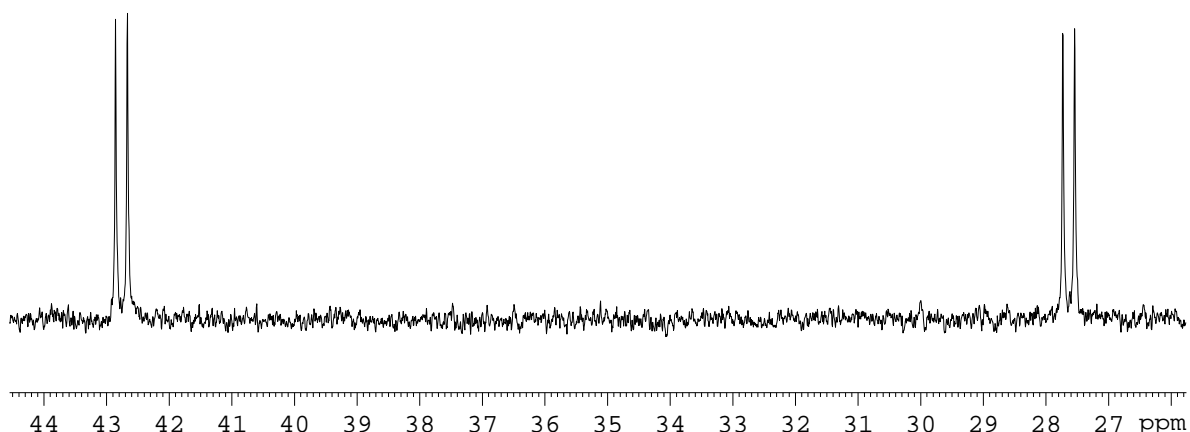


Figura III-4. Espectre de ^{31}P -RMN (202.45 MHz) del complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* enregistrat a 190 K en CD_2Cl_2 .

Moltes ressonàncies de ^1H aromàtiques pertanyents als quatre anells fenílics del lligand (S)-BINAP es perden a 298 K degut a la restricció de rotació de l'enllaç Ph-P del complex, un fet que ja ha estat observat en altres compostos de Ru amb aquest mateix lligand BINAP.³¹ Aquest comportament dinàmic també ha estat confirmat pels forts intercanvis químic observats en els pics tant dels espectres NOESY com ROESY, a diverses temperatures en un rang de 220 a 300 K. Si es fixa la temperatura a 190 K s'aconsegueixen pics aguts i estrets per tres dels quatre anells fenílics del lligand (S)-BINAP. Pels dos anells superiors (C47-C52 i C15-C20), la rotació P-Ph és més lenta degut a la formació dels enllaços per pont d'hidrogen amb el lligand Cl, mentre que per l'anell fenílic inferior (C53-C58) la rotació està restringida degut a la presència propera de l'anell piridílic del lligand bpea que conté l'àtom de N3. Per contra, el quart anell fenílic (C21-C26) pot rotar lliurement sense cap de les restriccions que afecten els altres tres anells, i per això, els àtoms d'hidrogen en meta i orto no poden ser distingits.

³¹ (a) Geldbach, T. J.; Rüegger, H.; Pregosin, P. S. *Mag. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 703-708. (b) Deeming A.J.; Speel D.M.; Stchedroff M. *Organometallics* **1997**, *16*, 6004-6009.

III.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis

L'espectre UV-Vis del cloro complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* es mostra en la Figura III-5, i els corresponents valors de λ_{\max} i coeficients d'extinció (ϵ) es troben en la secció experimental. El complex presenta transicions $\pi \rightarrow \pi^*$ de tipus intral·ligands per sota dels 300 nm que probablement solapen les bandes menys intenses corresponents a les bandes de transferència de càrrega metall-l·ligand (MLCT), en aquest cas, Ru(II)-fosfina.³² La banda a 365 nm pot ser assignada a la transferència de càrrega metall-l·ligand $d\pi \rightarrow \pi^*$ (Ru-bpea),^{28b} aquesta banda està desplaçada a energies més altes en comparació a bandes anàlogues del complex [Ru(II)(bpea)(bpy)]⁺ (bpy és 2,2'-bipiridina), on apareix a 380 nm. Aquest fenomen està associat amb l'estabilització dels orbitals $d\pi$ del Ru quan el l·ligand bpy és substituït per un l·ligand π àcid més fort, com ara el l·ligand difosfina (S)-BINAP.

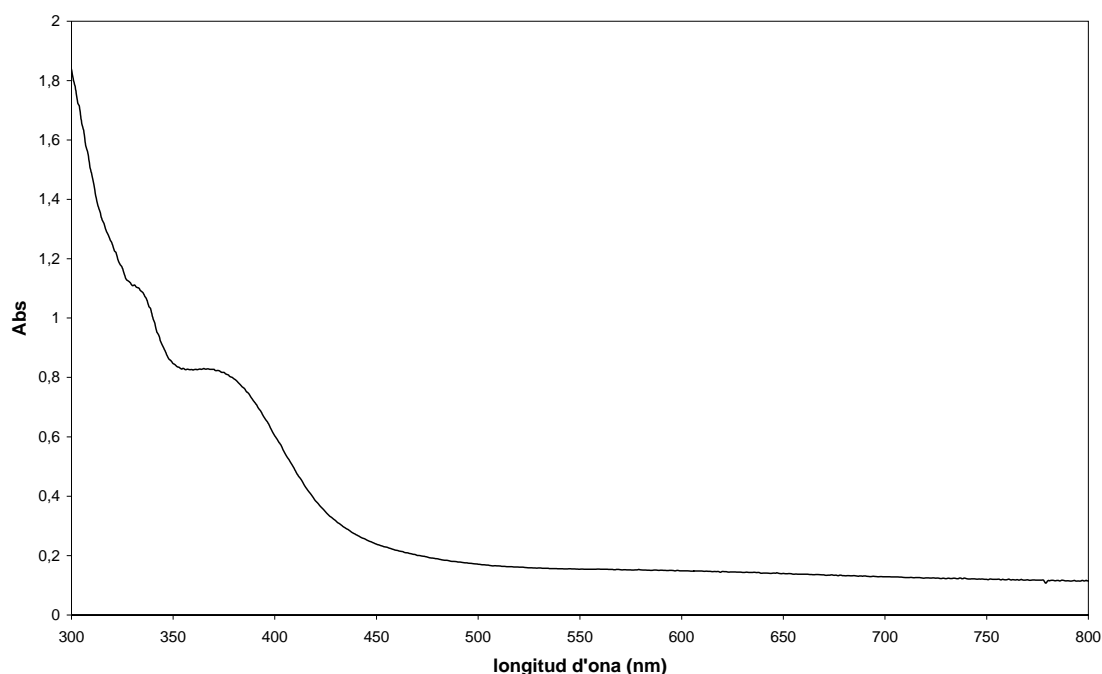


Figura III- 5. Espectre UV-Vis del complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* enregistrat en CH₃CN i $c = 2 \times 10^{-4}$ M.

³² Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.

III.3.2.3 Química Redox

Les propietats redox han estat analitzades mitjançant voltametria cíclica (VC) (Figura III-6). La VC del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** en CH_2Cl_2 + 0.1 M TBAH presenta una ona quasi reversible a $E_{1/2} = 1.10$ V vs SSCE, corresponent a l'oxidació de la parella redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($\Delta E = 130$ mV, velocitat d'escombrat $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Aquesta ona està desplaçada anòdicament 362 mV si es compara amb el potencial redox de la parella $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ del complex $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{bpea})(\text{bpy})]^+$ ($E_{1/2} = 0.738$ V). Aquest desplaçament anòdic també concorda amb el major caràcter π acceptor del lligand (S)-BINAP, comparat amb el lligand bpy, el qual estabilitza els orbitals $d\pi$ del Ru.³³

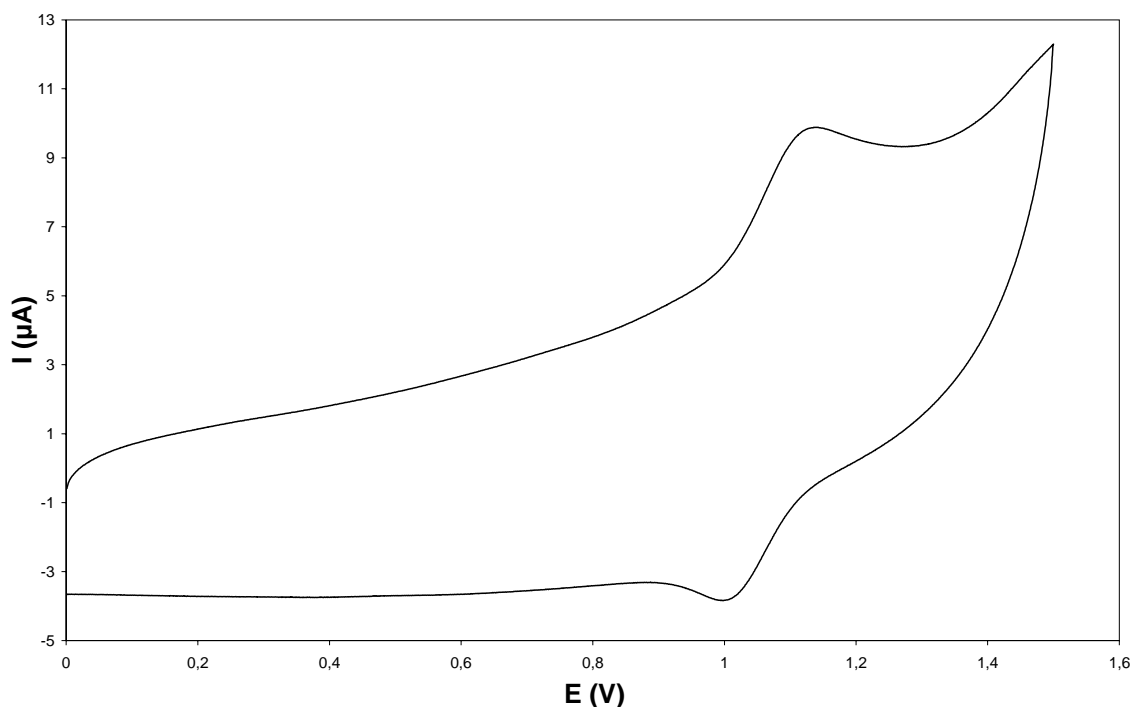


Figura III-6. Voltametria cíclica del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** realitzada en CH_2Cl_2 /TBAH 0.1 M.

³³ (a) Batista, A. A.; Polato, E. A.; Queiroz, S. L.; Nascimento, O.; James, B. R.; Rettig, S. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 230,111-117. (b) Doveloglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4120-4127.

III.3.3 Propietats Catalítiques

S'han estudiat les propietats catalítiques del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** en relació a la seva capacitat per dur a terme reaccions enantioselectives d'hidrogenació de dobles enllaços proquirals olefínics i carbonílics, en algunes molècules d'interès tecnològic. En la Figura III-7 es mostren els diferents substrats utilitzats, així com els productes resultants de la hidrogenació.

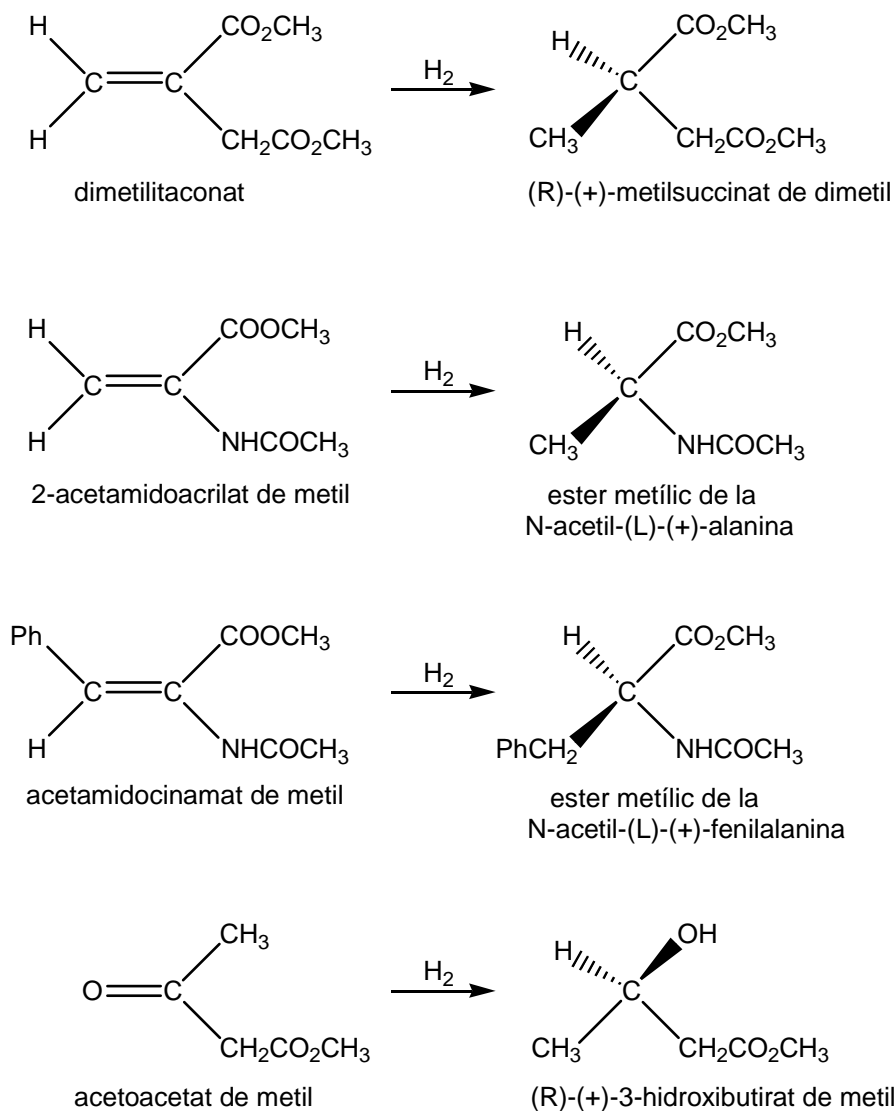

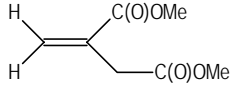
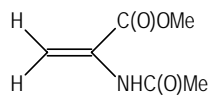
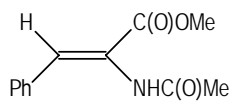
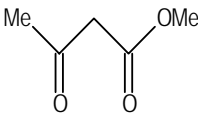


Figura III-7. Substrats i productes de la hidrogenació.

Les hidrogenacions es van portar a terme en les següents condicions: pressions d'hidrogen de 6.8 bar, T = 70°C i [cat]/[subs] = 1/547) i els resultats obtinguts es mostren en les taules III-4 i III-5.

En aquestes taules també s'hi troben els valors de TOF (obtinguts a partir de les velocitats inicials de reacció), els temps de reacció i conversions, així com els temps mitjos de reacció (correspon al temps necessari, en hores, per convertir el 50% dels substrat).

Taula III-4. Activitat catalítica del complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* envers la hidrogenació del 1-hexè, d'algunes olefines proquirals i de l'acetoacetat de metil.^a

Substrat	Vel. reac ($\mu\text{mol/s}$)	TOF _{màx} (h^{-1})	$t_{1/2}$ de Reac. ^b (h)	t Reac. ^c (h)	Conv. (%)	ee
1-Hexè						
	0.254	28.6	10.0	37.0	> 99.9	–
Dimetilitaonat						
	0.250	28.2	11.0	38.0	> 99.9	> 99
2-acetamidoacrilat de metil						
	0.821	105.8	2.5	10.0	> 99.9	> 99
Acetamidocinamat de metil						
	0.036	4.1	105.0	313.0	> 99.9	> 99
acetoacetat de metil						
	0.016	1.8	146.0	300.0	71.1	> 99

^a 34 mg (29.2 μmol)s de *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2*·5H₂O i 16.0 mmols de substrat ([subs]/[cat] = 547) dissolts en 20 mL de metanol. Pressió d'hidrogen 6.8 bar i T = 70 °C.

^b $t_{1/2}$ Reac. Temps mig de reacció, es defineix com la quantitat de temps (en hores) necessari per la consumició del 50% del substrat.

^c t Reac. Temps de reacció, es defineix com la quantitat de temps (en hores) necessari per la consumició total del substrat.

El poder rotatori dels productes sempre coincideix amb el de les mostres pures, i en el GC no es van obtenir traces dels enantiòmers complementaris; aquest fet és indicatiu de que, en tots els casos, s'obté més d'un 99% d'excés enantiomèric.

La taula III-4 mostra l'excel·lent comportament del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** en relació a la seva capacitat per hidrogenar asimètrica i eficaçment dobles enllaços en alguns i deshidroaminoàcids com els que es mostren en la Figura III-7.

En el cas dels compostos β -dicarbonílics, com ara l'acetoacetat de metil, el complex **2** presenta una activitat moderada però manté l'estereoselectivitat. Per últim, en aquestes condicions, també s'ha provat la hidrogenació catalítica del substrat acetofenona, que no té lloc.

D'acord amb els resultats obtinguts es pot dir també, que el complex **2** hidrogena fàcilment dobles enllaços no obstant això, no aconsegueix hidrogenar el grup carbonil de l'acetofenona i en el cas del acetoacetat de metil la hidrogenació només té lloc en un 50%. Aquests resultats podrien ser deguts a que la pressió de treball (6.8 bar) no és prou alta per hidrogenar carbonils i/o que a la temperatura de reacció (70°C) es poden obtenir tant els acetals i hemiacetals, com a productes de deshidratació de l'alcohol.

Des del punt de vista mecanístic, és interessant observar l'acusat descens de la velocitat inicial de reacció causat per l'increment de l'efecte estèric del substrat. Aquest comportament queda exemplificat en comparar les velocitats de reacció pels substrats 2-acetamidoacrilat de metil (821 $\mu\text{mols/s}$) vs acetamidocinnamat de metil (36 $\mu\text{mols/s}$) (Taula III-4).

Per determinar el TON (overall turnover number) del catalitzador es van portar a terme varies reaccions successives a diferents temperatures i de forma contínua, és a dir, que es van anar introduint quantitats successives de dimetilitaconat en el vas del reactor (0.016 mols en 5 mL de metanol). Així doncs, al llarg del procés es van anar acumulant en el vas del reactor quantitats successives del substrat hidrogenat. Aquestes reaccions d'hidrogenació successives es van anar realitzant fins la desactivació del catalitzador (Taula III-5). Per tant, la quantitat de catalitzador *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** utilitzada en cada addició és sempre la mateixa que per l'experiment inicial (0.034 g) i així, al final de les catorze reaccions successives, en el vas del reactor hi ha 35.8 g de (R)-metilsuccinat de dimetil, juntament amb el catalitzador, en 90 mL d'una solució de metanol.

En la taula III-5 es mostren els resultats obtinguts en aquesta sèrie de reaccions, i com es pot observar, el catalitzador es va desactivant lentament donant velocitats de reaccions cada vegada més lentes. Tot i així, sempre es genera el (R)-metilsuccinat de dimetil enantiomèricament pur i amb total conversió.

Després de gairebé dos mesos de treball continu el valor final de TON o sigui, els mols de producte obtinguts per mol de catalitzador, va arribar a un valor de 6348, mantenint la enantioselectivitat intacta.

Aquest mateix experiment es va repetir utilitzant CH₂Cl₂ com a dissolvent. Els resultats obtinguts, mostrats a la Taula III-6, són lleugerament inferiors als obtinguts en metanol. A igual temperatura, els valors de TOF són, aproximadament, un 25% inferiors quan s'utilitza diclorometà com a dissolvent. I si es comparen els valors de TON obtinguts, pel cas del diclorometà també s'obté una lleugera disminució del número de cicles catalítics, 4424, en comparació als 6382 aconseguits en metanol.

Taula III-5. Hidrogenacions asimètriques homogènies successives de dimetilitaconat a (R)-metilsuccinat de dimetil en MeOH utilitzant el complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2*.^a

Exp	T (°C)	v inicial de reacció (μmol/s)	TOF _{max} (h ⁻¹)	t _{1/2} de Reac. ^c (h)	temps Reac. ^c (h)
1	70.0	0.252	28.4	9.0	29.0
2	70.0	0.263	29.6	10.0	31.0
3	65.0	0.156	17.6	15.0	45.0
4	60.0	0.132	14.8	19.0	52.0
5	55.0	0.065	7.3	35.0	122.0
6	50.0	0.031	3.5	73.0	144.0
7	70.0	0.160	16.5	16.0	48.0
8	70.0	0.146	18.5	20.0	48.0
9	70.0	0.123	13.8	27.0	55.0
10	70.0	0.099	11.1	39.0	64.0
11	70.0	0.066	7.4	42.0	71.0
12	70.0	0.046	4.7	61.0	98.0
13	70.0	0.024	2.5	90.0	144.0
14	70.0	0.031	3.2	82.0	168.0 ^b

^a Mateixes condicions de reacció que en la Taula III-4. En tots els casos s'obtenen conversions del 99.9% i ee > 99.

^b TON = 6384 cicles catalítics durant 1119 h (46.6 dies) de contínues reaccions catalítiques.

^c Veure el text i Taula III-4 per les definicions.

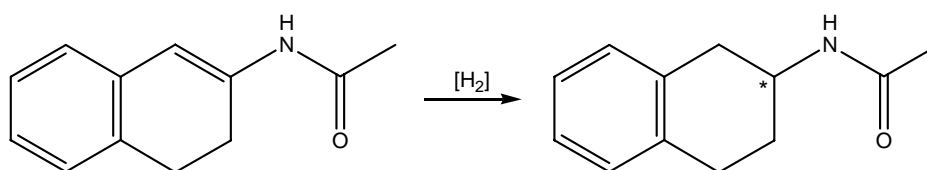
Taula III-6. Hidrogenacions asimètriques homogènies successives de dimetilitaconat a (R)-metilsuccinat de dimetil en CH₂Cl₂ utilitzant el complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2**.^a

Exp	T (°C)	v inicial de reacció ($\mu\text{mol/s}$)	TOF _{max} (h ⁻¹)	t _{1/2} de Reac. ^c (h)	temps Reac. ^c (h)
1	80.0	0.326	54.0	9.0	28.0
2	75.0	0.227	37.6	16.0	35.0
3	70.0	0.129	21.4	20.0	46.0
4	65.0	0.080	13.3	32.0	72.0
5	60.0	0.050	8.3	72.0	168.0
6	80.0	0.043	7.1	78.0	168.0 ^b

^a Conversió 100% (ee > 99%), determinat per GC utilitzant una columna capil·lar quiral Supelco Betadex 120. Condicions de reacció: 0.0233 g del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** ([subs]/[cat] = 0.016/0.0000217 = 737), en CH₂Cl₂ (50mL), P_{H₂} = 6.8 bar i diferents temperatures de reacció.

^b Conversió 89%. Després de 517 h de treball continu, (1 mes aproximadament) s'obté un valor de TON = 4424 cicles catalítics.

Donat els bons resultats obtinguts en les reaccions d'hidrogenació catalítica dels diferents substrats proquirals, alguns d'ells molt voluminosos es va procedir a avaluar la capacitat catalítica del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** envers la hidrogenació asimètrica de l'enamida cíclica N-(3,4-dihidro-2-naftalenil)-acetamida, que conté un doble enllaç C=C endocíclic trisubstituit.³⁴ (Gràfic III-2) Com ja s'ha comentat en la introducció del capítol, aquest tipus de substrat suposa un repte pel fet que, catalitzadors coneguts pels seus bons resultats en la hidrogenació enantioselectiva d'una àmplia varietat de substrats, no hidrogenen enamides endocícliques.^{23,24}



Gràfic III-2.

Per poder estudiar la influència que tenen alguns paràmetres de reacció en el comportament del sistema catalític, les reaccions d'hidrogenació es van portar a terme amb diferents tipus de solvent. En la Taula III-7 es mostren els resultats obtinguts.

³⁴ Sala, X.; Serrano, I.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; W.N.M. van Leeuwen, P. *Catalysis Communications*, **2008**, 9, 117-119.

Taula III-7. Hidrogenació enantioselectiva de N-(3,4-dihidro-2-naftalenil)-acetamida amb el complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-2.

Entrada	Solvent	Temp. (°C)	P _{H₂} (bar)	Temps (h)	Convers. (%)	Ee (%)
1	MeOH	75	8	13	<1	63 (+)
2	MeOH	75	56	13	1	80 (+)
3	MeOH	100	62	13	30	nm. ^a
4	MeOH	120	56	13	60	71 (+)
5	iPrOH	75	56	13	1	77 (+)
6	iPrOH	100	62	13	82	74 (+)
7	iPrOH	120	56	13	>99	70 (+)
8	iPrOH	120	30	13	86	72 (+)
9	THF	75	56	60	<1	75 (+)
10	Toluè	75	56	60	23	70 (+)
11	Toluè	100	62	13	97	72 (+)
12	Toluè	120	30	13	94	70 (+)

^a No mesurat

En primer lloc, es va provar la hidrogenació en solvents pròtics. Les condicions provades van ser similars a les ja utilitzades anteriorment, T = 75°C, P_{H₂} = 8 bar i MeOH com a dissolvent, però es van obtenir valors de conversió gairebé nuls, i excessos enantiòmics moderats (63%) (entrada 1). Com es pot veure en la taula III-7, quan s'utilitzaven pressions altes s'obtenien millors selectivitats, fins al 80% (entrada 2), però amb conversions encara molt baixes. Un augment de la temperatura (entrada 4), mantenint valors de pressions elevats, va permetre hidrogenar l'enamida amb conversions del 60%, i bons ee (71%). La necessitat d'utilitzar aquestes condicions de reacció relativament dures és principalment degut al gran impediment que presenta l'enllaç C=C d'aquest substrat en particular.

Seguidament, es va reemplaçar el metanol per isopropanol (entrades 5 a 8), la qual cosa va portar petits canvis en l'enantioselectivitat però va tenir una gran influència en les conversions (comparar entrades 3 i 6). A 120°C i P = 56 bar, s'aconsegueix una conversió quantitativa i ee del 70 % (entrada 7) enlloc del 60% (71% ee) aconseguit amb metanol (entrada 4) en idèntiques condicions, i mateix temps de reacció. Novament, si comparem les entrades 6 i 7 s'observa que un augment de la temperatura provoca una lleugera disminució de l'inducció asimètrica.

També es van estudiar els efectes d'utilitzar solvents apròtics coordinants i no coordinants, com ara THF i toluè, en la reacció d'hidrogenació. Aquestes proves, es van realitzar a temperatures i pressions diferents. Mentre que en THF (entrada 9) el comportament del catalitzador és comparable als obtinguts en MeOH i iPrOH (entrades 2 i 5, respectivament), en toluè (entrada 10) hi ha un gran augment en la conversió de la reacció no comparable amb cap dels solvents prèviament provats.

Aquest resultat apunta la importància que té la capacitat coordinant del solvent sobre el catalitzador *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2*, on només hi ha una posició de coordinació làbil, en comparació amb catalitzadors com ara $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2((\text{R})\text{-BINAP})]^{35}$ a on hi ha, com a mínim, quatre posicions de coordinació potencialment làbils que poden estar involucrades en el cicle catalític.

Per tant, d'aquest estudi es pot extreure que els solvents coordinants, que poden bloquejar parcialment els llocs lliures de coordinació del catalitzador metàl·lic, disminueixen les velocitats de reacció d'una forma més accentuada pel cas del complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2*.

Així doncs, resumint els resultats de la Taula III-7, s'ha vist que les conversions pateixen un fort increment en augmentar la temperatura però pràcticament no es veuen afectades per la pressió aplicada. En canvi, els excessos enantiomèrics es veuen negativament afectats en augmentar la temperatura però un augment de la pressió els afavoreix lleugerament.

Donat que el solvent a on el complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* treballava millor en condicions suaus era el toluè, es va optimitzar el sistema en relació a P i T, com s'indica en les entrades 11 i 12. Els millors resultats es van obtenir en condicions de pressió relativament suaus, 30 bar, i amb una T = 120°C (entrada 12) arribant a conversions del 94% i excessos enantiomèrics del 70%.

Aquests resultats fan del complex *cis-fac-Δ-(R)-(S)-2* un dels més efectius per aquest tipus concret d'hidrogenació i l'únic capaç d'arribar a excessos enantiomèrics de fins al 74% treballant sota pressions relativament baixes.³⁶⁻³⁸

³⁵ Takaya, H., Ohta, T.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Inoue, S.; Kasahara, I.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596-1597.

³⁶ Renaud, J.L.; Dupau, P.; Hay, A.-E.; Guingouain, M.; Dixneuf, P.H.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 245, 230-238.

³⁷ Dupau, P.; Le Gendre, P.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Synlett* **1999**, 11, 1832-1834.

³⁸ Devocelle, M.; Mortreux, A.; Agbossou, F.; Dormoy, J.-R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4551-4554.

III.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha sintetitzat el complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄), **2**, que conté el lligand quiral de tipus fosfina *BINAP* ((2,2'-bis-difenilfosfino)-1,1'-binaftil) i el lligand polipiridílic nitrogenat bidentat *bpea* (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina). Aquest complex **2** s'ha sintetitzat a partir del complex [Ru^{III}Cl₃(bpea)], **1**.

El complex *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** ha estat caracteritzat, tant en estat sòlid com en solució, mitjançant tècniques espectroscòpiques (RMN, IR, UV-Vis) i electroquímiques (VC). L'estructura cristal·lina de *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄), **2**, confirma la presència d'aquest únic isòmer, *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** en estat sòlid, que també es manté en solució, fet que s'ha demostrat mitjançant l'estudi de RMN del complex. La presència d'un únic isòmer és degut a la voluminositat dels lligands (S)-BINAP i *bpea*, que segons com es coordinen provoquen una major o menor repulsió estèrica entre ells.

L'activitat catalítica del complex **2** ha estat avaluada enfront a reaccions d'hidrogenació asimètrica de dobles enllaços olefínics i carbonílics de substrats proquirals.

S'ha provat l'activitat catalítica del complex *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** envers la hidrogenació asimètrica de dobles enllaços de substrats tals com, dimetilitaconat, 2-acetoamidoacrilat de metil i acetamidocinamat de metil. En tots els casos s'han obtingut conversions i excessos enantiomèrics superiors al 99%, en condicions de P_{H₂} = 6.8 bar i T = 70°C. Per substrats de tipus β-cetoèsters, com l'acetoacetat de metil, s'obtenen menors conversions (71.1%) però es mantenen els valors dels excessos enantiomèrics (>99%).

S'ha pogut determinar el TON del catalitzador **2** mitjançant hidrogenacions successives del dimetilitaconat arribant a un valor de 6348 cicles catalítics després de gairebé 2 mesos de treball continu, mantenint l'enantioselectivitat intacta. Els resultats obtinguts mostren que el complex *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** és un dels millors catalitzadors de Ruteni descrits fins ara per a la hidrogenació homogènia i enantioselectiva del dimetilitaconat en condicions suaus.

S'ha provat l'activitat catalítica del complex *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** envers la hidrogenació asimètrica de l'enamida trisubstituïda N-(3,4-dihidro-2-naftalenil)-acetamida, substrat que presenta un gran impediment estèric. S'han realitzat diferents experiments catalítics variant paràmetres de la reacció com són el dissolvent, la pressió i la temperatura. La optimització de tots aquests paràmetres ha permès al catalitzador *cis-fac-Δ*-(R)-(S)-**2** portar a terme la reducció asimètrica de l'enamida cíclica en toluè, amb pressions d'hidrogen relativament baixes, 30 bar, amb excel·lents conversions (94-97%) i ee's de moderats a bons (70-72%). Aquest és un dels complexos de Ru més efectius per aquesta hidrogenació descrit fins al moment i l'únic capaç d'arribar a excessos enantiomèrics de fins al 74% treballant sota pressions relativament baixes.

III.5 Secció Experimental

III.5.1 Instrumentació i mesures

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

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

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

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

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

III.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i Panreac i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior. L'alúmina utilitzada per fer les cromatografies en columna és de FLUKA, tipus 507C neutre, 100-125 mesh.

III.5.3. Preparacions

El lligand *bpea*,³⁹ s'ha preparat d'acord amb el procediment descrit a la literatura.

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

III.5.3.1 [Ru^{III}Cl₃(*bpea*)]·2H₂O, 1·2H₂O

A una solució de RuCl₃·2.38H₂O (0.6 g, 2.4 mmols) en MeOH sec (20 ml) s'hi afegeix el lligand *bpea* (0.56 g, 2.4 mmols). La mescla resultant es posa a reflux durant 1 hora. Es deixa refredar la solució i s'observa la presència d'un precipitat sòlid marró. Es filtra la solució i el sòlid es renta amb MeOH i èter i es deixa assecar.

1: Rendiment: 0.68 g (60 %). **Anal. Exp. (calc)** per C₁₄H₁₇Cl₃N₃Ru·2H₂O (%): C, 35.77 (35.71); H, 4.01 (4.30); N, 8.62 (8.92). **IR:** ν = 3389 (O-H), 3051 (C-H), 2925 (C-H), 1608 (C=N), 1481, 1434, 1085, 999, 814, 743, 696 cm⁻¹.

III.5.3.2 *cis-fac*- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(*bpea*)}{(S)-(BINAP)}](BF₄)·5H₂O, *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-2·5H₂O

Sobre una suspensió de [Ru^{III}Cl₃*bpea*]-2H₂O, **1**, (0.16 g, 0.34 mmols) en EtOH/H₂O (3:1) (60 ml) s'hi addicionen LiCl (0.04 g, 1.04 mmols) i la mescla marronosa es deixa en agitació durant 10 minuts sota atmosfera de N₂. A continuació se li afegeix NEt₃ (72 μ l, 0.52 mmols) i la mescla de reacció es deixa en agitació durant 30 minuts addicionals. Un cop afegida la trietilamina la solució passa a color verd. Passat aquest temps s'hi afegeix la (S)-BINAP (0.22 g, 0.35 mmols) i es posa la reacció a reflux durant 5 hores, i es controla mitjançant voltametria cíclica. Un cop la reacció està a T.A. es filtra i al filtrat se li afegeixen unes gotes d'una solució saturada de NaBF₄ en H₂O. El volum del filtrat es redueix en un rotavapor fins observar-se l'aparició d'un precipitat. A continuació es deixa el filtrat a la nevera fins el següent dia. El sòlid verd resultant es filtra i es renta amb una petita quantitat d'aigua freda i èter i es deixa assecar a l'aire. Per purificar el producte es fa una cromatografia en columna amb alúmina neutra. Com a eluent s'utilitza una barreja de CH₂Cl₂/CH₃CN (8:1). La fracció que conté el producte final s'evapora a pressió reduïda i el producte s'asseca a la bomba de buit.

2: Rendiment: 110 mg (29 %). **Anal. Exp. (calc)** per C₅₈H₄₉BClF₄N₃P₂Ru·5H₂O: C, 59.75 (59.88); H, 5.09 (5.11); N, 3.90 (3.61). **IR:** ν = 3370 (O-H), 3052 (C-Har), 1434 (C=N), 1086, 696 cm⁻¹. **¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500.13 MHz, 190 K):** δ , 9.13 (t, 1, H₁₆), 9.0 (d, 1, H₁₁), 8.65 (t, 1, H₄₈),

³⁹ S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398-6406.

8.30 (t, 1, H₂₈), 7.82 (d, 1, H₂₉), 7.75 (t, 1, H₄₅), 7.71 (d, 1, H₃₁), 7.61 (d, 1, H₄₄), 7.53 (d, 1, H₄₂), 7.47 (t, 1, H₁₈), 7.41 (m, 1, H₅₅), 7.40 (d, 1, H₁₃), 7.39 (d, 1, H₁₉), 7.33 (m, 1, H₂₀), 7.32 (m, 1, H₁₇), 7.29 (m, 1, H₇), 7.23 (m, 2, H₂₂, H₄₁), 7.18 (m, 2, H₈, H₅₄), 7.15 (d, 1, H₃₂), 7.14 (m, 1, H₂₆), 7.05 (t, 1, H₅₂), 6.97 (t, 1, H₅₁), 6.89 (t, 1, H₅₇), 6.85 (t, 1, H₁₂), 6.83 (d, 2, H₅₀, H₅₆), 6.76 (d, 1, H₅₈), 6.70 (d, 1, H₄₀), 6.68 (d, 1, H₁₄), 6.61 (d, 1, H₅), 6.47 (t, 1, H₄₉), 6.41 (t, 1, H₃₃), 6.11 (t, 1, H₆), 5.70 (d, 1, H₃₉), 5.47 (d, 1, H₃₄), 5.09 (d, 1, H_{3a}), 4.21 (d, 1, H_{3b}), 4.11 (dd, 1, H_{1a}), 3.74 (d, 1, H_{9b}), 3.29 (d, 1, H_{1b}), 1.99 (s, 1, H_{9a}), 0.97 (t, 3, H₂). **¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 500.13 MHz, 190 K):** δ, 157.1 (C11), 152.8 (C5), 139.8 (C16), 137.8 (C48), 137.2 (C17), 136.9 (C52), 136.5 (C13), 135.9 (C58), 134.9 (C22), 134.3 (C20), 133.2 (C8), 130.6 (C18), 130.0 (C12), 129.9 (C19), 129.7 (C55), 128.8 (C7), 128.6 (C28), 128.4 (C44), 127.6 (C42), 127.2 (C39, C41, C57), 127.1 (C51), 126.9 (C31), 126.6 (C49), 126.3 (C34), 126.2 (C32), 125.7 (C40), 125.6 (C45), 125.3 (C33), 125.0 (C29), 124 (C50, C56), 122.8 (C14), 122.4 (C54), 122.2 (C6), 66.9 (C3), 64.7 (C9), 59.5 (C1), 7.9 (C2). **³¹P-RMN (CD₂Cl₂, 202.45 MHz, 200K):** δ, 27.8 (d, J_{P1-P2} = 50.6 Hz, P₂), 42.8 (d, P₁). **ROEs:** H1a amb 1b, 2, 9a, 3a, 8, 48; H1b amb 1a, 2, 9a, 3a, 14, 8; H2 amb 1b, 9b, 1a, 3b, 3a; H3a amb 1b, 1a, 3b, 8; H3b amb 2, 9b, 3a, 8; H5 amb 11; H9a amb 1b, 9b, 1a; H9b amb 2, 9a, 1b, 3b, 14; H11 amb 5, 58, 12, 54, 8; H16 amb 49, 7; H28 amb 20, 29; H34 amb 39, 33, 51, 52; H39 amb 33, 34, 40, 26, 41; H48 amb 1a, 49; H51 amb 34; H52 amb 34; H58 amb 45. **E_{1/2} (CH₂Cl₂ + 0.1 M TBAH):** 1.10 V vs. SSCE. **UV-Vis (CH₃CN, 2 x 10⁻⁴ M):** λ_{màx}, nm (ε, M⁻¹cm⁻¹) 221 (56660), 337 sh (5550), 365 (4150).

Per a l'assignació de RMN s'ha fet servir la mateixa numeració atòmica que la utilitzada en l'estructura de Raigs X. (Veure Figura III-1)

III.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica

Les mesures de l'activitat d'hidrogenació catalítica es van realitzar en un hidrogenador convencional de baixa pressió (Parr Instr. Co., Mod.3911) en condicions de pressió i temperatura controlades. Els experiments d'hidrogenació es van portar a terme en metanol com a dissolvent, amb 20 mL d'una solució 0.80 M de substrat i 0.034 g de cis-fac-Δ-(R)-(S)-2·5H₂O per obtenir una relació [subs]/[cat] = 0.016/0.000029 = 547. En tots els casos la pressió d'hidrogen inicial va ser de 6.8 bar i les temperatures dins d'un rang de 50 a 70°C. Tant el metanol (99%, Sharlau) com l'hidrogen (99.999% SEO) es van utilitzar sense posterior purificació. L'acetoacetat de metil i l'1-hexè van ser subministrats per Merck, i utilitzats prèvia destil·lació a baixa temperatura i pressió reduïda. Els substrats dimetilataconat i 2-acetoamidoacrilat de metil es van obtenir d'Aldrich i utilitzats sense posterior purificació. El substrat acetamidocinamat de metil es va sintetitzar per esterificació del corresponent àcid 2-acetamidocinàmic (Aldrich) mitjançant reflux amb un complex trifluorur de bor-metanol

(Merck).^{40a} L'anàlisi dels productes de la hidrogenació es va realitzar en un cromatògraf de gasos Konig-3000 equipat amb una columna quiral β -ciclodex Supelco (Beta Dex 120).

Les velocitats de reacció i les freqüències de repetició ($TOF_{m\grave{a}x}$) es van calcular a partir de les velocitats de reacció inicials. Les configuracions absolutes i els excessos enantiomèrics van ser obtinguts a partir del poder rotatori de les mostres, mesurat amb un polarímetre P20 (Bellingham & Stanley LTD) i confirmats mitjançant les configuracions absolutes de mostres autèntiques. En aquest sentit, el (R)-(+)-metilsuccinat de metil, $[\alpha]_D^{20} = + 11.0^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$) i el (R)-3-hidroxi-butirat de metil, $[\alpha]_D^{20} = - 50.0^\circ$ ($c = 1.3$, $CHCl_3$), van ser obtinguts d'Aldrich. L'èster metílic de la N-acetil-(L)-(+)-fenil-alanina es va sintetitzar per esterificació del corresponent N-acetil-(L)-fenil-alanina (Aldrich), mitjançant reflux amb un complex trifluorur de bor-metanol. (Merck),^{40a} $[\alpha]_D^{20} = + 18.3^\circ$ ($c = 8$, CH_2Cl_2). Per obtenir els èsters metílics de la N-acetil-(L)-alanina també va ser necessari sintetitzar la N-acetil-(L)-alanina via acetilació de l'alanina (Aldrich) amb anhídrid acètic i posterior esterificació,^{40a} $[\alpha]_D^{20} = + 14.8^\circ$ ($c = 4$, CH_2Cl_2).

Els experiments d'hidrogenació de l'enamida cíclica N-(3,4-dihidro-2-naftalenil)-acetamida, es van realitzar seguint el següent procediment: es van barrejar 1.7 mg (1.58 μ mol) de *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2** i 0.398 mmol de substrat ($[\text{subs}]/[\text{cat}] = 251$) en MeOH, iPrOH, THF o Toluè, la solució es va agitar sota pressió d'hidrogen, a la temperatura desitjada, a l'interior d'un autoclau. Les conversions i els excessos enantiomèrics es van determinar mitjançant cromatografia de gasos quiral (Chiralsil-DEXCB). Les configuracions òptiques dels productes reduïts estan referenciades a les dades bibliogràfiques.⁴¹

III.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X

En solució de CH_2Cl_2 i per difusió en èter es van obtenir uns cristalls adients per la difracció del complex *cis-fac*- Δ -(R)-(S)-**2**. La determinació de l'estructura cristal·lina es va portar a terme mitjançant un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD-1000, un ànode rotatiu MACScience Co amb monocromador de grafit (MoK α) i un dispositiu de baixa temperatura Siemens LT2 ($T = -120^\circ C$). Software: recollida de dades mitjançant el programa SMART V. 5.060 (Bruker AXS 1999), reducció de dades mitjançant el programa Saint+ versió 6.02 (Bruker AXS 1999), correcció de dades utilitzant el programa SADABS (Bruker AXS 1999). La solució i refinament de l'estructura cristal·lina s'ha aconseguit mitjançant els programes SHELXT versions 5.10 i 6.10 (Sheldrick, Universität Göttingen, Germany, 1998 i 2000, respectivament). Tots els àtoms, a excepció dels d'hidrogen, han estat refinats incloent paràmetres de desplaçament anisotròpic. Les molècules d'aigua estan, en gran part, desordenades cristal·logràficament i localitzades en 10 posicions.

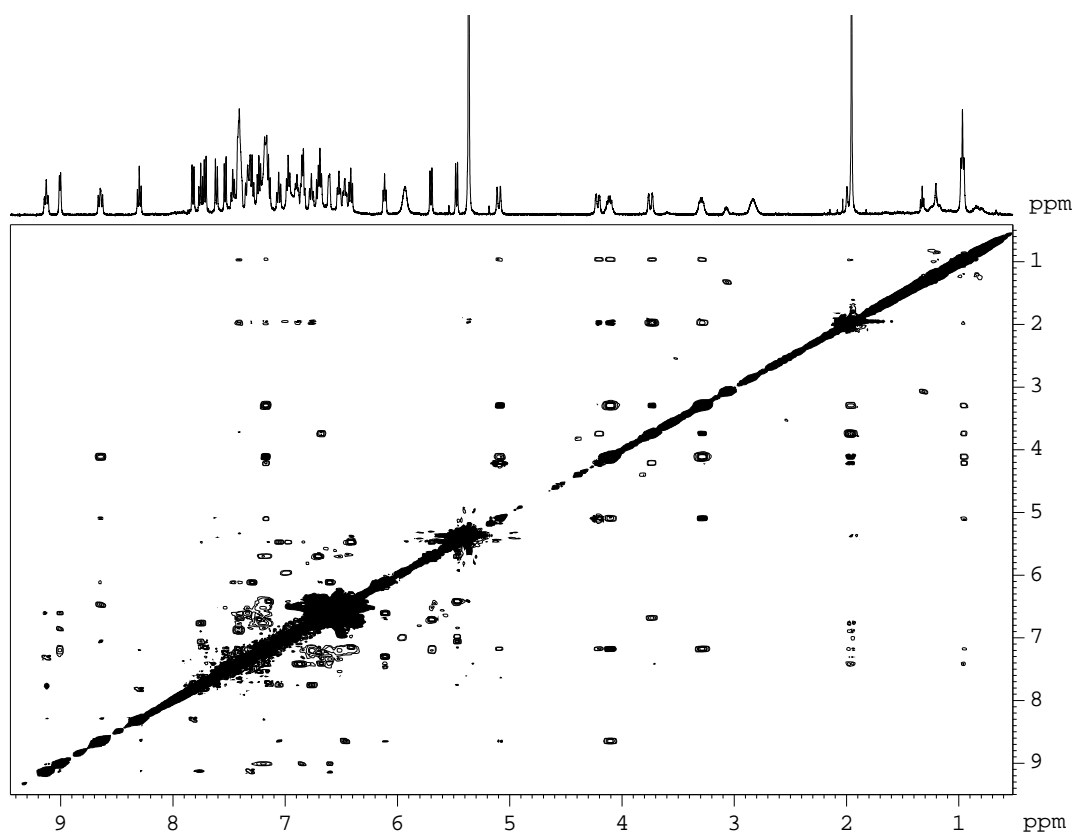
⁴⁰ (a) Vogel, A. I. *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited: London, 1989; p. 1079. (b) Vogel, A. I. *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited: London, 1989; p. 1273.

⁴¹ Renaud, J.L.; Dupau, P.; Hay, A.E.; Guingouain, M.; Dixneuf, P.H.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 245, 230-238.

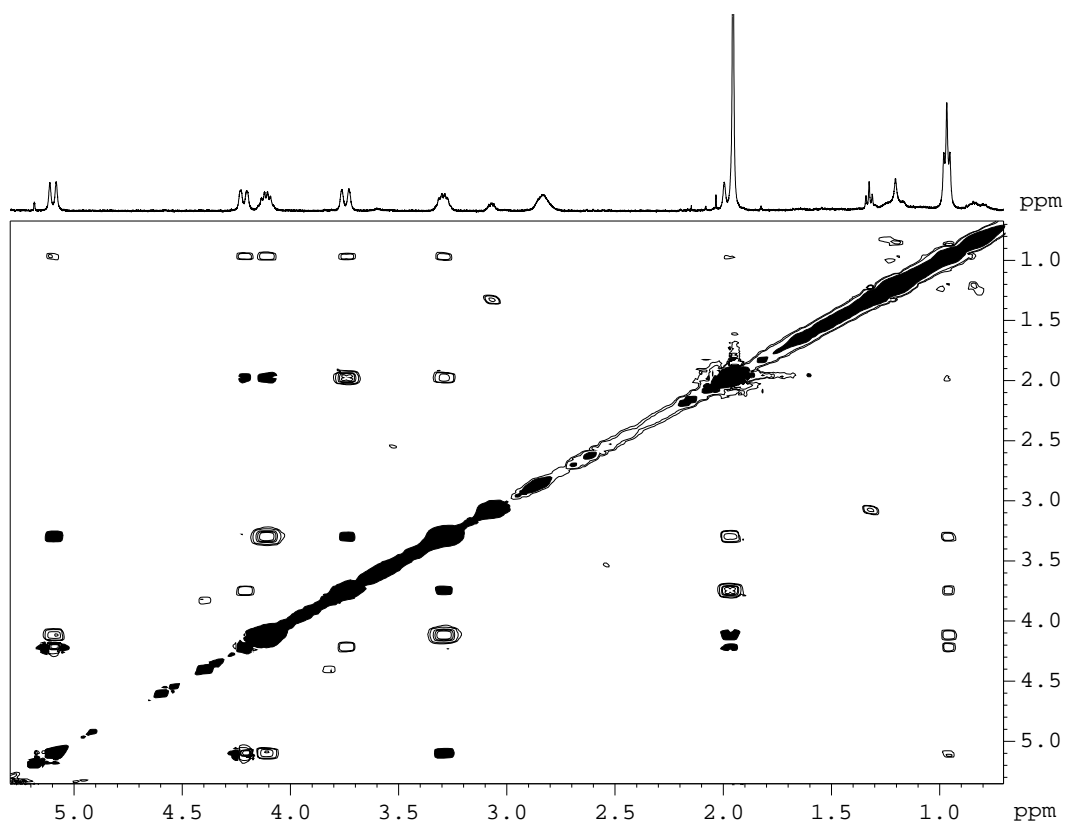
III.6 Material Suplementari

Figura III-S1. Espectre 2D ^1H - ^1H ROESY (500.13 MHz) (A) i ampliacions del complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(*S*)-2 realitzat en CD_2Cl_2 a 190 K (B, C i D).

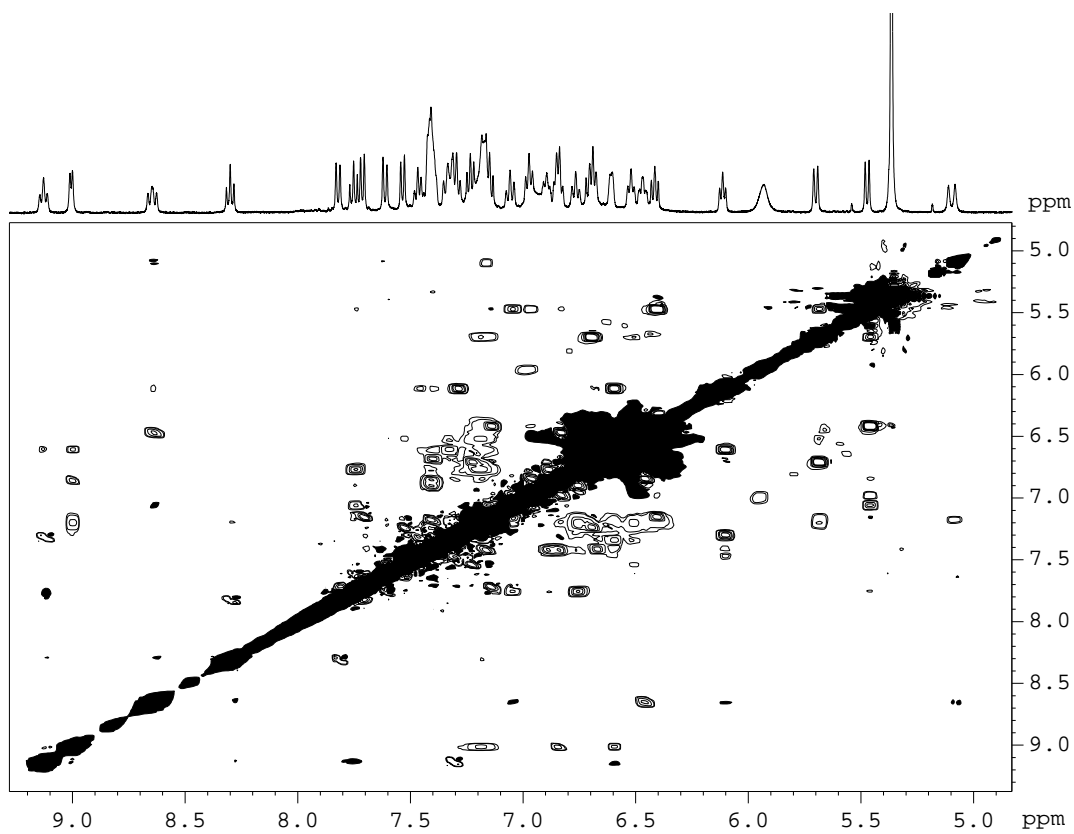
(A)



III-S1 (B)



III-S1(C)



III-S1(D)

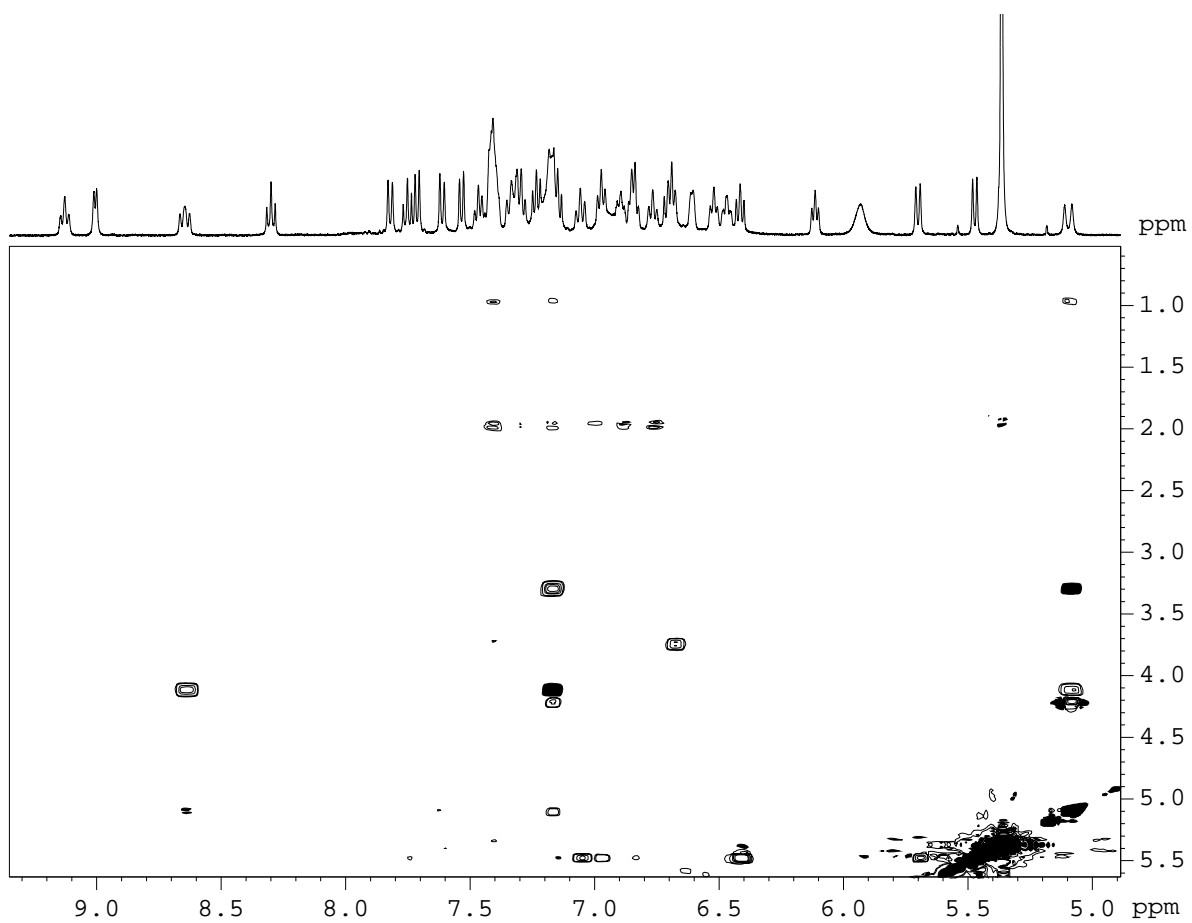


Figura III-S2. Espectre 1D-RMN (500.13 MHz) ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN i ^1H -RMN). Amplificacions d'algunes regions seleccionades, a 190 K en CD_2Cl_2 pel complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(S)-**2**.

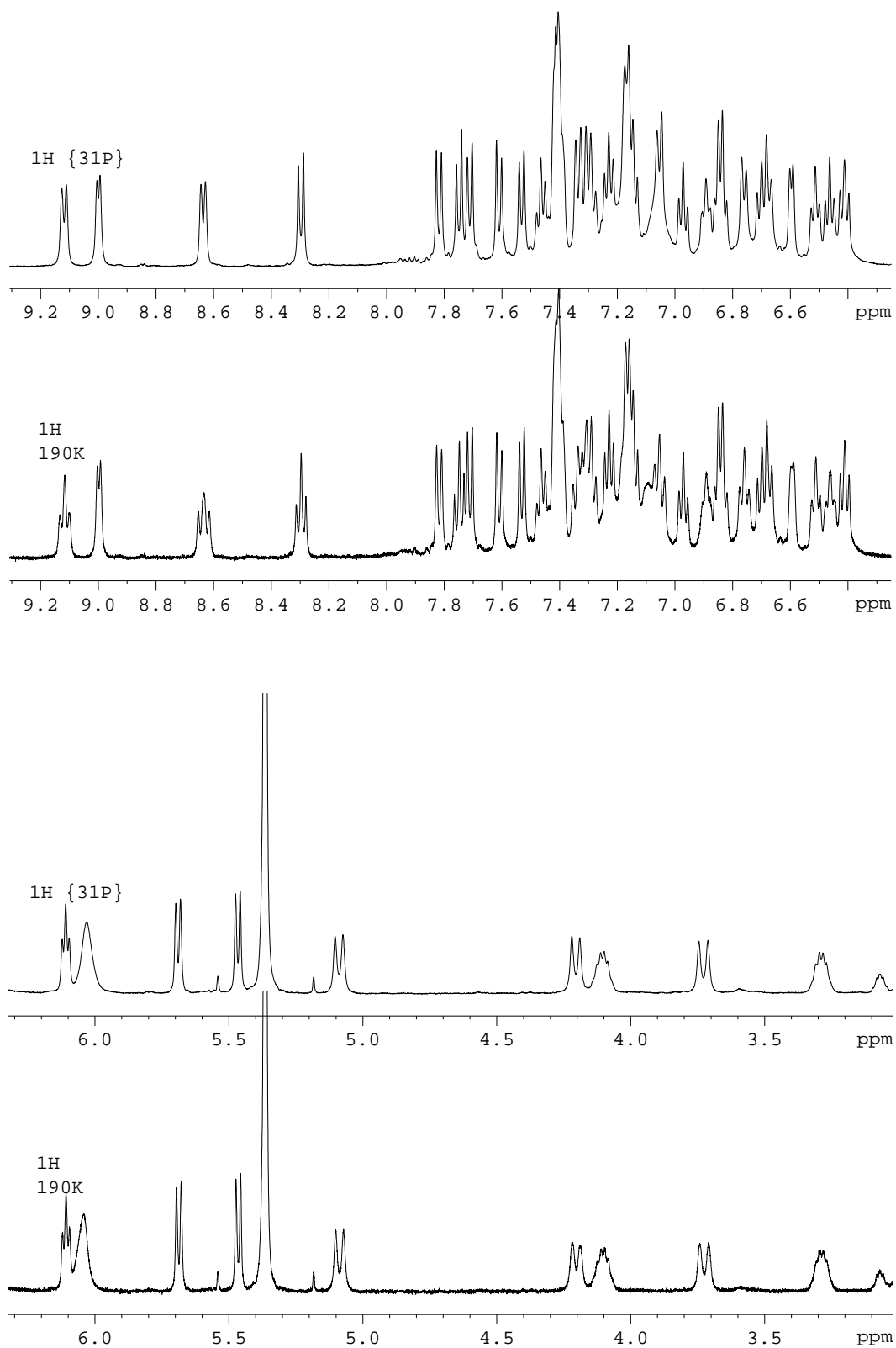


Figura III-S3. Espectre 2D ^1H - ^1H COSY (500.13 MHz) del complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(*S*)-**2** enregistrat a 190 K en CD_2Cl_2 .

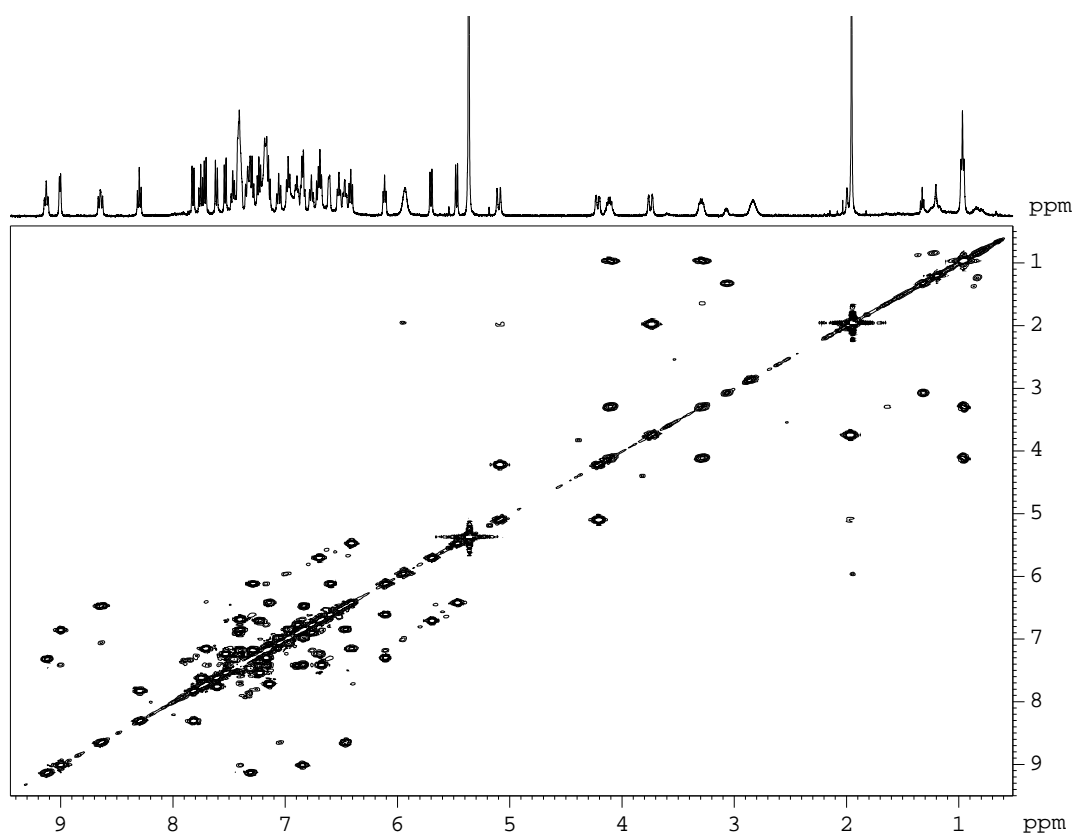


Figura III-S4. Espectre 2D ^1H - ^{31}P HMBC (500.13 MHz) del complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(*S*)-**2** enregistrat a 190 K en CD_2Cl_2 .

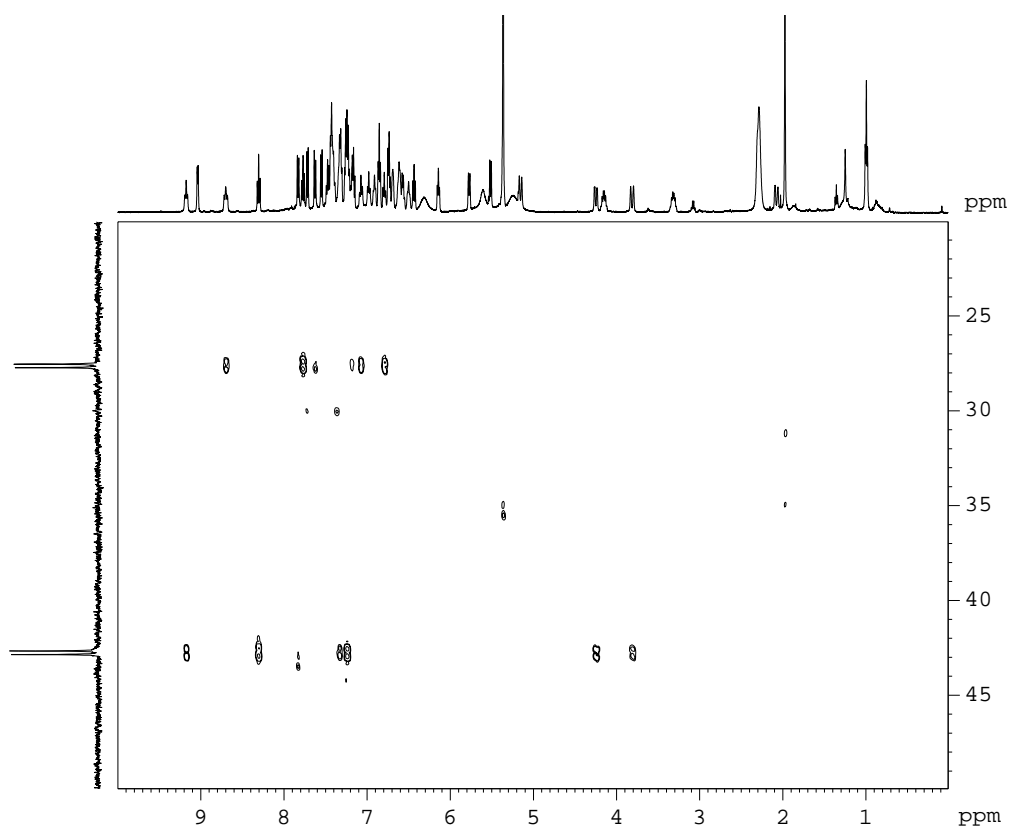
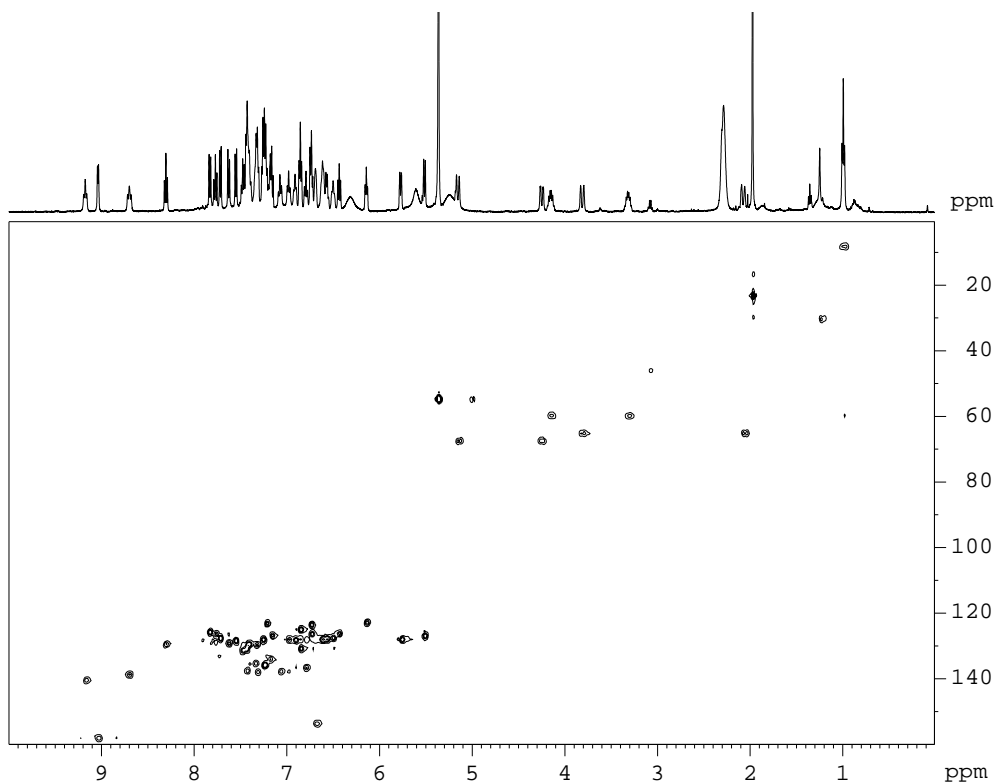
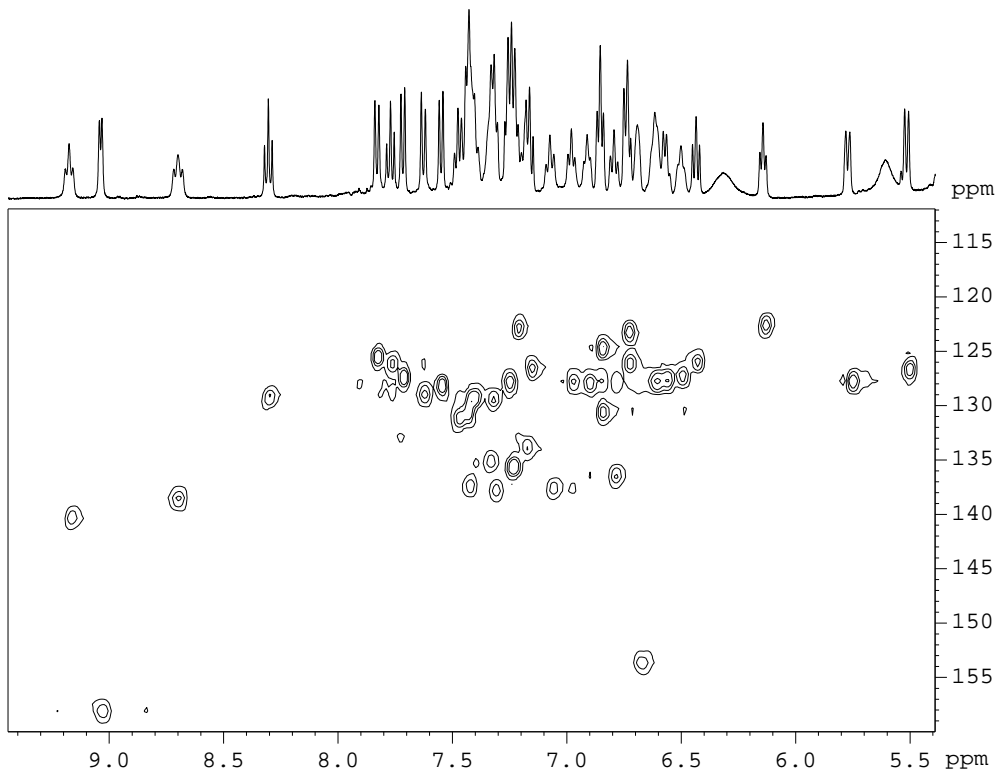


Figura III-S5. Espectre 2D ^1H - ^{13}C HSQC (500.13 MHz) del complex *cis-fac*- Δ -(*R*)-(*S*)-**2** enregistrat a 190 K en CD_2Cl_2 (A). Ampliacions de vàries regions de l'espectre 2D ^1H - ^{13}C HSQC (B i C)

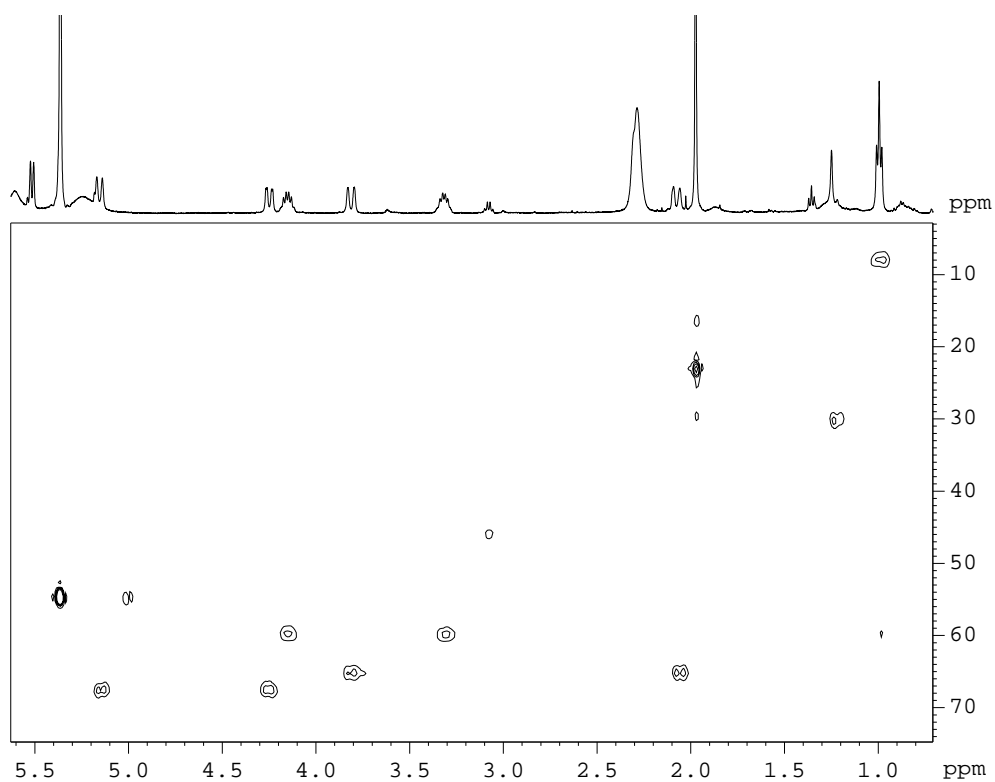
(A)



(B)

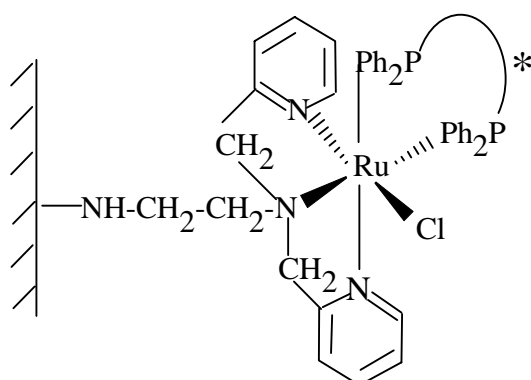


III-S5 (C)



Capítol IV

Síntesi i caracterització del complex *cis-fac*- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) ancorat covalentment als suports AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita. Aplicació en catàlisi quiral heterogènia.



En aquest capítol es descriu la immobilització covalent del complex homogeni *cis-fac*- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) sobre suports sòlids de AlPO₄ amorf i AlPO₄-sepiolita funcionalitzats i la seva corresponent caracterització. S'ha provat l'activitat catalítica del complex heterogeneïtzat en la hidrogenació successiva, en fase líquida, de diferents substrats proquirals obtenint-se excel·lents enantioselectivitats. Al finalitzar les reaccions d'hidrogenacions el catalitzador immobilitzat ha estat fàcilment recuperat.

Taula de continguts

IV.1 Introducció	77
IV.2 Objectius	81
IV.3 Resultats i Discussió	82
IV.3.1 Síntesi.....	82
IV.3.2 Caracterització del suport sòlid abans i després de la immobilització del complex.....	84
IV.3.2.1 Espectroscòpia IR amb Transformada de Fourier (FTIR).....	84
IV.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis de Reflectància Difusa (UV-Vis-DR).....	85
IV.3.2.3 Espectroscòpia d'Emissió Atòmica (ICP-AES).....	86
IV.3.3 Propietats Catalítiques.....	87
IV.4 Conclusions	97
IV.5 Secció Experimental	98
IV.5.1 Instrumentació i mesures.....	98
IV.5.2 Materials.....	98
IV.5.3 Preparacions.....	99
IV.5.3.1 Síntesi dels suports.....	99
IV.5.3.2 Immobilització covalent del complex homogeni <i>cis-fac-Δ</i> -[Ru ^{II} Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF ₄) sobre els suports AlPO ₄ i AlPO ₄ -sepiolita.....	100
IV.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica.....	101
IV.6 Material Suplementari	103

Capítol IV. Síntesi i caracterització del complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) ancorat covalentment als suports AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita. Aplicació en catàlisi quiral heterogènia.

IV.1 Introducció

El desenvolupament dels complexos de coordinació per la catàlisi homogènia en les reaccions d'hidrogenació enantioselectiva ha estat un camp de recerca molt productiu en les últimes dècades, i ha culminat amb la concessió del Premi Nobel, l'any 2001, a W. S. Knowles i R. Noyori per les seves investigacions en la hidrogenació selectiva i a K. Sharpless per la seva aportació en catàlisi d'oxidació enantioselectiva.¹ Així doncs, hi ha un gran nombre de sistemes catalítics disponibles per la producció de productes químics de gran puresa², però, en l'actualitat, només un número reduït d'aquests complexos de metalls de transició estan disponibles per a la seva aplicació a escala industrial.³ Això és degut, principalment, a les dificultats que es troben en el moment de la separació i reciclatge del catalitzador homogeni. Per tant, el desenvolupament de nous sistemes catalítics que puguin ser completament separats dels productes de la reacció és, encara, un repte a superar,⁴ i per això la immobilització de diferents catalitzadors homogenis a suports polimèrics orgànics o inorgànics està essent intensament investigada.⁵

Des de que la primera síntesi en fase sòlida va ser desenvolupada pel Premi Nobel R.B. Merrifield⁶ (1984), gran part de la recerca en aquesta àrea ha anat enfocada als catalitzadors

¹ (a) Knowles, W.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998-2007. (b) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008-2022. (c) Sharpless, K.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024-2032.

² (a) Blaser, H.U.; Pugin, B.; Spindler, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 231, 1-20. (b) Blaser, H.U.; Malan, C.; Pugin, B.; Spindler, F.; Steiner, H.; Studer, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103-151. (c) McCarthy, M.; Guiry, P.J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 3809-3844. (d) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40-73. (e) Ansell, J.; Wills, M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 259-268. (f) Crepy, K.V.L.; Imamoto, T. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 79-101. (g) Kuwano, R.; Sato, K.; Kurokawa, T.; Karube, D.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7614-7615. (h) Abdur-Rashid, K.; Clapham, S.E.; Hadzovic, A.; Harvey, J.N.; Lough, A.J.; Morris, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104-15118.

³ (a) Blaser, H.U.; Brieden, W.; Pugin, B.; Spindler, F.; Studer, M.; Togni, A. *Top. Catal.* **2002**, 19, 3-16. (b) Alcon, M.J.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 134-145. (c) Blaser, H.U.; Spindler, F.; Studer, M. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 221, 119-143.

⁴ (a) Baker, R.T.; Tumas, W. *Science* **1999**, 284, 1477-1479. (b) Zsigmond, A.; Bogar, K.; Notheisz, F. *Catal. Lett.* **2002**, 83, 55-58. (c) Adima, A.; Moreau, J.J.E.; Man, M.W.C. *Chirality*, **2000**, 12, 411-420.

⁵ (a) De Bos, D.E.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A. Eds., *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling* (Wiley-VCH: New York, **2000**). (b) Ertl, G.; Knözinger, E.H.; Weitkamp, J. Eds., *Preparation of Solids Catalysts* (Wiley-VCH: New York, **1999**). (c) Jacobson, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. Eds., *Comprehensive Asymmetric Catalysis Vol. I-III*, (Springer: Berlin, **1999**). (d) Saluzzo, C.; Lemaire, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 915-928. (e) Kobayashi, S.; Akiyama, R. *Chem. Commun.* **2003**, 449-460.

⁶ (a) Kaiser, E.; Picart, F.; Kubiak, T.; Tam, J.P.; Merrifield, R.B. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5167-5175. (b) Berg, R.H.; Almdal, K.; Pedersen, W.B.; Holm, A.; Tam, J.P.; Merrifield, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8024-8026. (c) Sarin, V.K.; Kent, S.B.H.; Mitchel, A.R.; Merrifield, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7845-7850. (d) Merrifield, R.B.; Steward, J.M. *Nature*, **1965**, 207, 522-523. (e) Merrifield, R.B. *Science*, **1965**, 150, 178-185.

suportats sobre polímers,⁷ però la immobilització d'un catalitzador homogeni sobre un suport polimèric insoluble sol venir acompanyada d'una pèrdua significativa de l'estabilitat del material catalític al llarg dels seus usos successius, principalment degut al seu inflament. Per contra, l'avantatge més important dels suports inorgànics és la seva gran fortalesa física i la seva inèrcia química. Aquestes característiques permeten que es portin a terme reaccions a temperatures més altes, amb qualsevol dissolvent i en flux continu, de manera que la immobilització sobre suports inorgànics podria millorar el comportament catalític dels sistemes homogenis heterogeneïtzats.⁸

Així doncs, a pesar de les dificultats associades al desenvolupament d'un mètode adient per fixar el catalitzador homogeni al suport inorgànic, actualment hi ha molts treballs dedicats a aquest propòsit, per mitjà de diferents metodologies: enllaç covalent,⁹ unió coordinativa,¹⁰ atracció electrostàtica,¹¹ i moltes altres, com ara els suports de tipus dendrimeric.¹² No obstant, el mètode més usat en l'actualitat consisteix en l'atrapament sol-gel, normalment anomenat "ship-in-a-bottle".¹³

⁷ (a) Islam, S.M.; Saha, C.R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 212, 131-140. (b) Bräse, S.; Lauterwasser, F.; Ziegert, R.E. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 869-929. (c) Dickerson, T.J.; Reed, N.N.; Janda, K.D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3325-3344. (d) Bergbreiter, D.E. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3345-3384. (e) Gao, J.; Yi, X.D.; Tang, C.; Xu, P.; Wan, H. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12, 716-719. (f) Saluzzo, C.; Halle, R.; Touchard, F.; Fache, F.; Schulz, E.; Lemaire, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 30-39. (g) Nozaki, K.; Itoi, Y.; Shibahara, F.; Shirakawa, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4051-4052.

⁸ (a) McMorn, P.; Hutchings, G.J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108-122. (b) Michalska, Z.M.; Rogalski, L.; Rozga-Wijas, K.; Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Scibiorek, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 208, 187-194. (c) Joseph, T.; Deshpande, S.S.; Halligudi, S.B.; Vinu, A.; Ernst, S.; Hartmann, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 13-21. (d) Heckel, A.; Seebach, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 559-572. (e) Bigi, F.; Moroni, L.; Maggi, R.; Sartori, G. *Chem. Commun.* **2002**, 7, 716-717. (f) Heckel, A.; Seebach, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 163-165. (g) Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.* **1998**, 8, 853-860.

⁹ (a) Merkle, C.; Blümel, J. *Top. Catal.* **2005**, 34, 5-15. (b) Jones, C.W.; McKittrick, M.W.; Nguyen, J.V.; Yu, K. *Top. Catal.* **2005**, 34, 67-76. (c) Steiner, I.; Aufdenblatten, R.; Togni, A.; Blaser, H.U.; Pugin, B. *Tetrahedron: Asymm.* **2004**, 25, 2307-2311. (d) Standfest-Hauser, C.; Lummerstorfer, T.; Schmid, R.; Hoffmann, H.; Puchberger, M.; Trzeciak, A.M.; Mieczynska, E.; Tylus, W.; Ziolkowski, J.J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210, 179-187. (e) Huang, L.; Kawi, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 211, 23-33. (f) Pugin, B.; Landert, H.; Spindler, F.; Blaser, H.R. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 974-979. (g) Sandee, A.J.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8468-8476.

¹⁰ (a) Quiroga, M.E.; Cagnola, E.A.; Liprandi, D.A.; Argentiere, P.C.L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 149, 147-152. (b) Li, Z.; Peng, Q.; Yuan, Y. *Appl. Catal. A: General* **2002**, 239, 79-86.

¹¹ (a) Crosman, A.; Hoelderich, W. *J. Catal.* **2005**, 232, 43-50. (b) Hems, W.P.; MacMorn, P.; Riddell, S.; Watson, S.; Hancock, F.E.; Hutchings, G. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1547-1550. (c) Simons, C.; Hanefeld, U.; Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; Maschmeyer, T. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5829-5835. (d) Augustine, R.L.; Tanielyan, S.K.; Mahata, N.; Gao, Y.; Zsigmond, A.; Yang, H. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 256, 69-76. (e) Köckritz, A.; Bischoff, S.; Morawsky, V.; Prüsse, U.; Vorlop, K.D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 180, 231-243. (f) Fraile, J.M.; García, J.I.; Harmer, M.A.; Herrerias, C.I.; Mayoral, J.A.; Reiser, O.; Werner, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3290-3295.

¹² (a) Bräse, S.; Lauterwasser, F.; Ziegert, R.E. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 869-929. (b) Chung, Y.M.; Rhee, H.K. *Chem. Commun.* **2002**, 238-239. (c) Oostero, G.E.; Steffens, S.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Leeuwen, P.W.N.M. *Top. Catal.* **2002**, 19, 61-73. (d) Serroni, S.; Campagna, S.; Puntoriero, F.; Pietyro, C.; McClenaghan, N.D.; Loiseau, F. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 367-375.

¹³ (a) Corma, A.; Das, D.; García, H.; Leyva, A. *J. Catal.* **2005**, 229, 322-331. (b) Pruss, T.; Macquarrie, D.J.; Clark, J.H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 211, 209-217. (c) Jones, M.D.; Raja, R.; Thomas, J.M.; Johnson, B.F.G. *Top. Catal.* **2003**, 25, 71-79. (d) Hultman, H.M.; Lang, M.; Nowotny, M.; Arends, I.W.C.E.; Hanefeld, U.; Sheldon, R.A.; Maschmeyer, T. *J. Catal.* **2003**, 217, 264-274. (e) Hultman, H.M.; Lang, M.; Arends, I.W.C.E.; Hanefeld, U.; Sheldon, R.A.; Maschmeyer, T. *J. Catal.* **2003**, 217, 275-283. (f) Corma, A.; García, H.; Moussaif, A.; Sabater, M.J.; Zniber, R.; Redouane, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1058-1059. (g) Jamis, J.; Anderson, J.R.; Dickson, R.S.; Campi, E.M.; Jackson, W.R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 37-43. (h) Wagner, H.H.; Hausmann, H.; Hölderich, W.F. *J. Catal.* **2001**, 203, 150-156. (i) Ernst, S.; Fuchs, E.; Yang, X.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 35, 137-142.

En la major part dels estudis realitzats fins ara sobre la immobilització covalent en suports inorgànics, el suport més utilitzat ha estat, generalment, sílica amorfa o mesoporosa. Les micel·les de sílica constitueixen una nova classe de material amb una gran estabilitat tèrmica i mecànica, que poden ser modificades i funcionalitzades ja sigui durant la seva síntesi mitjançant el mètode sol-gel, o per inserció directa dels grups funcionals organosilans sobre la superfície de sílica.⁸⁻¹³ En el segon cas, l'estabilitat del catalitzador depèn sempre de l'estabilitat dels diferents enllaços organosilans, que es poden trencar per efecte de les condicions de reacció utilitzades. Així doncs, solucions aquoses, dissolvents polars, elevades temperatures, etc., poden afavorir la hidròlisi dels enllaços híbrids de tipus orgànic-inorgànic conduint a diferents graus de desancorament metàl·lic.

Per solucionar aquest inconvenient, s'intenta millorar aquesta metodologia formant enllaços híbrids orgànic-inorgànic més estables i resistents a la hidròlisi que els enllaços de tipus organosilans. Per això s'investiguen les possibilitats dels enllaços de tipus fosfamida per intentar aconseguir unions més eficaces entre molècules orgàniques variades i la superfície externa d'un sòlid inorgànic amorf, com ara el fosfat AlPO_4 . L'alta estabilitat dels enllaços fosfamida i fosfoèster juga un paper crucial en l'estructura ben coneguda de diferents biomolècules, incloent les macromolècules de ADN i ARN.

És ben conegut que sota el nom de zeolites s'engloba tot una família d'òxids cristal·lins construïts a partir d'estructures tetraèdriques TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{P}$), que contenen cavitats internes i canals de mides i formes variades. Així doncs, la família original de zeolites, basades en sílica i aluminosilcats (SAPOs), s'ha estès àmpliament en les últimes dècades per incloure els aluminofosfats (AIPOs), que, des del seu descobriment pels científics de la Union Carbide Corp., a principis dels anys 80,¹⁴ constitueixen una àmplia família de nous materials. Aquests nous materials són els més estudiats i més freqüentment utilitzats com a catalitzadors i també com a suports, en diverses reaccions orgàniques.

En general, tots ells tenen una gran estabilitat tèrmica i mecànica, i poden ser modificats a través de processos sintètics mitjançant mètodes hidrotèrmics i de tipus sol-gel, obtenint una gran quantitat de materials cristal·lins amb estructures que poden anar des de microporoses a mesoporoses.¹⁵

¹⁴ (a) Wilson, S.T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58 137. (b) Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146-1147. (c) Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M. U.S. Patent 4, 310, 440 (**1982**).

¹⁵ (a) Elanany, M.; Koyama, M.; Kubo, M.; Selvam, P.; Miyamoto, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 71, 51-56. (b) Corà, F.; Alfredsson, M.; Barker, C.M.; Bell, R.G.; Foster, M.D.; Saadoune, I.; Simperler, A.; Catlow, C.R.A. *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 496-529. (c) Gianotti, E.; Oliveira, E.C.; Coluccia, S.; Pastore, H.O.; Marchese, L. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 349, 259-264. (d) Campelo, J.M.; Leon, R.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 142, 1299. (e) Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Toledano, J.J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135, 281. (f) Campelo, J.M.; Lafont, F.; Marinas, J.M.; Ojeda, M. *Appl. Catal. A: General.* **2000**, 192, 85-96.

A més, el sòlid amorf AlPO_4 ha rebut una gran atenció per part dels investigadors degut al fet que és completament isoestructural respecte la sílica, i presenta transformacions polimòrfiques similars,¹⁶ encara que les raons per la seva alta activitat catalítica és encara motiu de discussió. Per això, en els últims anys s'han estudiat la síntesi, caracterització i activitat catalítica de diferents sòlids amorfs AlPO_4 , on les propietats àcid-base i de textura depenen d'una sèrie de variables com ara la sal d'alumini utilitzada com a reactiu de partida, la relació P/Al, el medi de precipitació o el tractament tèrmic utilitzat durant l'asseccament i calcinació.¹⁷ També s'ha avaluat el seu paper com a suports metàl·lics¹⁸ així com en la immobilització covalent de varis enzims.¹⁹

Per tant, aquest sòlid amorf de AlPO_4 , si es dissenya a mida mitjançant un mètode sol-gel controlat que permeti obtenir una gran àrea superficial així com un gran número de grups àcid de Brønsted en la superfície, és un material molt adient per utilitzar-lo en l'ancorament covalent d'enzims com la lipasa, fosfatasa i glucosa oxidasa.¹⁹

Tenint en compte els excel·lents resultats obtinguts en la immobilització d'enzims, en aquest capítol s'intenta estendre les possibilitats d'aquesta metodologia²⁰ aplicant-la a l'ancorament covalent d'un complex asimètric homogeni de coordinació de tipus Ru-difosfina, el qual ha estat estudiat en el capítol anterior.

¹⁶ (a) Liu, G.; Jia, M.; Zhou, Z.; Zhang, W.; Wu, T.; Jiang, D. *Chem. Commun.* **2004**, 1660-1661. (b) Schober, H.; Dorner, B. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1994**, 6, 5351. (c) Tse, J.S.; Klug, D.D. *Science* **1992**, 255, 1559-1561. (d) Debnath, R. *Mater. Letter.* **1991**, 11, 193-194.

¹⁷ (a) Campelo, J.M.; Jaraba, M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3352-3364. (b) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Quiros, R.A.; Romero, A.A. *Appl. Catal. A: General.* **2003**, 243, 93-107. (c) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 227-234. (d) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Leon, R.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *Catal. Lett.* **1999**, 60, 145-149.

¹⁸ (a) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 138, 213. (b) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Quiros, R.A.; Romero, A.A. *Catal. Lett.* **1999**, 60, 229-235. (c) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Quiros, R.A.; Romero, A.A. *Catal. Lett.* **1998**, 52, 205-213. (d) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Guardado, R.; Luna, D.; Marinas, J.M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 104, 229-235.

¹⁹ (a) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Jurado, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, 11, 567-577. (b) Bautista, F.M.; Bravo, M.C.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1999**, 6, 473-481. (c) Bautista, F.M.; Bravo, M.C.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, 72, 249-254.

²⁰ (a) Luna, D.; Bautista, F.M.; García, A.; Campelo, J.M.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Llobet, A.; Romero, I.; Serrano, I. *Method for the chemical binding of homogeneous catalysts to inorganic solids supports, products thus obtained and application of same*, (International Patent Application No. PCT/ES2004/000187, International Publication No. WO 2004/096442 A1, **2004**). (b) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Llobet, A.; Mola, J.; Romero, I. Abstract from the 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, July **2004**, O1-009.

Aquests compostos de tipus Ru-difosfina són uns catalitzadors homogenis molt versàtils ja que no només hidrogenen alquens, alquins cetones i imines,^{1,2,21} sinó que també són actius en reaccions de transferència d'hidrogen,^{1,2,22} i també en diversos processos d'interès com l'aminació reductiva enantioselectiva²³ o la deshidrogenació d'alcohols.²⁴

IV.2 Objectius

Tot i que els resultats obtinguts en utilitzar complexos de Ru en catàlisi asimètrica homogènia són bons, aquests catalitzadors presenten certes desavantatges a l'hora d'aplicar-se a escala industrial. Això és degut a que el catalitzador homogeni és difícil de recuperar en les condicions adients per ser reutilitzat.

L'objectiu proposat en aquest capítol va ser la immobilització covalent del complex homogeni *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) sobre suports de tipus inorgànics amorfs, AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita funcionalitzats. Un cop sintetitzat, es caracteritza el catalitzador heterogeni mitjançant tècniques espectroscòpiques.

Amb el complex immobilitzat perfectament caracteritzat, es va plantejar estudiar la seva activitat catalítica en reaccions d'hidrogenació asimètrica de substrats proquirals olefínics i carbonílics similar als utilitzats en el capítol anterior, per així poder realitzar una comparativa entre el comportament catalític del complex covalentment immobilitzat i el del complex homogeni. Això ens proporcionarà informació molt valuosa sobre el mètode d'immobilització utilitzat.

²¹ (a) Berthod, M.; Mignani, G.; Lemaire, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 233, 105-110. (b) Wolfson, A.; Vankelecom, I.F.J.; Geresh, S.; Jacobs, P.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 21-26. (c) Ratvelamanana, V.; Girard, C.; Touati, R.; Tranchier, J.P.; Hassine, B.B.; Genet, J.P. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 261-274. (d) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345-350.

²² (a) Rautenstrauch, V.; Hoang-Cong, X.; Churlaud, R.; Abdur-Rashid, K.; Morris, R.H. *Chem. Eur.* **2003**, 9, 4954-4967. (b) Smet, K.D.; Pleysier, A.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A. *Chem. Eur.* **2003**, 9, 334-338. (c) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1493-1501.

²³ (a) Cobley, C.J.; Henschke, J.P. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 195-201. (b) Kadyrov, R.; Riermeier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5472-5474.

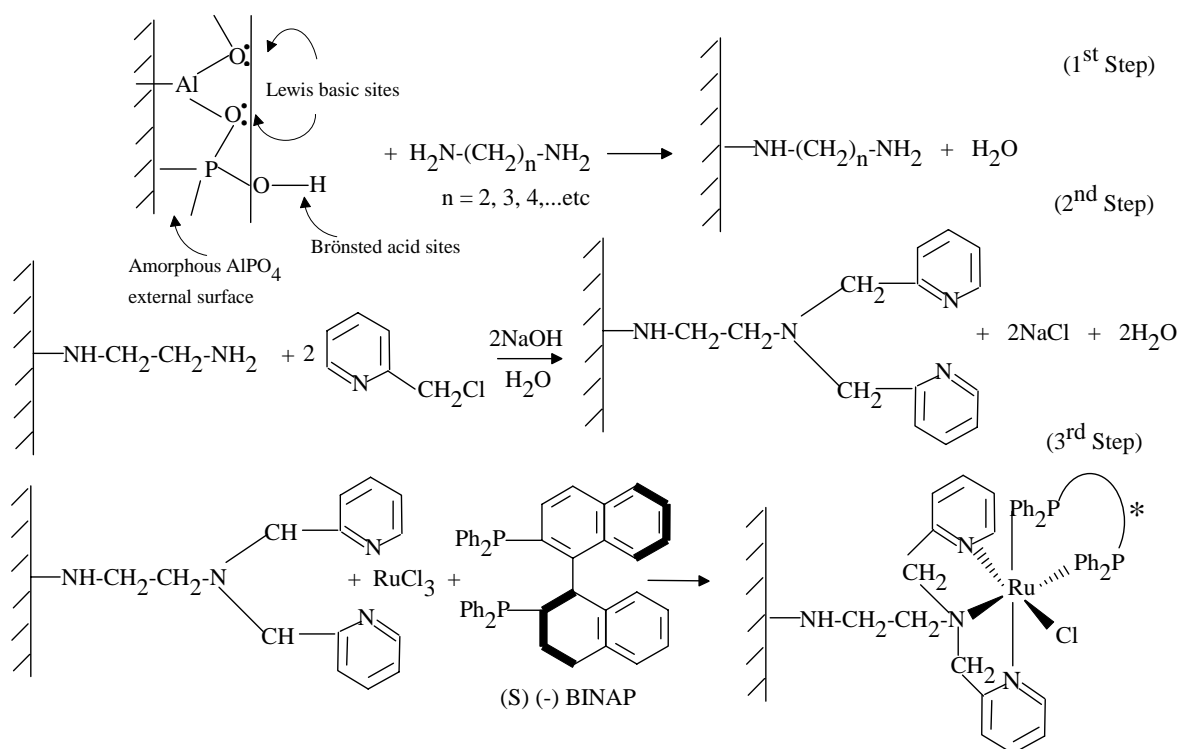
²⁴ Meijer, R.H.; Ligthart, G.B.W.L.; Meuldijk, J.; Vekemans, J.A.J.M.; Hulshof, L.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 29-40.

IV.3 Resultats i discussió

Aquest treball ha estat realitzat en col·laboració amb el Departament de Química Orgànica de la Universitat de Córdoba, que ha proporcionat els suports sòlids, AlPO_4 i AlPO_4 -sepiolita, degudament sintetitzats i caracteritzades les seves propietats físiques. Part d'aquest treball és resultat d'una estada pre-doctoral a la Universidad de Córdoba.

IV.3.1 Síntesi

L'ancoratge covalent del complex de coordinació Ru-BINAP s'ha aconseguit amb l'ajuda del lligand N-tridentat *bpea* (N,N-bis(2-piridilmetil)etilamina) enllaçat als suports inorgànics amorfs, AlPO_4 i AlPO_4 -sepiolita, funcionalitzats. Aquest procediment sintètic consta de tres passos resumits en l'Esquema IV-1. En la secció Experimental es troben les descripcions detallades dels passos necessaris per aconseguir l'ancoratge covalent del complex de Ru-BINAP als suports funcionalitzats.



Esquema IV.1 Esquema general de la immobilització covalent del complex homogeni cis-fac- Δ -[$\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(-)\text{BINAP}\}\text{Cl}\}\text{BF}_4$). Funcionalització del suport amorf AlPO_4 per escalfament amb microones amb etilendiamina (pas 1) i activació post-sintètica amb 2-picolilclorur (pas 2). Síntesi del complex de Ruteni (pas 3).

En un primer pas es procedeix a funcionalitzar el suport sòlid per reacció amb etilendiamina en èter etílic i posterior eliminació del dissolvent i escalfament, en bany d'aigua primer i en microones després, del cru de reacció. Finalment, un cop rentat el sòlid per eliminar el reactius que no han reaccionat, es té el suport sòlid, AlPO_4 o AlPO_4 -sepiolita, funcionalitzat. En aquesta etapa, la funcionalització té lloc mitjançant la formació d'enllaços de tipus fosfamida entre els grups amino de l'etilendiamina i els grups àcid de Brønsted de la superfície del suport.

En el segon pas, es porta a terme l'activació del suport sòlid funcionalitzat. Aquest pas consisteix en la síntesi del lligand N-tridentat *bpea* fixat a la superfície del sòlid. Aquest lligand s'obté per reacció del 2-picolilclorur amb l'etilendiamina fixada a la superfície del suport, per lenta addició d'una dissolució aquosa de NaOH i altes temperatures.

En el tercer i últim pas, el complex *cis-fac*- Δ - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}]^+$ s'obté *in situ*, per mitjà de la reacció, en medi MeOH i en presència de NEt_3 , entre el RuCl_3 , el lligand quiral difosfina (*S*)-*BINAP* i el lligand *bpea* que està ancorat a la superfície del suport.

No hi ha gaires catalitzadors de Ruteni, per la hidrogenació catalítica de dobles enllaços olefínics, que continguin lligands N-tridentats. El principal avantatge del lligand N-tridentat *bpea* està associat a la seva naturalesa com a lligand d'utilitat general per molts metalls de transició²⁵ i també a la possibilitat de que pugui actuar com a connector covalent a la superfície d'un suport sòlid inorgànic. D'aquesta manera, pot ser capaç d'afavorir l'ancoratge de molts tipus de complexos de coordinació, constituïts per altres metalls nobles apart de Ru (Rh, Pt, Pd, Ir, etc.), i altres lligands quelats de tipus fosfina disponibles comercialment.

Per tant, la immobilització covalent del lligand *bpea* pot ser d'interès general per l'ancoratge de molts altres complexos de metalls de transició.

A aquest respecte, al igual que el lligand *bpea* és sintetitzat a partir d'una molècula d'etilendiamina fixada a la superfície del suport (mitjançant activació amb microones del suport amorf AlPO_4 amb etilendiamina), lligands similars com ara el *bppa* (N,N-bis(2-piridilmetil)propilamina), o *bpba* (N,N-bis(2-piridilmetil)butilamina), poden ser obtinguts de manera similar només substituïnt la etilendiamina per la corresponent propilendiamina o butilendiamina. La utilització de diamines llargues pot, probablement, ser una estratègia vàlida per minimitzar els importants efectes estèrics generats pel complex *cis-fac*- Δ - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}](\text{BF}_4)$ immobilitzat.

²⁵ Pal, S.; Chan, M.K.; Armstrongs, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6398-6406.

IV.3.2 Caracterització del suport sòlid abans i després de la immobilització del complex

La caracterització dels suports sòlids es porta a terme al finalitzar cadascun dels 3 passos sintètics resumits en l'Esquema IV-1, la funcionalització i activació del suport, i la immobilització del complex de Ru als suports activats, per així poder avaluar l'eficàcia de cada pas. La correcta immobilització del complex sobre els corresponents suports es confirma mitjançant diverses tècniques espectroscòpiques. Les propietats físiques dels suports AlPO_4 i AlPO_4 -sepiolita s'han determinat seguint els mètodes descrits a la literatura²⁶ i es resumeixen en la Taula IV-S2 del material suplementari.

És important destacar el fet que la Sepiolita per si sola no valdria com a suport sòlid ja que té una acidesa molt baixa (Taula IV-S2), però si es recobreix d'una capa de AlPO_4 adquireix valors de superfície i d'acidesa comparables als dels AlPO_4 . Així doncs, amb aquest procediment es pot utilitzar un sòlid molt econòmic com a suport adient per els objectius proposats.

IV.3.2.1 Espectroscòpia IR amb Transformada de Fourier (FTIR)

Aquesta tècnica proporciona informació per elucidar la superfície dels sòlids, i per determinar les seves propietats estructurals. Els espectres es realitzen a 180°C i es preparen al 15 % en KBr. En la Figura IV-1 es mostren els corresponents espectres, a partir dels quals es poden veure els canvis que es produeixen en la superfície del AlPO_4 utilitzat com a suport, com a conseqüència de les successives modificacions experimentades al tenir lloc les reaccions de funcionalització, activació i immobilització del complex.

En la Figura IV-1, es pot observar la formació de les noves bandes IR en les regions de $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ i $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que indiquen la presència d'estructures alifàtiques, aromàtiques i grups amino en la superfície del suport de AlPO_4 .

²⁶ (a) Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M. *Afinidad*, **1982**, 39, 61. (b) Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M. *Afinidad*, **1982**, 39, 325. (c) Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M. *J.Catal.*, **1987**, 107, 181-194. (d) Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, 21, 409-426. (e) Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, 24, 51-70.

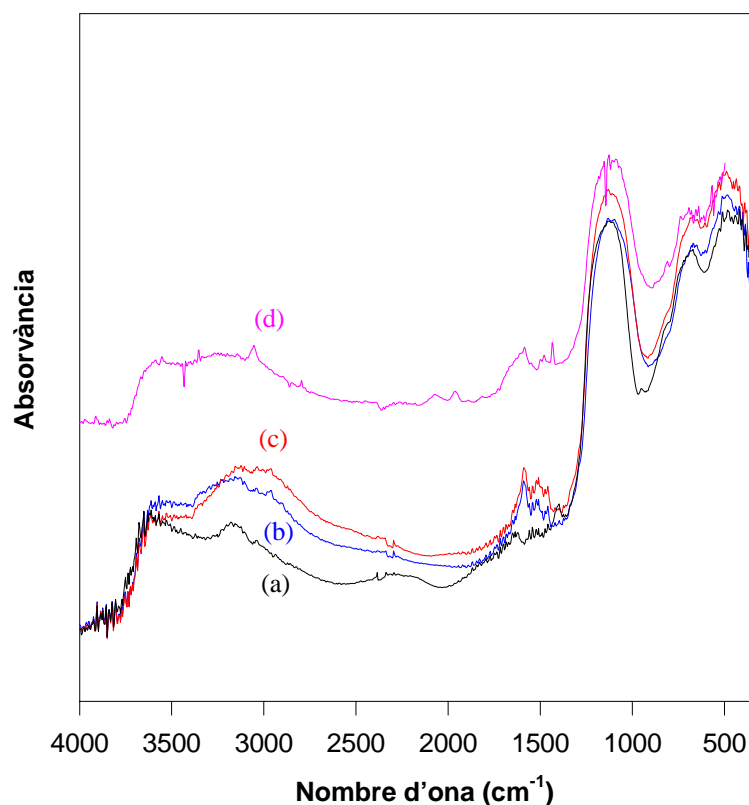


Figura IV-1. Espectres FTIR de les diferents espècies obtingudes al llarg dels passos sintètics de l'Esquema IV-1: (a) suport AlPO_4 ; (b) etilendiamina sobre el suport, després d'escalfament per microones (pas 1); (c) lligand *bpea* ancorat a la superfície del suport (pas 2) i (d) complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}\text{Cl}]^+$ immobilitzat en la superfície del suport AlPO_4 .

IV.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis de Reflectància Difusa (UV-Vis-DR)

L'alta sensibilitat de les bandes d'absorció UV-Vis no només permeten seguir cada pas del procés d'immobilització (pas 1-3 de l'Esquema IV-1) sinó que també permet confirmar la presència de complex immobilitzat desactivat en la superfície del sòlid, quan el catalitzador es desactiva després del seu ús en les successives reaccions d'hidrogenació (Figura IV-2, espectre (e)). En la Figura IV-2 es mostren els espectres UV-Vis-DR, enfront a sulfat de bari com a referència, de les diferents mostres obtingudes al llarg del procés d'immobilització del complex.

Es pot comparar de forma directa els canvis, tant en intensitat com en longitud d'ona, que presenten les diferents espècies que en resulten de cada pas sintètic. Es pot observar com en el pas (d) hi ha un augment important de la intensitat de la senyal, degut a l'absorció provocada pels grups aromàtics introduïts en aquest pas de la immobilització del complex al suport sòlid.

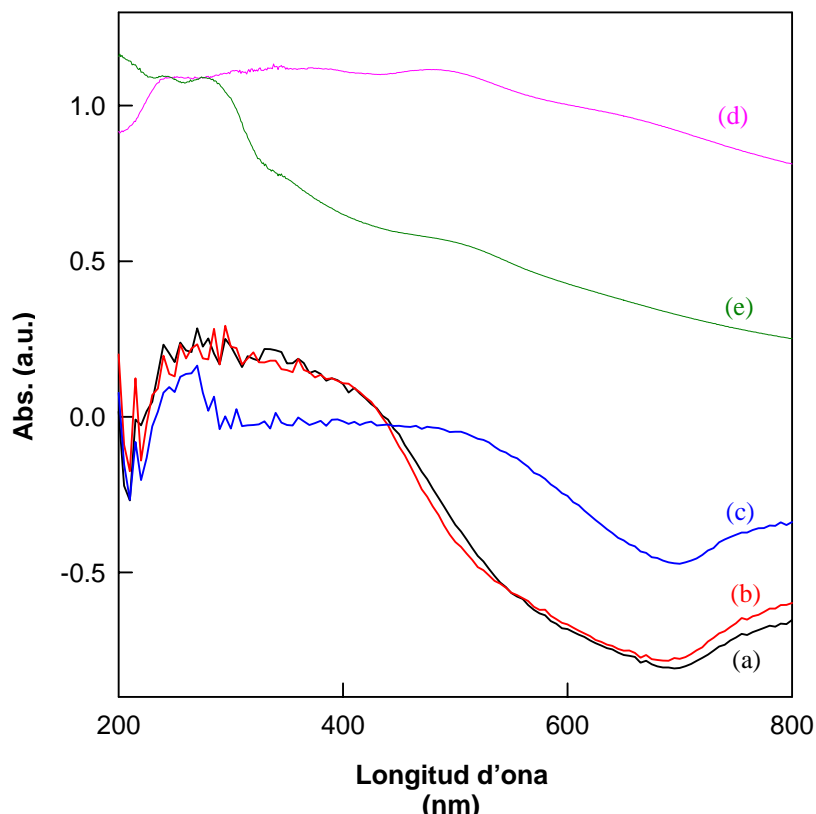


Figura IV-2. Espectres UV-Vis-DR de les diferents espècies obtingudes al llarg dels pasos sintètics de l'Esquema IV-1: (a) suport AlPO_4 ; (b) etilendiamina sobre el suport, després d'escalfament per microones (pas 1); (c) lligand *bpea* ancorat a la superfície del suport (pas 2); (d) complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}\text{Cl}]^+$ immobilitzat en la superfície del suport AlPO_4 i (e) complex reutilitzat 10 vegades en CH_2Cl_2 i pràcticament desactivat.

IV.3.2.3 Espectroscòpia d'Emissió Atòmica (ICP-AES)

Els experiments d'espectroscòpia d'emissió atòmica permeten obtenir les quantitats de complex de Ru que queden ancorats covalentment a la superfície dels sòlids abans i després del seu ús i desactivació. Els resultats obtinguts es recullen en la Taula IV-1, i se'n pot extreure que, pel complex ancorat al suport AlPO_4 , després de 10 reaccions successives amb el catalitzador heterogeni la pèrdua total de catalitzador és, d'aproximadament, un 11%, o sigui que es produeix una pèrdua d'un 1% en cada reacció.

Taula IV-1. Capacitat d'immobilització covalent del complex $[Ru^{II}\{(R)-(bpea)\}\{(S)-(-)(BINAP)\}Cl]BF_4$, per gram del suport inorgànic $AlPO_4$, abans i després del seu ús fins desactivació, determinat mitjançant experiments ICP-AES.

Complex Ru-BINAP immobilitzat	Ru (%)	Complex (mmol)	Complex (g) ^a
Nou, abans d'utilitzar	0.89 ± 0.03	0.088 ± 0.003	0.095 ± 0.003
Desactivat després de 10 usos	0.79 ± 0.02	0.078 ± 0.003	0.084 ± 0.003

^a 0.095 g per 1 gram de suport inorgànic (9.5 %).

Pel que fa al complex ancorat sobre el suport inorgànic $AlPO_4$ -sepiolita, els experiments ICP-AES han confirmat, que després de 13 usos no s'ha produït pèrdua o leaching del catalitzador, obtenint-se valors de 1.50 % de Ru-BINAP immobilitzat, tant abans com després de ser utilitzat repetidament. Per tant, s'ancoren 0.159 g de complex per cada gram de suport inorgànic (15.9 %).

IV.3.3 Propietats Catalítiques

Els substrats triats per dur a terme les proves catalítiques d'hidrogenació són els mateixos que ja s'han provat amb el catalitzador en condicions homogènies, per així poder realitzar una comparació dels resultats obtinguts. Aquests estudis catalítics s'han portat a terme amb el catalitzador immobilitzat sobre dos tipus de suports sòlids funcionalitzats, $AlPO_4$ i $AlPO_4$ -sepiolita, així doncs, també es podrà avaluar quin és l'efecte del suport en els resultats catalítics obtinguts.

- *Complex suportat sobre $AlPO_4$*

Les proves catalítiques inicials portades a terme amb el catalitzador covalentment immobilitzat sobre $AlPO_4$ es van realitzar amb les mateixes condicions de reacció prèviament utilitzades amb el corresponent complex homogeni *cis-fac- Δ - $[Ru^{II}Cl\{(R)-(bpea)\}\{(S)-(BINAP)\}](BF_4)$* (MeOH, $P_{H_2} = 6.8$ bar i $T = 50-70^\circ C$) donat l'excel·lent comportament catalític d'aquest complex enfront dels diferents substrats estudiats (Veure Capítol III). En la Taula IV-3 es mostren les velocitats i temps de reacció, la conversió i el % de desancorament del complex per les successives reaccions d'hidrogenació del substrat dimetilacetonat.

Taula IV-3. Velocitats d'hydrogenació successives de dimetilitaconat a dimetil (R)-(+)-metilsuccinat, (ee > 99 %), obtingudes amb el complex de Ru ancorat covalentment al suport AlPO₄ (264.2 μmols de complex de Ru¹ en 3.0 g de suport catalític) en metanol (20 mL) com a dissolvent, [subs] = 0.016 mols, P_{H₂} = 6.8 bar i diferents temperatures de reacció.

Exp	Temp. (°C)	Vel. reacció (μmol/seg)	t _{1/2} de reacció (h)	Temps reacc. (h)	Conversió ² (%)	Desanc. ³ (%)
1	70.0	0.952 ⁴	5.0	18.0	100.0	0.0
2	60.0	0.189	24.0	60.0	76.0	80.1
3	70.0	0.025	205.0	240.0	57.0	97.3
4	70.0	0.015	----	240.0	26.0	98.4
5	70.0	0.013	----	240.0	19.0	98.6

¹ Obtingut a partir d'anàlisi de les mesures d'emissió espectroscòpica (ICP-AES).

² Determinades mitjançant GC utilitzant columna quiral capil·lar (Supelco BETA DEX 120).

³ Obtingut a partir de comparació amb el valor de la velocitat de reacció del experiment 1, abans del desancorament.

⁴ Valor de TOF = 13.0 h⁻¹.

No obstant, com es pot veure a la Taula IV-3, al treballar amb el corresponent complex immobilitzat sota les mateixes condicions que en catàlisi homogènia, es produeix el desancorament del complex en, pràcticament, cinc reaccions. Aquest fet pot ser explicat per la formació d'un procés de trans-esterificació entre l'enllaç amida que fixa el complex de Ru a la superfície del AlPO₄ i el metanol utilitzat com a dissolvent, degut a les altes temperatures de reacció. Per tant, hi ha una limitació pràctica en el procediment estudiat ja que aquestes reaccions no es poden portar a terme a temperatures superiors als 50°C, en metanol, sense provocar un important despreniment del complex de Ru immobilitzat.

Així doncs, per tractar d'evitar el desancorament del complex, es tria un dissolvent menys polar com és el CH₂Cl₂. En la Taula IV-4 es mostren les velocitats i temps de reacció per les successives reaccions d'hydrogenació dels diferents substrats de tipus olefínic. En la Taula IV-S1 del material suplementari es troben els temps de retenció dels substrats i els corresponents productes hydrogenats, així com els paràmetres del GC.

La hydrogenació successiva dels substrats dimetilitaconat, 2-acetamidoacrilat de metil i 2-acetamidocinnamat de metil (ee>99%), ([subs]/[cat] = 0.016/0.0003522 = 45.4) es porta a terme a una P_{H₂} = 6.8 bar i temperatures de reacció d'entre 50-70°C.

Taula IV-4. Velocitats d'hydrogenació successives dels diferents substrats obtingudes amb el complex *cis-fac- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄)* covalentment ancorat al suport AlPO₄ (352.2 μ mol de complex de Ru^I en 4.0 g de suport catalític) en CH₂Cl₂ (20 mL) com a dissolvent, [subs] = 0.016 mols, P_{H₂} 6.8 bar i diferents temperatures de reacció.²

Exp	Substrat	Temp. (°C)	Vel.reacc. (μ mol/seg)	TOF (h ⁻¹)	t _{1/2} de reacció (h)	t reacció (h)
1	Dimetilitaconat	70.0	0.248	2.53	10.0	46.0
2	Dimetilitaconat	65.0	0.167	1.71	19.0	61.0
3	Dimetilitaconat	60.0	0.123	1.26	23.0	67.0
4	Dimetilitaconat	55.0	0.062	0.63	76.0	144.0
5	Dimetilitaconat	50.0	0.032	0.33	84.0	144.0 ³
6	2-acetamidoacrilat de metil	70.0	1.023	10.45	2.2	9.0
7	2-acetamidoacrilat de metil	50.0	0.034	0.35	81.0	248.0 ⁴
8	2-acetamidocinnamat de metil	70.0	0.039	0.40	96.0	288.0
9	2-acetamidocinnamat de metil	60.0	0.024	0.25	140.0	240.0 ⁵
10	Dimetilitaconat	70.0	0.023	0.24	96.0	216.0 ⁶

¹ Obtingut a partir d'anàlisi de les mesures d'emissió espectroscòpica (ICP-AES).

² Determinades mitjançant GC equipat amb columna quiral capil·lar (Supelco BETA DEX 120), es va obtenir sempre 100 % de conversió de dimetilitaconat a (R)-(+)-metilsuccinat de dimetil i ee > 99 %. De manera similar, els N-acetils derivats dels metils èsters de (L)-(+)-alanina i (L)-(+)-fenilalanina es van obtenir amb ee > 99 % i conversions del 100 %.

³ Conversió obtinguda: 70.0 % .

⁴ Conversió obtinguda: 66.0 %.

⁵ Conversió obtinguda: 62.0 %.

⁶ Després de 1473 hores, (2 mesos, aproximadament) de treball continu, TON = 408.

Els resultats obtinguts indiquen que en utilitzar un dissolvent com el CH₂Cl₂, l'activitat catalítica es manté al llarg de 10 reaccions successives, fins i tot canviant els substrats, i que el catalitzador heterogeni és fàcilment recuperable quan s'utilitza i manipula repetidament durant diversos dies, en les mateixes condicions experimentals que un catalitzador heterogeni convencional de Ru.

Mitjançant els experiments ICP-AES es sap que el contingut metàl·lic inicial del catalitzador heterogeni és del 0.89 %, i al finalitzar el procés de reutilització és del 0.79 %, per tant, es recupera pràcticament el 89 % del Ru immobilitzat inicialment, tot i que, majoritàriament desactivat si es comparen els resultats de la primera i última reacció de la Taula IV-4.

Després de considerar la hidrogenació de tots els substrats, independentment de la temperatura de reacció i de l'estructura del doble enllaç olefínic hidrogenat amb el catalitzador reutilitzat, s'obté un valor de TON = 408 cicles catalítics.

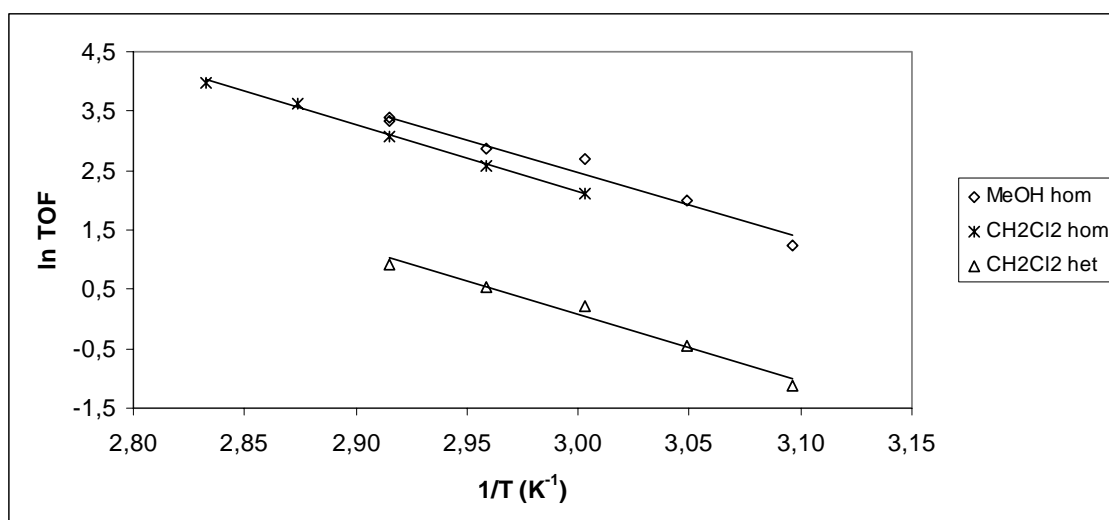
Així doncs, amb l'heterogeneïtzació del complex $cis-fac-\Delta-[Ru^{II}Cl\{(R)-(bpea)\}\{(S)-(BINAP)\}](BF_4)$ s'obté la possibilitat d'utilitzar el catalitzador repetidament, i recuperar finalment el metall noble, de forma comparativament més fàcil, però reduint l'eficiència del complex heterogeneïtzat respecte a la seva capacitat en forma homogènia.

- *Estudis cinètics*

És possible obtenir més informació sobre l'espècie de Ru immobilitzada covalentment, a partir de la comparació de les dades cinètiques entre els processos catalítics homogeni i heterogeni.

A partir de l'activitat catalítica del complex $cis-fac-\Delta-[Ru^{II}Cl\{(R)-(bpea)\}\{(S)-(BINAP)\}](BF_4)$ enfront al substrat dimetilitaconat, determinada a diferents temperatures i mateixes condicions experimentals, tant en fase homogènia (Taules III-5 i III-6, Capítol III) com heterogènia (Taula IV-4), amb dos solvents diferents, metanol i CH_2Cl_2 en el primer cas, i CH_2Cl_2 en el segon, s'obté el diagrama d'Arrhenius en fer la gràfica dels corresponents valors de TOF a diferents temperatures de reacció. En la Figura IV-3 es troba representat el diagrama d'Arrhenius per la hidrogenació del dimetilitaconat en condicions homogènies i heterogènies.

Figura IV-3. Diagrama d'Arrhenius, per la hidrogenació catalítica en fase líquida del substrat dimetilitaconat portada a terme amb el complex $cis-fac-\Delta-[Ru^{II}Cl(bpea)\{(S)-(-)(BINAP)\}](BF_4)$, sota condicions homogènies, en metanol i CH_2Cl_2 com a dissolvents (Veure Capítol III) i immobilitzat per ancorament covalent al suport $AlPO_4$ (Taula IV-4) en CH_2Cl_2 com a dissolvent.



A partir de l'equació d'Arrhenius, Equació IV-1, i dels pendents i ordenades obtingudes en la representació dels valors de $\ln(\text{TOF})$ vs $1/T$ (K^{-1}), s'obtenen els valors de l'energia d'activació, E_a , i $\ln A$ que es recullen en la Taula IV-5.

$$\ln(\text{TOF}) = \ln A - E_a/RT \quad \text{Equació IV-1}$$

essent: A , constant d'Arrhenius

E_a , energia d'activació en $\text{Kcal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

R , constant dels gasos, $1.987 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

T , temperatura en $^\circ\text{K}$

Taula IV-5. Paràmetres d'activació E_a (Kcal/mol), $\ln A$ i constant d'Arrhenius, A (h^{-1}), obtinguts a partir del diagrama d'Arrhenius (Figura IV-3) de la hidrogenació del substrat dimetilitaconat.

Condicions Experimentals	Dissolvent	E_a (Kcal/mol)	$\ln A$	$A \times 10^{-15}$ (h^{-1})	r^2
Homogènies	MeOH	22.20 ± 0.12	36.00 ± 1.37	4.31 ± 0.16	0.971
Homogènies	CH_2Cl_2	22.41 ± 0.14	35.97 ± 1.56	4.18 ± 0.18	0.997
Heterogènies	CH_2Cl_2	22.45 ± 0.14	33.98 ± 1.67	0.57 ± 0.03	0.979

Així doncs, observant tant la gràfica com els resultats de la taula es pot veure que els valors corresponents a les energies d'activació, E_a , s'assemblen més que no pas els valors de la constant d'Arrhenius, veient-se que els valors de A de les reaccions homogènies són clarament majors que els de la reacció heterogènia. Els resultats coincidents de les energies d'activació indiquen que el complex de Ru estudiat treballa seguint un mateix mecanisme, tant en condicions homogènies com heterogènies, amb independència de quin sigui el dissolvent.

Les diferències en els valors dels TOF obtinguts en els processos homogenis (a 70°C , en MeOH ($\text{TOF} = 28.4 \text{ h}^{-1}$) és aproximadament un 25% més eficient que en CH_2Cl_2 ($\text{TOF} = 21.4 \text{ h}^{-1}$)) poden explicar-se pels efectes diferencials dels dos solvents en l'estabilitat de l'estat de transició. No obstant, les diferències importants en els valors de TOF entre els complexos homogenis (a 70°C , en CH_2Cl_2 , $\text{TOF} = 21.4 \text{ h}^{-1}$) i heterogenis ($\text{TOF} = 2.53 \text{ h}^{-1}$), han de ser atribuïdes a les grans diferències en els valors de A segons l'equació d'Arrhenius.

Les reaccions catalítiques d'hidrogenació de diversos substrats de tipus olefínic s'han portat a terme en CH_2Cl_2 com a dissolvent, a temperatures entre 50-70°C i a una $P_{\text{H}_2} = 6.8$ bar. Per establir una comparació entre els resultats catalítics obtinguts en condicions homogènies i heterogènies s'utilitzaran els valors de les diferents reaccions catalítiques portades a terme a 70°C, temperatura a la qual s'obtenen millors resultats. Els valors de TON corresponen a la finalització de les hidrogenacions successives. En la Taula IV-6 es mostren els paràmetres més significatius sotmesos a comparació entre la catàlisi en fase homogènia i heterogènia.

Taula IV-6. Comparativa dels resultats obtinguts en la hidrogenació dels diferents substrats olefínics, tant en fase homogènia com heterogènia, amb el complex immobilitat sobre el suport AlPO_4 .

	Catàlisi homogènia	Catàlisi heterogènia
TOF (h^{-1})	21.4	2.53
TON	4424	408
Conversions	100%	100%
Ee	>99%	>99%
reutilitzacions	6	10

Dels resultats experimentals obtinguts en la hidrogenació de substrats de tipus olefínic en condicions homogènies i heterogènies, en CH_2Cl_2 , es pot efectuar la comparació dels valors de TOF, obtenint-se que l'eficiència del catalitzador heterogeneïtzat es redueix notablement, concretament, entre sis i nou vegades depenent de la temperatura. Aquest important descens en l'eficiència molecular del complex de Ru quan es troba immobilitzat explica també la seva menor capacitat de conversió (TON) respecte al catalitzador en forma homogènia.

Així, en condicions homogènies, s'obté un factor de conversió catalític o TON ($[\text{subs}]/[\text{cat}]$) = 4424 cicles catalítics, que al considerar les reutilitzacions del catalitzador heterogeneïtzat passa a ser de 408, deu vegades menor.

Per tant, com a conseqüència de la immobilització del complex de Ru, tant la capacitat de transformació (TOF) com la capacitat de conversió (TON) disminueixen notablement. No obstant, probablement degut a treballar amb un dissolvent apolar com el CH_2Cl_2 , no s'obté pràcticament desancorament del catalitzador.

A aquest respecte, els baixos valors de TOF s'han d'atribuir al diferent efecte estèric del complex heterogeneïtzat respecte a les condicions homogènies. Així doncs, el número de

molècules de substrats capaces d'interaccionar de forma correcta amb el nucli de Ru, a l'interior del complex, és molt reduït quan està covalentment enllaçat a la superfície del suport ja que aquesta paret actua, pràcticament, com un lligand addicional que incrementa fortament el ja existent efecte estèric degut als lligands *bpea* i *BINAP*.

Aquest desavantatge d'un complex immobilitzat respecte al mateix en condicions homogènies és una característica general de molts sistemes heterogeneïtzats,⁸⁻¹⁴ i, probablement, es veuen incrementats en aquest cas, a on l'àtom metàl·lic de Ru presenta una geometria octaèdrica distorsionada, el lligand *BINAP* actua de forma quelada a través dels seus àtoms de P i el lligand Cl està situat en trans en relació un N aromàtic del lligand *bpea*, de manera que el curt ancoratge d'aquesta estructura asimètrica complexa a la superfície del suport ha d'estar necessàriament associat a sèries limitacions estèriques.

No obstant, a part d'aquestes sèries limitacions en l'activitat catalítica del complex de Ru immobilitzat, en relació a les condicions homogènies, també s'ha de tenir en compte que la quantitat de Ru que queda en el sòlid un cop desactivat fa concloure que el desancorament ha estat de només un 11 %, a través de les 10 reaccions successives, o sigui, que es perd un 1 % per cada reacció. Conseqüentment, la desactivació és probablement deguda a alguna transformació química en el complex de Ru immobilitzat, al llarg de la seva utilització successiva a tant altes temperatures de reacció. A més, un fet molt important des d'un punt de vista pràctic, és que el metall Ru queda fortament unit al suport, i pràcticament no contamina els productes de reacció. O sigui que, un 1% de desancorament en cada reacció implica reduir la contaminació de Ru dels productes de reacció en un factor de 100, en relació al procés homogeni.

- Complex suportat sobre AlPO_4 -sepiolita

Els substrats triats per avaluar l'activitat catalítica del complex immobilitzat sobre el suport AlPO_4 -sepiolita es mostren en la Figura IV-4, juntament amb els corresponents productes de la hidrogenació.

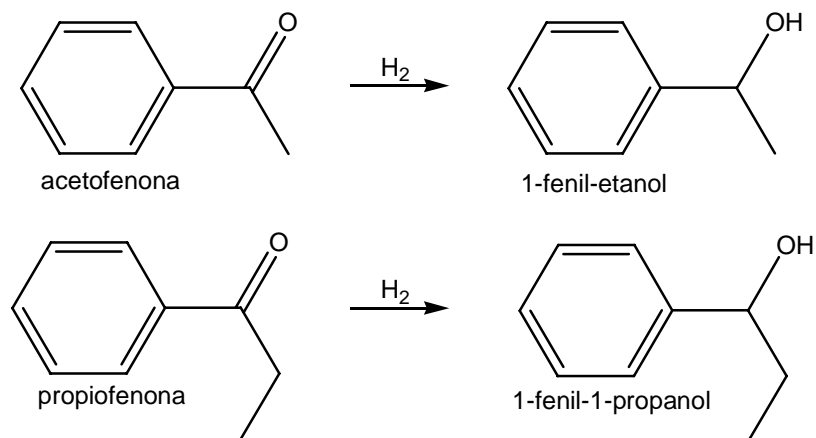


Figura IV-4. Substrats i productes de la hidrogenació a alta pressió.

Amb la idea d'estudiar si el complex $cis\text{-}fac\text{-}\Delta\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}](\text{BF}_4)$ era capaç d'hidrogenar dobles enllaços carbonílics, es va immobilitzar el complex sobre el suport AlPO_4 -sepiolita funcionalitzat, i es va avaluar la seva activitat catalítica en reaccions d'hidrogenació a alta pressió de substrats de tipus carbonílic.

Aquestes hidrogenacions s'han portat a terme en MeOH, a 50°C i $P_{\text{H}_2} = 85$ bar. En la Taula IV-7 es mostren els temps i velocitats de reacció, així com les conversions i excessos enantiomèrics aconseguits. En el material suplementari, Taula IV-S1, es troben els corresponents temps de retenció i paràmetres dels GC.

Taula IV-7. Velocitats d'hidrogenació successives de diferents substrats obtingudes amb el complex *cis-fac- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄)* (593.6 μ mol), fixat covalentment a 4 g de suport AlPO₄-sepiolita en condicions de reacció estàndard [substrat] = 0.032 mols i 40 mL de MeOH com a dissolvent a diferents temperatures, pressió inicial d'hidrogen i temps de reacció.

Exp	Substrat	t (h)	T (°C)	P _{H₂} (bar)	Conv. (%)	Vel. (μ mol/h)	TOF (h ⁻¹)	Ee (%)
1	Acetofenona	168	50	85	68.0	129.5	0.218	6.4
2	Acetofenona	165	45	85	63.0	122.2	0.206	5.2
3	Acetofenona	216	40	85	71.0	105.2	0.177	3.2
4	Acetofenona	150	35	85	44.0	93.9	0.158	5.0
5	Acetofenona	189	30	85	52.0	88.0	0.148	3.4
6	Acetofenona	168	25	85	41.0	78.1	0.131	3.8
7	Propiofenona	168	50	85	23.6	45.0	0.076	18.8
8	Propiofenona	144	45	85	16.0	35.6	0.060	20.7
9	Propiofenona	143	40	85	11.9	26.74	0.045	23.0
10	Propiofenona	220	35	85	13.6	19.78	0.033	20.8
11	Propiofenona	144	30	85	5.6	12.4	0.021	23.0
12 ^a	Propiofenona	166	25	85	4.9	9.4	0.016	20.8

^a Després de gairebé 2 mesos d'ús continuat, TON = 700.8 cicles catalítics.

Els substrats de tipus carbonílics són més difícils d'hidrogenar que els de tipus olefínic, és per això que es treballa en condicions de P_{H₂} més altes que les utilitzades anteriorment. Tot i això, els resultats obtinguts tant pel que fa a les conversions com als excessos enantiomèrics no són tant bons com els obtinguts en la hidrogenació dels substrats de tipus olefínic.

S'observen canvis notables en els efectes d'inducció asimètrica obtinguts en la hidrogenació de dobles enllaços olefínics (Taula IV-4) respecte a la hidrogenació de substrats carbonílics (Taula IV-7), amb el mateix complex *cis-fac- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄)* immobilitzat. Així doncs, mentre que pels substrats de tipus olefínic s'aconsegueixen valors de ee del 99 %, la hidrogenació dels substrats carbonílics només arriba a valors de ee d'entre 4-6 % per l'acetofenona, i 19-23 % per la propiofenona.

Les diferències entre els valors de conversió i excessos enantiomèrics obtinguts pels dos substrats es poden justificar per efectes d'impediment estèric. La propiofenona té una estructura lleugerament més impedida estèricament que l'acetofenona, això fa que al substrat li costi apropar-se al centre actiu del catalitzador heterogeni i per això els valors de conversió són inferiors, no obstant, aquest mateix impediment estèric afavoreix la formació majoritària d'un dels enantiòmers respecte l'altre, tal i com es pot veure en els valors de excessos enantiomèrics de la taula.

Si es comparen els valors de TON obtinguts en CH_2Cl_2 , del complex *cis-fac*- Δ - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}](\text{BF}_4)$ immobilitzat sobre AlPO_4 (TON = 408) i sobre AlPO_4 -sepiolita (TON = 700.8), es pot veure que al incorporar la sepiolita al suport sòlid s'aconsegueix un major valor de TON, i per tant, una major estabilitat del complex, i també s'aconsegueix augmentar la quantitat de matèria orgànica fixada al suport, 15.9 % enfront del 9.5 % aconseguit amb el AlPO_4 amorf com a suport (Veure Taula IV-1).

IV.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha sintetitzat el complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) immobilitzat sobre els suports sòlids AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita funcionalitzats.

El complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) immobilitzat ha estat caracteritzat mitjançant tècniques espectroscòpiques (FTIR, UV-Vis-DR i ICP-AES). Això ha permès confirmar la correcta immobilització del complex homogeni sobre els suports sòlids inorgànics prèviament funcionalitzats i activats.

S'ha provat l'activitat catalítica del complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) immobilitzat sobre el suport AlPO₄ envers la hidrogenació asimètrica de dobles enllaços de substrats tal com dimetilacetonat, 2-acetamidoacrilat de metil i 2-acetamidocinamat de metil. En tots els casos s'han obtingut conversions i excessos enantiomèrics superiors al 99 %, en CH₂Cl₂ i condicions de P_{H₂} = 6.8 bar i T = 50-70°C. S'ha pogut determinar el TON del catalitzador heterogeneïtzat sobre AlPO₄ mitjançant hidrogenacions successives de diferents substrats de tipus olefínic arribant a un valor de 408 cicles catalítics després de gairebé 2 mesos de treball continu, mantenint l'enantioselectivitat intacta.

Aquestes mateixes proves catalítiques es van portar a terme en primer lloc en MeOH, observant-se que en 5 reaccions es produïa el total desancorament del complex immobilitzat sobre AlPO₄. Al treballar a temperatures tant altes es produeix una reacció de transesterificació entre el dissolvent i el suport sòlid que provoca el desancorament del complex i, per tant, el final dels processos catalítics successius. Per tant, es va concloure que el MeOH no és un dissolvent adient si les condicions de reacció inclouen temperatures molt altes.

S'han fet estudis cinètics del complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) en condicions homogènies (MeOH i CH₂Cl₂) i immobilitzat sobre el suport sòlid AlPO₄ (en CH₂Cl₂). Mitjançant la comparació dels valors de TOF vs T per als 3 sistemes catalítics s'han pogut obtenir uns paràmetres cinètics que permeten afirmar que el complex treballa seguint un mateix mecanisme, tant en condicions homogènies com heterogènies.

S'ha provat l'activitat catalítica del complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) immobilitzat sobre el suport AlPO₄-sepiolita envers la hidrogenació asimètrica de substrats carbonílics, com l'acetofenona i la propiofenona, a alta pressió (P_{H₂} = 85 bar) i temperatures de reacció entre 25-50°C, obtenint-se valors de conversió moderats i excessos enantiomèrics baixos. També s'ha determinat el TON mitjançant hidrogenacions successives de diferents substrats de tipus carbonílic, arribant a un valor de 700.8 cicles catalítics després de gairebé 2 mesos de treball continu.

La comparació dels valors de TON obtinguts ha permès concloure que la sepiolita aporta una major estabilitat al complex.

A partir dels resultats experimentals obtinguts al treballar amb el complex *cis-fac*- Δ -[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) en fase homogènia i heterogènia, en la hidrogenació enantioselectiva del dimetilitaconat amb diferents solvents, metanol i CH₂Cl₂, es comprova no només que el lligand tridentat *bpea* incorpora una notable robustesa al complex, com demostren els elevats valors de TON (6382 en metanol i 4424 en CH₂Cl₂) obtinguts en fase homogènia, sino que promou una elevada enantioselectivitat (ee > 99 %).

IV.5 Secció Experimental

IV.5.1 Instrumentació i mesures

Els espectres FTIR dels diferents sistemes s'han realitzat en un espectrofotòmetre d'infraroig ABB Bomen MB series, realitzant un escombrat de nombre d'ona de 500 a 4000 cm⁻¹. Els espectres FTIR es van realitzar després d'una dilució de les mostres al 15 % en pes en KBr, i equilibrat com a mínim durant 1 hora a 200 °C sota un flux de nitrogen (50 mL/min).

Els espectres UV-Vis-DR s'han realitzat en un espectrofotòmetre de reflectància difusa Varian Cary 1E, realitzant escombrats corresponents a longituds d'ona entre 200 i 800 nm i utilitzant BaSO₄ com a referència.

Els espectres d'Emissió Atòmica s'han enregistrat amb un espectròmetre d'emissió atòmica de plasma model Thermo Elemental Iris Interpid HR. Per a l'anàlisi es preparen solucions àcides aquoses dels sòlids (0.02 g en 100 mL).

IV.5.2. Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i Panreac i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q. El RuCl₃·2.4H₂O ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

IV.5.3. Preparacions

IV.5.3.1 Síntesi dels suports

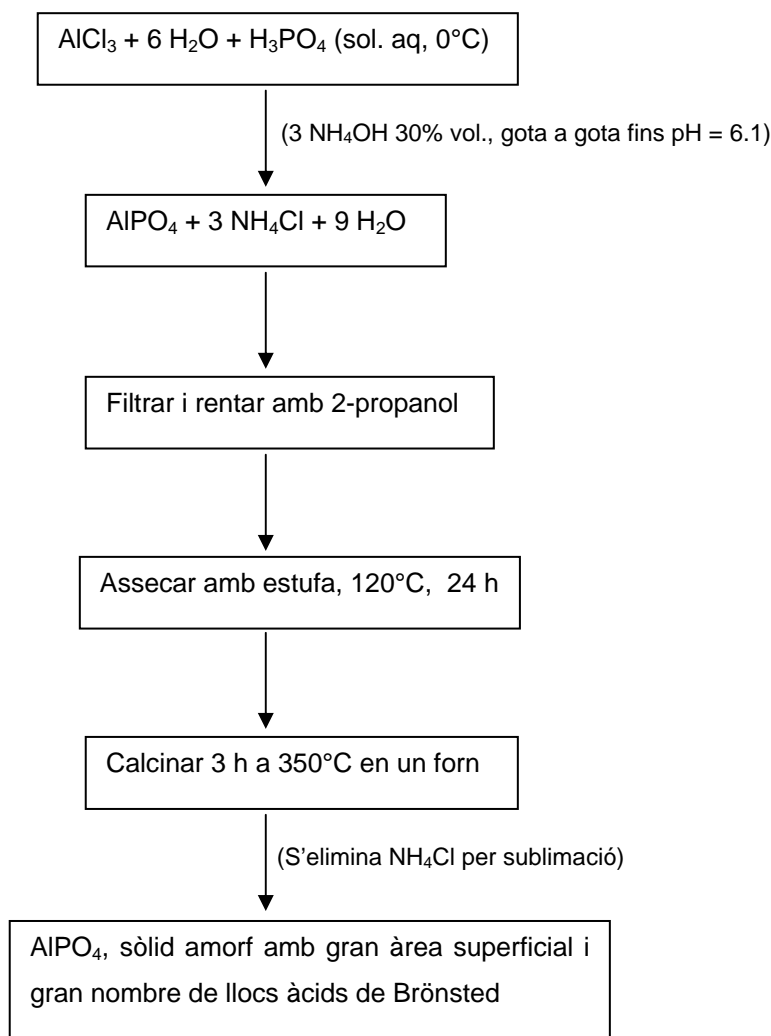
- AlPO_4 amorf (Al/P = 1)

La síntesi resumida es mostra en l'Esquema IV-2. Es porta a terme a partir d'una solució aquosa de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i àcid fosfòric (85% en pes), a temperatura constant de 0°C i augmentant el pH fins a 6.1 per addició gota a gota d'una solució aquosa d'hidròxid d'amoni (30% vol.), d'on s'obté la lenta precipitació del sòlid amorf. Aquest sòlid es renta amb alcohol isopropílic i s'asseca en una estufa a 120°C durant 24 hores. El sòlid resultant, de tamany de partícula inferior a 0.149 mm, es sotmet a calcinació en un forn mufla elèctric a 350°C abans de ser utilitzat com a suport.

Finalment, el sòlid AlPO_4 amorf sintetitzat té una àrea superficial externa $S_{\text{BET}} = 211 \text{ m}^2/\text{g}$. Les quantitats d'agents valorants absorbides pel suport AlPO_4 són $352 \mu\text{mol/g}$ d'àcid benzoic, $200 \mu\text{mol/g}$ de piridina i $249 \mu\text{mol/g}$ de 2,6-dimetilpiridina.

- AlPO_4 -sepiolita (20-80% en pes)

S'ha portat a terme seguint el mateix procediment descrit anteriorment amb una única variació: en el medi inicial, a part de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i àcid fosfòric, també s'hi afegeix la quantitat adient de Sepiolita natural ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Al final del procés la Sepiolita incorpora una fina capa externa de AlPO_4 que li fa adquirir superficialment les propietats físico-químiques d'aquest compost, quedant així activat per a la seva posterior funcionalització. El sòlid AlPO_4 -sepiolita sintetitzat té una àrea superficial externa $S_{\text{BET}} = 139 \text{ m}^2/\text{g}$. Les quantitats d'agents valorants absorbides pel suport AlPO_4 són $393 \mu\text{mol/g}$ d'àcid benzoic, $198 \mu\text{mol/g}$ de piridina i $128 \mu\text{mol/g}$ de 2,6-dimetilpiridina.



Esquema IV-2. Representació esquemàtica del procediment per preparar els suports amorfs AlPO_4 amb gran àrea superficial ($\text{SBET} = 211 \text{ m}^2$) i un gran nombre de grups àcids Brønsted ($249 \text{ } \mu\text{mol/g}$).

IV.5.3.2 Immobilització covalent del complex homogeni *cis-fac-Δ*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{(R)-(bpea)}\}\{\text{(S)-(BINAP)}\}](\text{BF}_4)$ sobre els suports AlPO_4 i AlPO_4 -sepiolita

El primer pas s'inicia amb la funcionalització del suport amorf de AlPO_4 o AlPO_4 -sepiolita per reacció amb etilendiamina. S'introdueixen 30 g del suport en un matràs, juntament amb 80 mL d'èter etílic i 4 mL d'etilendiamina, i es deixa en agitació durant 1 hora en un rotavapor a temperatura ambient. D'aquesta manera, es procedeix a la homogeneïtzació de la mescla en la mínima quantitat de dissolvent. A continuació s'elimina el dissolvent per escalfament (2 hores) en un bany d'aigua i per últim, s'introdueix el matràs en un forn microones, 10 minuts a 380 W.

Un cop fred, s'elimina de la superfície del sòlid la part d'etilendiamina que no ha reaccionat mitjançant varis rentats (2-3) amb etanol (100 mL).

En el segon pas, anomenat d'activació, es procedeix a la síntesi del lligand *bpea* (N,N'-bis-(2-piridilmetil)etilamina) ancorat als suports AlPO_4 o AlPO_4 -sepiolita funcionalitzats. En un matràs de 250 mL s'introdueixen 30 g del suport funcionalitzat juntament amb una dissolució de 4.5 g de 2-picolilclorur en 100 mL d'etanol. Un cop homogeneïtzada la mescla, després de 30 minuts en el rotavapor a temperatura ambient, es puja la temperatura del bany fins a 80-90°C i s'afegeix una dissolució aquosa de NaOH (2.5 g en 15 mL) durant 90 minuts (2 mL cada 10 minuts). Durant la reacció s'observa un color rosa intens que esdevé vermell pàl·lid al finalitzar la reacció i arribar a temperatura ambient. A continuació es filtra el sòlid i es renta repetidament amb etanol (100 mL) per eliminar el reactiu 2-picolilclorur que no ha reaccionat.

En el tercer i últim pas, es procedeix a la síntesi del complex de coordinació de Ru fixat covalentment als suports de AlPO_4 o AlPO_4 -sepiolita. Es parteix de 8 g del suport activat (AlPO_4 o AlPO_4 -sepiolita) amb el lligand *bpea* i es manté en agitació, sota atmosfera d'argó, durant 1 hora amb 0.4 g de RuCl_3 (1.6 mmols) en un matràs que conté MeOH sec (20 mL). A continuació s'afegeixen 0.118 g de LiCl i 0.192 mL de NEt_3 i la mescla de reacció es manté en agitació durant 30 minuts. Finalment, s'afegeixen al matràs 1.03 g del lligand difosfina quiral (*S*)-BINAP ((2,2'-bis-difenilfosfino)-1,1'-binaftil) i la reacció es manté a reflux durant 2 hores. Quan la reacció es refreda a temperatura ambient s'afegeixen al matràs 30 mL de metanol i es filtra, obtenint-se un sòlid marró, el complex de Ru immobilitzat, que es renta (x2) amb metanol per eliminar els reactius que no han reaccionat.

IV.5.4 Procediment general per a la hidrogenació catalítica

Les hidrogenacions catalítiques dels substrats de tipus olefínic s'han portat a terme en un hidrogenador convencional de baixa pressió (Parr Inst. Co., Mod. 3911) en condicions de pressions i temperatures controlades, seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁸ Les reaccions s'han portat a terme en dos dissolvents diferents, MeOH i CH_2Cl_2 (20 mL), utilitzant varies concentracions de substrats i diferents quantitats del complex *cis-fac*- Δ - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}\{(\text{R})\text{-}(\text{bpea})\}\{(\text{S})\text{-}(\text{BINAP})\}\}\text{(BF}_4\text{)}$ immobilitzat per obtenir varies relacions [subs]/[cat].

En tots els casos, la pressió inicial d'hidrogen va ser de 6.8 bar i les temperatures dins d'un rang de 50-70 °C. El MeOH (p.a. 99% Scharlau), CH_2Cl_2 (p.a. 99% Panreac) i hidrogen (99.999% SEO) es van utilitzar sense posterior purificació. Els substrats dimetilacetonat i 2-acetamidoacrilat de metil van ser subministrats per Aldrich, p.a. i el 2-acetamidocinamat es va sintetitzar per esterificació del corresponent àcid 2-acetamidocinàmic (Aldrich, p.a.) mitjançant

reflux amb un complex de trifluorur de bor-metanol (Merck).²⁷ L'anàlisi dels productes de la hidrogenació es va realitzar en un cromatògraf de gasos Konig-3000 equipat amb una columna quiral β -ciclodex Supelco (Beta Dex 120). Els experiments successius en les reaccions heterogènies es van realitzar després de filtrar els productes de la reacció.

Les velocitats de reacció i les freqüències de repetició ($\text{TOF}_{\text{màx}}$) es van calcular a partir de les velocitats de reacció inicials. Aquestes es van obtenir per ajust de mínims quadrats dels pendents de les representacions gràfiques del decreixement lineal de la pressió inicial d'hidrogen vs el temps de reacció. Com que aquestes representacions gràfiques són pràcticament lineals fins a conversions del 70-90%, la determinació de les velocitats inicials és directa. Les freqüències de repetició (TOF) dels sistemes heterogenis es van determinar a partir de les quantitats de complex de Ru ancorat covalentment a les superfícies del sòlid mesurat mitjançant experiments de ICP-AES.

Les configuracions absolutes i els excessos enantiomèrics van ser obtinguts a partir del poder rotatori de les mostres, mesurat amb un polarímetre P20 (Bellingham & Stanley LTD). En aquest sentit, el dimetil-(R)-(+)-metilsuccinat, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 11.0^{\circ}$ ($c = 1$, CHCl_3) i el metil-(R)-3-hidroxi-butirat, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 50.0^{\circ}$ ($c = 1.3$, CHCl_3), van ser obtinguts d'Aldrich. L'èster metílic de la N-acetil-(S)-fenil-alanina es va sintetitzar per esterificació del corresponent N-acetil-(S)-fenil-alanina (Aldrich), mitjançant reflux amb un complex trifluorur de bor-metanol. (Merck),^{27a} $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 18.3^{\circ}$ ($c = 8$, CH_2Cl_2). Per obtenir els èsters metílics de la N-acetil-(S)-alanina també va ser necessari sintetitzar la N-acetil-(S)-alanina via acetilació de l'alanina (Aldrich) amb anhídrid acètic i posterior esterificació,^{27a} $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 14.8^{\circ}$ ($c = 4$, CH_2Cl_2).

Les hidrogenacions catalítiques dels substrats de tipus carbonílic s'han portat a terme en un Reactor Parr 5500 Series Compact Reactor-4836 Controler. Les reaccions s'han portat a terme en MeOH (40 mL), a una pressió d'hidrogen de 85 bar i temperatures en un rang de 25-50 °C. Els substrats carbonílics acetofenona i propiofenona han estat subministrats per Aldrich i utilitzats sense posterior purificació.

²⁷ (a) Vogel, A. I. *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited: London, 1989; p. 1079. (b) Vogel, A. I. *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited: London, 1989; p. 1273.

IV.6 Material Suplementari

Taula IV-S1. Paràmetres característics utilitzats per a la separació cromatogràfica dels productes obtinguts en la hidrogenació dels diferents substrats, utilitzant una columna capil·lar quiral (Supelco BETA DEX 120), i temps de retenció dels mateixos. En tots els casos s'ha utilitzat com a gas portador nitrogen 100 mL/min, split 100/1 i temperatures d'injecció i detector 220°C i 300°C, respectivament.

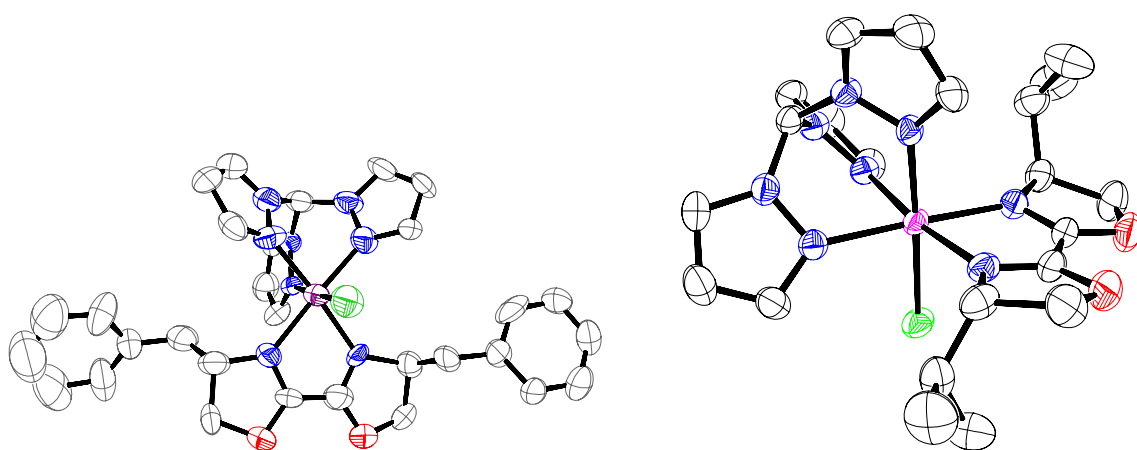
Substrat	t_{ret} substrat (min)	t_{ret} producte (min)	T inicial (°C)	T final (°C)	Rampa (°C/min)
Dimetilacetonat	67.2	66.7/67.5	70	75	3
2-acetamidoacrilat de metil	56.1	55.5/55.6	70	70	-
2-acetamidocinamat de metil	69.0	64/64.2	170	200	2
Acetoacetat de metil	5.5	5.1	120	120	-
Acetofenona	18.16	23.08/23.79	60	120	3
Propiofenona	26.56	33.41/34.12	60	120	3

Taula IV-S2. Àrea superficial i propietats àcid-base dels suports sòlids utilitzats en la immobilització del complex de Ru obtingudes mitjançant valoració amb piridina, 2,6-dimetilpiridina i àcid benzoic.

Suport	S_{BET} (m ² /g)	Acidesa (µmol/g)		Basicitat (µmol/g)
		Piridina	Dimetilpiridina	Àc. Benzoic
AlPO ₄	211	200	249	352
Sepiolita	233	10	13	115
AlPO ₄ -sepiolita	139	198	128	393

El AlPO₄ amorf és un sòlid inorgànic d'elevada superfície i gran número de centres àcids superficials, procedents de "defectes" superficials de la xarxa tridimensional "-P-O-Al-" respectivament, així com de centres bàsics Brønsted i Lewis, deguts als enllaços corresponents a Al-O-H i P-Ö-Al. Aquest número és molt variable, depenent del mètode de síntesi utilitzat: temperatura, pH, velocitat, ordre d'addició dels reactius, etc.

Síntesi, estructura, propietats redox i activitat catalítica de nous complexos de Ru que contenen el lligand N-tridentat *tpm* i lligands de tipus oxazolina: avaluació dels efectes electrònics i geomètrics.



En aquest capítol es descriu la síntesi, estructura i propietats redox d'una nova família de complexos de Ru que contenen lligands oxazolínics neutres o aniònics, juntament amb els lligands N-tridentats *tpm* i *trpy*. Aquesta combinació de lligands permetrà observar i quantificar tant els efectes electrònics com geomètrics sobre les propietats espectroscòpiques i electroquímiques dels complexos. Finalment, es provarà la reactivitat dels complexos Ru-OH₂ en relació a l'epoxidació del substrat trans-estilbè, i es relacionaran els resultats catalítics obtinguts amb la geometria i propietats redox dels diferents lligands coordinats al Ru.

Taula de continguts

V.1 Introducció.....	109
V.2 Objectius.....	111
V.3 Resultats i Discussió.....	113
V.3.1 Síntesi i Estructura en estat sòlid.....	113
V.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques.....	124
V.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).....	124
V.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis.....	136
V.3.2.3 Propietats redox.....	138
V.3.3 Reactivitat de les espècies Ru=O.....	147
V.4 Conclusions.....	150
V.5 Secció Experimental.....	152
V.5.1 Instrumentació i mesures.....	152
V.5.2 Materials.....	152
V.5.3 Preparacions.....	153
V.5.3.1 [Ru ^{II} Cl(S,S-box-C)(tpm)](BF ₄), 2fc i [Ru ^{II} Cl(S,S-box-O)(tpm)], 2fo	153
V.5.3.2 [Ru ^{II} (S,S-box-C)(tpm)OH ₂](BF ₄) ₂ , 3fc	154
V.5.3.3 [Ru ^{II} (S,S-box-O)(tpm)OH ₂](BF ₄), 3fo	155
V.5.3.4 [Ru ^{II} Cl(iPr-box-C)(tpm)](BF ₄), 4fc i [Ru ^{II} Cl(iPr-box-O)(tpm)], 4fo	156
V.5.3.5 [Ru ^{II} (iPr-box-C)(tpm)OH ₂](PF ₆) ₂ , 5fc	156
V.5.3.6 [Ru ^{II} (iPr-box-O)(tpm)OH ₂](PF ₆), 5fo	157
V.5.4 Procediment general per a l'epoxidació catalítica del trans-estilbè.....	157
V.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X.....	158
V.6 Material Suplementari.....	159

Capítol V. Síntesi, estructura, propietats redox i activitat catalítica de nous complexos de Ru que contenen el lligand N-tridentat tpm i lligands de tipus oxazolina: avaluació dels efectes electrònics i geomètrics.

V.1 Introducció

En el camp de la catàlisi redox, la relació entre el comportament catalític i l'estructura del catalitzador es complica per la presència dels múltiples estats redox al llarg de les diferents espècies implicades en el cicle catalític. Per tant, en aquest camp, és de gran importància la caracterització cinètica i termodinàmica de les reaccions que experimenten les espècies amb diferent estat d'oxidació d'un catalitzador.

Les propietats redox per un metall de transició donat, poden ser, en principi, modulables a través de la naturalesa dels lligands enllaçats al centre metàl·lic.¹ Amb aquesta finalitat, Lever va introduir un paràmetre associat a un lligand particular, anomenat E_L , amb l'objectiu d'intentar predir el potencial redox, E° , d'una parella redox $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ donada.² Les equacions de Lever treballen més o menys bé per complexos que presenten només un estat d'oxidació accessible. En concret, el potencial redox de la parella Ru^{III}/Ru^{II} per un complex polipiridílic de tipus RuN_6 octaèdric és un exemple molt adient. El paràmetre de Lever es defineix com el sumatori dels valors E_L individuals per cada lligand enllaçat al centre metàl·lic però no té en compte la geometria dels lligands implicats i tampoc contempla la possibilitat de processos de transferència múltiple d'electrons.³ La predicció dels potencials redox pels complexos que experimenten processos de transferència múltiple d'electrons només es pot fer a través de correlacions de tipus empíric, com ara la correlació de Meyer-Lever descrita recentment.^{2,3} El coneixement detallat de l'estructura electrònica d'un complex de metall de transició a diferents estats d'oxidació permetria la predicció/càlcul de potencials redox significatius.

Actualment, les eines computacionals disponibles, que poden realitzar aquest tipus de tasca amb una relació cost-eficiència raonables estan basades en mètodes de teoria de densitat funcional (DFT). No obstant, els resultats obtinguts fins ara, utilitzant càlculs DFT, poden considerar-se en els seus inicis i estan, certament, lluny de ser precisos.⁴

¹ Szczepura, L.F.; Maricich, S.M.; See, R.F.; Churchill, M.R.; Takeuchi, K. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4198-4205.

² Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271-1285.

³ Masllorens, E.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Lobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306-5307.

⁴ Cramer, C.J. in "Essentials of Computational Chemistry", John Wiley and Sons Ltd., **2002**, pp., 379-381.

Els complexos polipiridílics de Ru han estat extensament estudiats al llarg dels anys perquè gaudeixen d'una combinació única de propietats químiques, electroquímiques i fotoquímiques,⁵ que han permès l'exploració d'una gran varietat de camps, incloent la fotoquímica i fotofísica,⁶ bioinorgànica⁷ i catàlisi.⁸ Concretament, s'han investigat els complexos de tipus Ru-OH₂ amb lligands nitrogenats per tal de desenvolupar nous catalitzadors per processos d'oxidació orgànica i inorgànica. Pels processos oxidatius, el grup Ru-oxo és, principalment, l'espècie activa per aquest tipus de química i ha demostrat ser capaç d'oxidar una gran varietat de substrats, incloent, entre d'altres, alcohols, alquens,^{9,10} o fins i tot, alcans.¹¹

Concretament, els lligands de tipus oxazolínic han demostrat ser un tipus de lligand molt apropiat degut a la seva senzilla accessibilitat sintètica, naturalesa modular i aplicabilitat en una gran varietat de transformacions catalitzades per metalls.¹²⁻¹⁴

En el camp de la catàlisi per metalls de transició, els lligands coordinats al centre metàl·lic tenen un paper fonamental ja que depenen de les propietats estèriques i electròniques que el

⁵ (a) Griffith, W.P. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 179-185. (b) Wing-Sze Hui, J.; Wong, W.T. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *172*, 389-436. (c) Clarke, M.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 69-93. (d) Meyer, T.J.; Huynh, M.H.V. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140-8160.

⁶ (a) Organic and Inorganic Photochemistry; Ramamurthy, V.; Schanze, K.S., Eds.; M. Dekker: New York, **1998**. (b) Thompson, D.W.; Schoonover, J.R.; Graff, D.K.; Fleming, C.N.; Meyer, T.J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **2000**, *137*, 131-134. (c) Keefe, M.H.; Benkstein, K.D.; Hupp, J.T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201-228. (d) Romero, M.I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Collomb-Dunand-Sauthier, M.N.; Deronzier, A.; Parella, T.; Stoekli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1689-1694. (e) Balzani, V.; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97-115. (f) Dattelbaum, D.M.; Hartshorn, C.M.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4938-4939. (g) Nikolau, S.; Toma, H.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 352-359. (h) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; González, G.; Martínez, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5403-5409.

⁷ (a) Kelly, S.O.; Barton, J.K. *Science* **1999**, *283*, 375-381. (b) Hall, D.B.; Holmlin, R.E.; Barton, J.K. *Nature* **1996**, *382*, 731-735. (d) Weatherly, S.C.; Yang, I.V.; Thorp, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1236-1237.

⁸ (a) Murahashi, S.I.; Takaya, H.; Naota, T. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 19-24. (b) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599-2660. (c) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoekli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150-4156. (d) Jauregui-Haza, U.J.; Dessoudeix, M.; Kalck, Ph.; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. *Catal. Today*. **2001**, *66*, 297-302.

⁹ (a) Binstead, R.A.; MacGuire, M.E.; Doveloglou, A.; Seok, W.K.; Roecker, L.E.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 173-186. (b) Catalano, V.J.; Heck, R.A.; Immoos, C.E.; Ohman, A.; Hill, M.G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2150-2157. (c) Che, C.M.; Cheng, K.W.; Chan, M.C.W.; Lau, T.C.; Mak, C.K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7996-8000. (d) Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Einaga, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 3467-3469.

¹⁰ (a) Stultz, L.K.; Binstead, R.A.; Reynolds, M.S.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2520-2532. (b) Jitsukawa, K.; Oka, Y.; Einaga, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 3467-3469. (c) Zhang, R.; Yu, W.-Y.; Lai, T.-S.; Che, C.-M. *Chem. Commun.* **1999**, 409-410. (d) Jitsukawa, K.; Shiozaki, H.; Masuda, H. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 1491-1494.

¹¹ Yamaguchi, M.; Kumano, T.; Masui, D.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2004**, 798-799.

¹² (a) Jiang, Y.; Jiang, Q.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3817-3818. (b) Braunstein, P.; Fryzuk, M.D.; Naud, F.; Rettig, S.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 589-594. (c) Burguete, M.I.; Fraile, J.M.; García, J.I.; García-Verdugo, E.; Luis, S.V.; Mayoral, J.A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3905-3908. (d) Ostergaard, N.; Jensen, J.F.; Tanner, D. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 6083-6088. (e) McManus, H.A.; Guiry, P.J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151-4202 (f) Le Maux, P.; Abrunhosa, I.; Berchel, M.; Simonneaux, G.; Gulea, M.; Masson, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2569-2573 (g) Tse, M.K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Döbler, C.; Anilkumar, G.; Hugl, H.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 987-990.

¹³ (a) Hua, X.; Shang, M.; Lappin, A.G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3735-3740. (b) Gomez, M.; Muller, G.; Rocamora, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 769.

¹⁴ Rechavi, D.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3467-3494.

l·ligand sigui capaç de transferir al centre metàl·lic, es pot controlar la reactivitat del catalitzador en termes de selectivitat i eficiència.

Els factors que governen l'activitat catalítica en les reaccions de catàlisi asimètrica són interpretats, normalment, en base a l'impediment estèric del catalitzador, afectat per la temperatura i el dissolvent, etc.¹⁵ Recentment, però, s'ha parat molta atenció a l'influència dels efectes electrònics, tant dels l·ligands com dels substrats, sobre l'enantioselectivitat en les reaccions catalítiques asimètriques.^{16 - 18} L'estudi d'aquest tipus d'influència sobre els catalitzadors i les seves propietats serà el fil conductor d'aquest capítol V.

V.2 Objectius

Un dels objectius d'aquest capítol va ser la síntesi d'una família de complexos de Ru amb fórmula general $[Ru^{II}(T)(B)(X)]^{n+}$ contenint el l·ligand facial N-tridentat (T) *tpm* (trispirazolilmetà) i els l·ligands quirals bidentats (B) *S,S-box-C* (4,4'-dibenzil-4,4',5,5'-tetrahidro-2,2'-bioxazola), *S,S-box-O* (2-[[[(1'S)-1'-(hidroximetil)-2'-fenil]etilcarboxamida]-(4S)-4-benzil-4,5-dihidrooxazola), *iPr-box-C* ((4S,4'S)-(-)-4,4',5,5'-tetrahidro-4,4'-bis(1-metiletil)-2,2'-bioxazola) i *iPr-box-O* (2-[[[(1'S)-1'-(hidroximetil)-2'-dimetil]etilcarboxamida]-(4S)-(-)-4,5-tetrahidro-4,4'-bis(1-metiletil)-2,2'-bioxazola) essent el l·ligand X, Cl⁻ o H₂O (Veure Gràfic V-1). Un cop sintetitzats, els complexos seràn caracteritzats espectroscòpicament i estructuralment, tant en estat sòlid com en solució.

Amb els aquocomplexos perfectament caracteritzats, un altre dels objectius plantejat és l'estudi de l'activitat catalítica dels mateixos en reaccions d'epoxidació de dobles enllaços olefínics, com el substrat trans-estilbè. Aquest estudi catalític es va realitzar conjuntament amb una família de complexos de Ru contenint els mateixos l·ligands oxazolítics, i el l·ligand N-tridentat meridional *trpy* (terpiridina) (sintetitzats i perfectament caracteritzats en el grup de recerca), de manera que es pogués obtenir informació sobre com afecten les diferents geometries i/o propietats electròniques dels l·ligands sobre el comportament catalític dels complexos.

Així doncs, s'avaluarà quins són els efectes de canviar un l·ligand tridentat facial (*tpm*) per un meridional (*trpy*) o de modificar els substituents de l'anell oxazolina (Ph vs iPr).

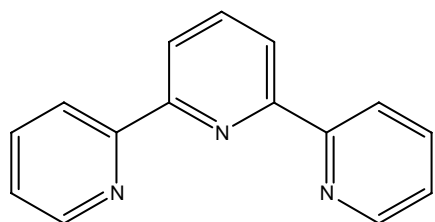
¹⁵ Xu, J.X.; Wei, T.Z.; Zhang, Q.H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 10146-10151.

¹⁶ (a) Wong, H.L.; Tian, Y.; Chan, K.S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7723-7726. (b) Xu, J.X.; Ma, L.G.; Jiao, P. *Chem. Commun.* **2004**, 1616-1617. (c) Ma, L.G.; Jiao, P.; Zhang, Q.H.; Xu, J.X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3718-3734. (d) Xu, J.X.; Wei, T.Z.; Zhang, Q.H. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6860-6866.

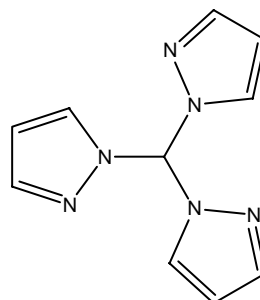
¹⁷ (a) Flanagan, S.P.; Guiry, P.J. *J. Organometal. Chem.* **2006**, 691, 2125-2154. (b) Tu, T.; Hou, X.-L.; Dai, L.-X. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3847-3852. (c) Fu, Y.; Hou, G.-H.; Xie, J.-H.; Xing, L.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8157-8160. (d) Cavallo, L.; Jacobsen, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6202-6207. (e) Busacca, C.A.; Grossbach, D.; So, R.C.; O'Brien, E.M.; Spinelli, E.M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 595-598.

¹⁸ (a) Liu, H.; Xu, J.X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 244, 68-72. (b) Nakagawa, H.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Nagano, T.; Higuchi, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 3861-3867. (c) Nelson, D.W.; Gypser, A.; Ho, P.T.; Kolb, H.C.; Kondo, T.; Kwong, H.-L.; McGrath, D.V.; Rubin, A.E.; Norrby, P.-O.; Gable, K.P.; Sharpless, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1840-1858.

(T)

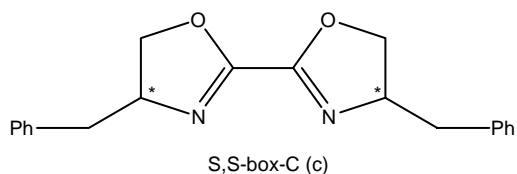


trpy (m)

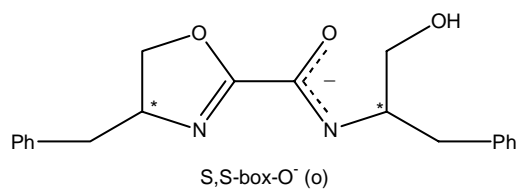


tpm (f)

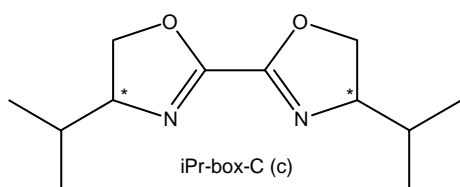
(B)



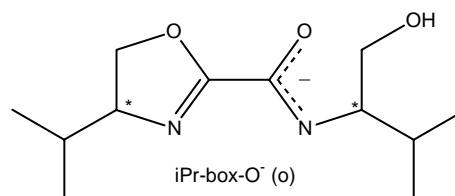
S,S-box-C (c)



S,S-box-O⁻ (o)



iPr-box-C (c)



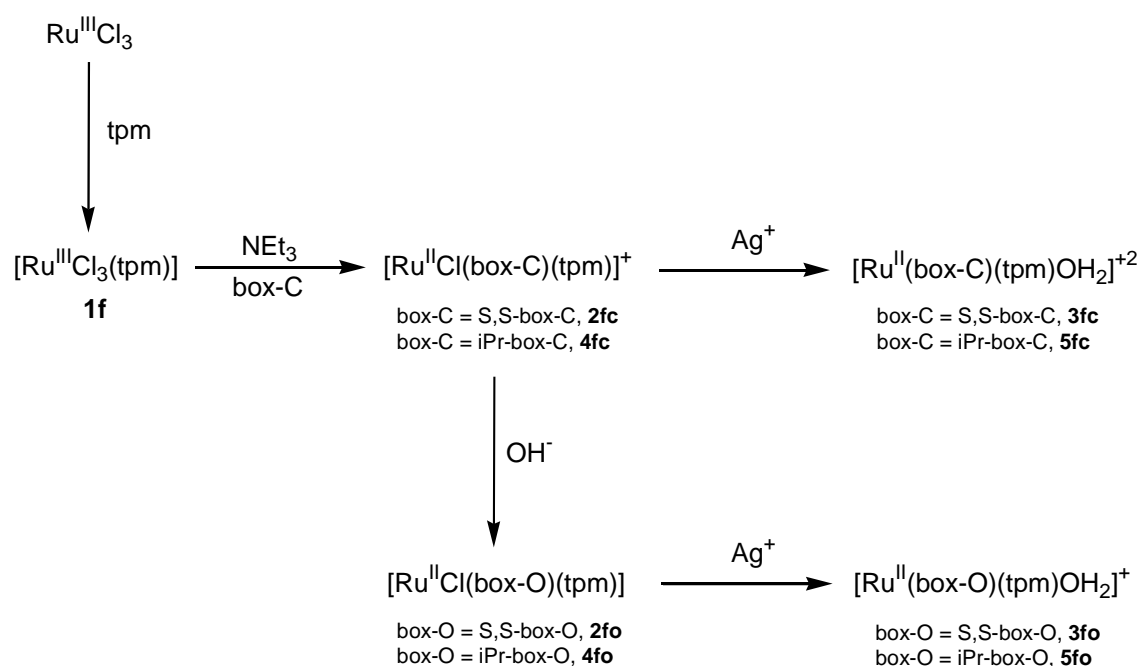
iPr-box-O⁻ (o)

Gràfic V-1. Dibuix dels lligands utilitzats al llarg del capítol.

V.3 Resultats i Discussió

V.3.1 Síntesi i Estructura en estat sòlid

La estratègia sintètica seguida per la preparació dels complexos descrits en aquest capítol es mostra de forma general en l'Esquema V-1. La nomenclatura **f**, fa referència a la disposició facial que adopta el lligand N-tridentat *tpm* al coordinar-se al centre metàl·lic de Ru. Les nomenclatures **c** i **o** fan referència a si el lligand bidentat quiral oxazolínic és neutre o aniónic, respectivament.



Esquema V-1. Ruta sintètica seguida en l'obtenció dels complexos descrits en aquest capítol.

Els complex triclroruteni $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{tpm})]$, **1f**, s'utilitza com a producte de partida, seguit d'una reducció mitjançant NEt_3 . A continuació s'afegeix el lligand bisoxazolínic, *box-C*, per formar els corresponents clorocomplexos de Ru(II), **2** i **4**. Al finalitzar la reacció s'obté una mescla de dos clorocomplexos: **2fc** i **2fo**, o **4fc** i **4fo**, segons el lligand oxazolínic utilitzat. Els clorocomplexos de Ru(II) **2fc** i **4fc** obtinguts en aquesta reacció són els esperats, on el lligand oxazolínic inicial resta intacte, però també s'obtenen uns altres clorocomplexos, **2fo** i **4fo**, on el lligand oxazolínic pateix un atac nucleofílic per part d'un grup OH^- , portant a un trencament d'un anell i generant així, els nous lligands oxazolínics-amidats asimètrics aniónics, *S,S-box-O* i *iPr-box-O* (Veure Gràfic V-1). Aquests complexos Ru-Cl es poden separar fàcilment mitjançant cromatografia en columna ja que els complexos **2fc** i **4fc** són catiónics, mentre que els complexos **2fo** i **4fo** són neutres.

Sota les mateixes condicions de reacció, però sense la presència del complex [(T)RuCl₃], els lligands *S,S*-box-C i *iPr*-box-C no pateixen cap transformació química, per tant, aquesta obertura de l'anell és atribuïda a un procés assistit pel metall, Ru, un cop que el lligand oxazolínic ja està coordinat, degut a un increment de l'electrofilia de l'àtom de C imínic. Aquest punt concorda amb el fet que només s'obté un tipus d'isòmer tant per **2fo** com per **4fo**, i donada la naturalesa asimètrica dels lligands *S,S*-box-O⁻ i *iPr*-box-O⁻ es podrien obtenir dos possibles isòmers per cada complex.

La relació de productes **2fo/2fc** i **4fo/4fc** pot ser controlada en funció del temps de reflux, mitjançant voltamperometria cíclica, augmentant aquesta relació en augmentar el temps i sense que tingui lloc la isomerització dels lligands *S,S*-box-O⁻ o *iPr*-box-O⁻ en **2fo** i **4fo**.

La síntesi dels lligands oxazolina es porta a terme, generalment en condicions bàsiques¹⁹ i els anells oxazolínics són força estables, tant en condicions bàsiques²⁰ com en presència de complexos de metalls de transició.²¹

Finalment, els complexos Ru-OH₂, **3** i **5**, s'obtenen fàcilment a partir dels corresponents clorocomplexos de Ru, **2** i **4**, en presència d'una quantitat estequiomètrica de Ag⁺.

Les estructures cristal·lines dels clorocomplexos de Ru, **2fc**, **2fo**, **4fc** i **4fo** han estat resoltes mitjançant difracció de Raigs-X. Els diagrames ORTEP juntament amb els esquemes de numeració es mostren en la Figura V-1(A-D). Les dades cristal·logràfiques i les distàncies i angles d'enllaç més rellevants es troben en les Taules V-1 a V-4.

En la Figura V-2 es mostren els diagrames ORTEP corresponents a uns complexos de Ru amb el lligand N-tridentat meridional, **m**, *trpy*, prèviament sintetitzats en el grup de recerca, amb la idea de poder establir comparacions entre les tres famílies de complexos de Ru(II).

En tots els casos, el centre metàl·lic de Ru presenta una coordinació de tipus octaèdrica distorsionada a on el lligand *trpy* s'enllaça de forma meridional i el lligand *tpm* de forma facial, a través dels seus 3 àtoms de N, i els lligands oxazolínics actuen de forma bidentada; el lligand clor completa la sisena posició de coordinació. Totes les distàncies i angles d'enllaç estan dins dels valors esperats per aquest tipus de complexos.²² En el cas del complex **2mo**, la part aniònica del lligand *box-O*⁻ està coordinada en trans a l'enllaç Ru-Cl; no s'han trobat evidències

¹⁹ (a) Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C.W.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195-15201. (b) Sirbu, D.; Consiglio, G.; Milani, B.; Kumar, P.G.A.; Pregosin, P.S.; Gischig, S. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2254-2262. (c) Desimoni, G.; Faita, G.; Jorgensen, K.A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561-3651. (d) Gómez, M.; Jansat, S.; Muller, G.; Maestro, M.A.; Mahía, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1077-1087. (e) Ghosh, A.K.; Mathivanan, P.; Cappiello, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1-45.

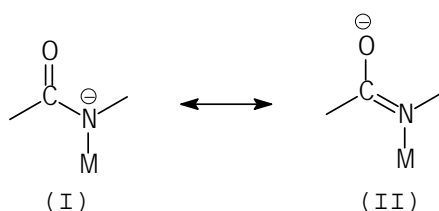
²⁰ Arrasate, S.; Lete, E.; Sotomayor, N. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2077-2082.

²¹ Srikanth, A.; Nagendrappa, G.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 7761-7765.

²² (a) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8385-8394. (b) Katz, N.E.; Fagalde, F.; Lis de Katz, N.D.; Mellace, M.G.; Romero, I.; Llobet, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3019-1023.

de la existència dels altres possibles isòmers geomètrics, ni en estat sòlid ni en solució. Pels complexos **2fo** i **4fo**, el lligand *box-O⁻* es troba coordinat en posició cis respecte el lligand Cl. En els complexos **2mo**, **2fo** i **4fo** s'observa que la distància corresponent a l'enllaç entre el centre metàl·lic de Ru i el N de l'anell oxazolínic que pateix l'obertura és superior a la distància entre el Ru i el N que correspon a l'altre anell oxazolínic (per **2mo**, Ru-N1 = 2.103 Å / Ru-N2 = 2.092 Å; per **2fo**, Ru-N1 = 2.137 Å / Ru-N2 = 2.049 Å; per **4fo**, Ru-N8 = 2.150 Å / Ru-N7 = 2.047 Å).

La deslocalització del doble enllaç carbonílic en els lligands de tipus amidat genera dues formes ressonants, I i II.

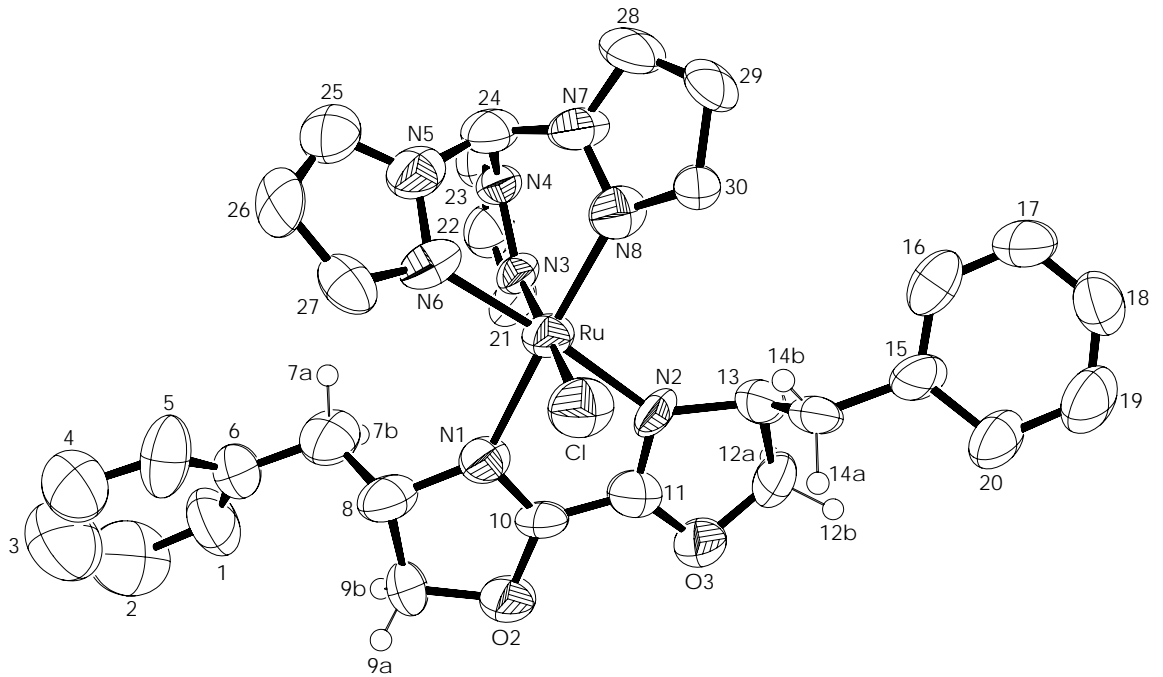


Els complexos amb alts estats d'oxidació afavoreixen la forma ressonant I, mentre que els de baixos estats d'oxidació afavoreixen la forma II.²³ Les estructures de Raigs-X dels complexos **2fo**, **2mo** i **4fo** presenten unes distàncies d'enllaç C-O i C-N (per **2fo**, C10-N1 = 1.308 Å i C10-O2 = 1.256 Å; per **2mo**, C10-N1 = 1.317 Å i C10-O2 = 1.270 Å; per **4fo**, C17-N8 = 1.320 Å i C17-O2 = 1.266 Å) que concorden amb una situació intermitja i per tant, apunten cap a una deslocalització de càrrega de l'esquelet NCO.

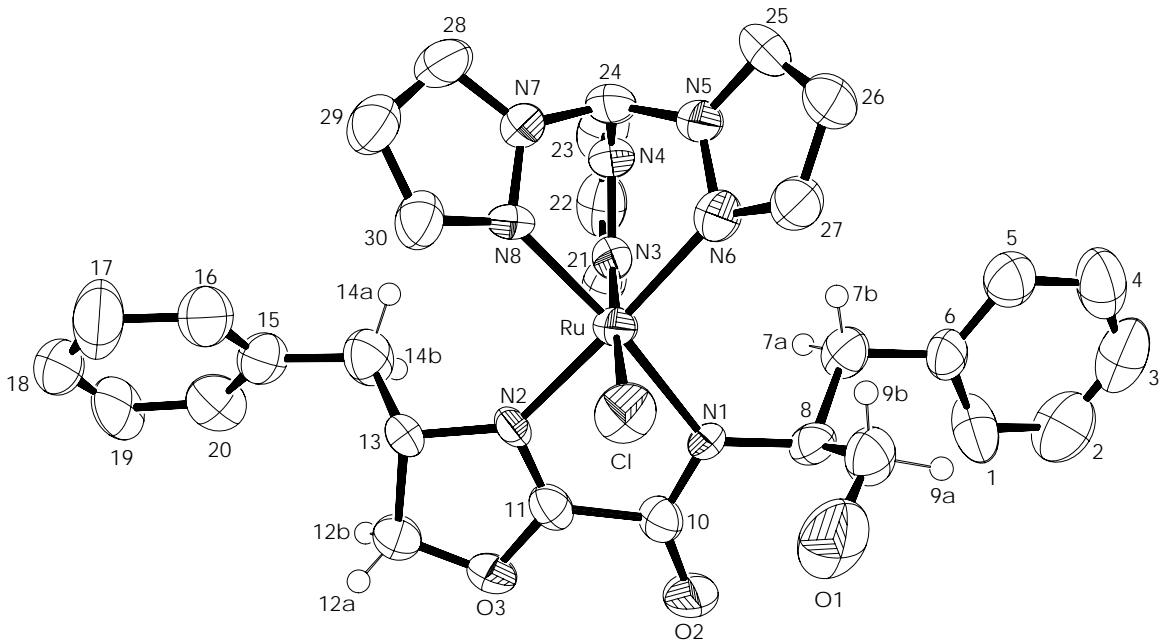
²³ (a) Diaddario, L.L.; Robinson, W.R.; Margerum, D.W. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1021-1025. (b) Freeman, H.C.; Taylor, M.R. *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 939-952. (c) Freeman, H.C.; Gauss, J.M.; Sinclair, R.L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 485-487. (d) Pal, P.; Drew, M.G.B.; Truter, M.R.; Tocher, D.A.; Datta, D. *New. J. Chem.* **2003**, 27, 786-789. (e) Sing, A.K.; Balamurugan, V.; Mukherjee, R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6497-6502. (f) Patra, A.K.; Ray, M.; Mukherjee, R. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 652-657. (g) Beckmann, U.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 1045-1056.

Figura V-1. Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat) de les estructures moleculars dels cations **2fc** (A), **4fc** (C) i els complexos neutrals **2fo** (B) i **4fo** (D).

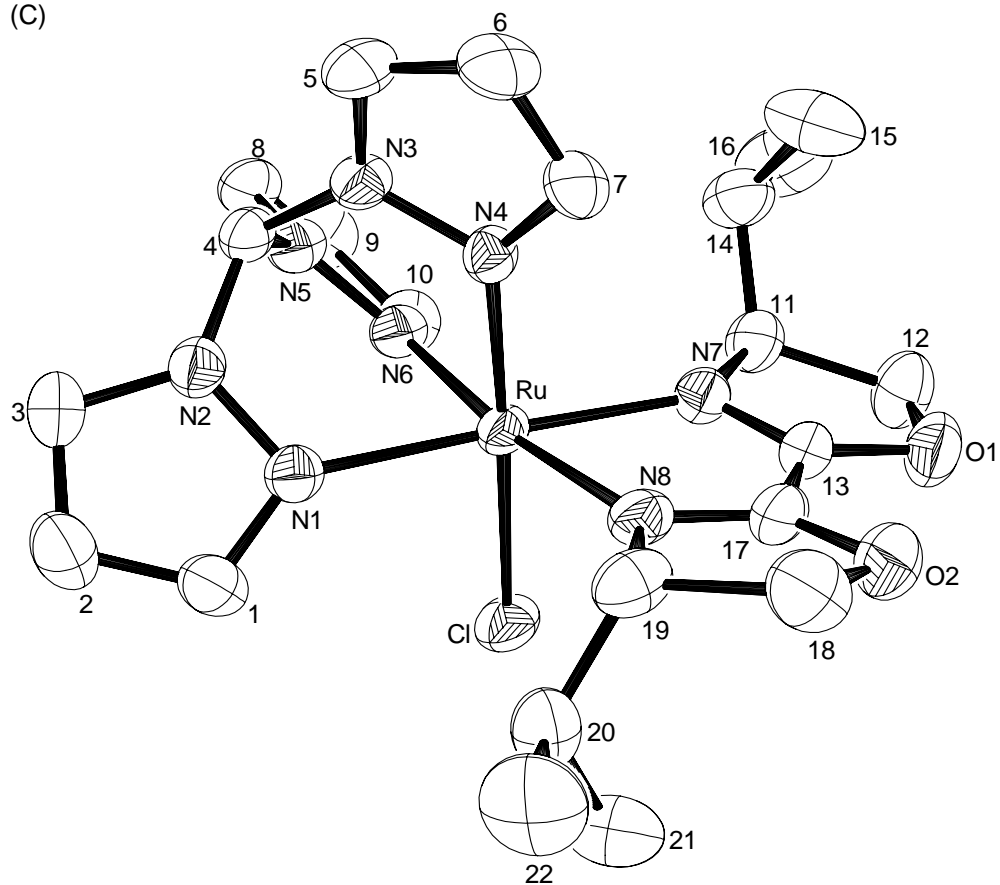
(A)



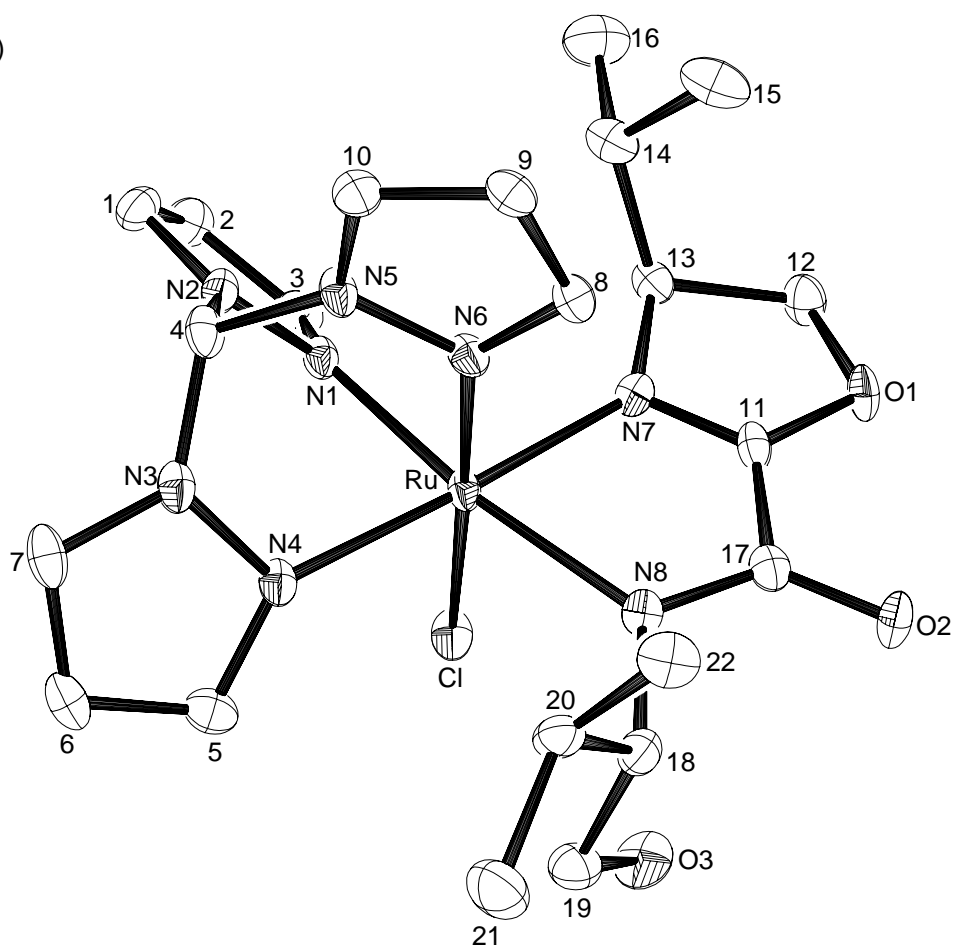
(B)



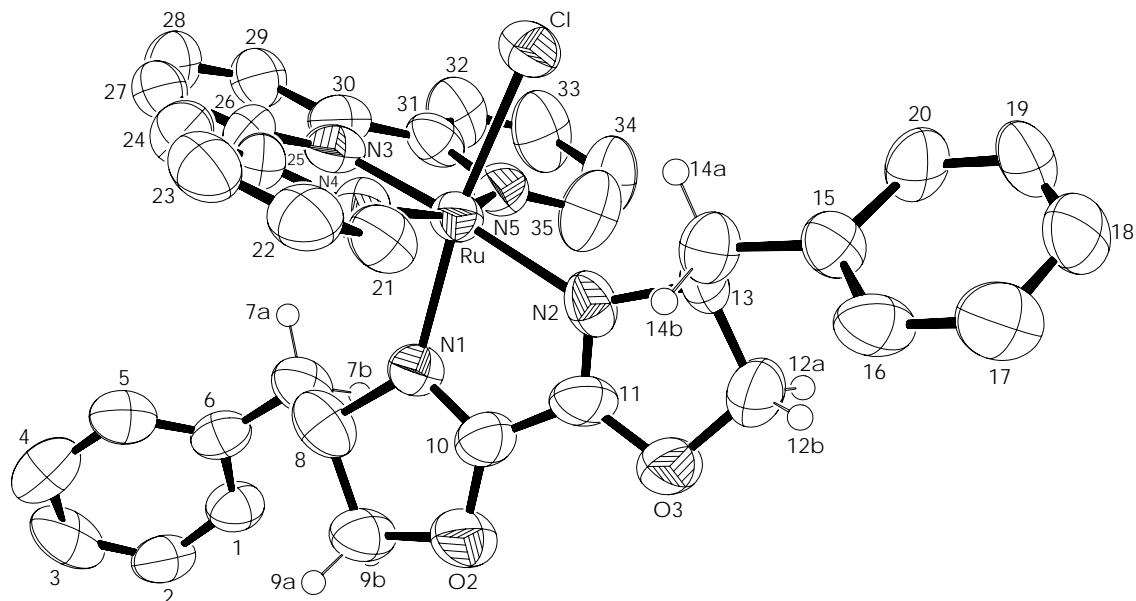
(C)



(D)



(E)



(F)

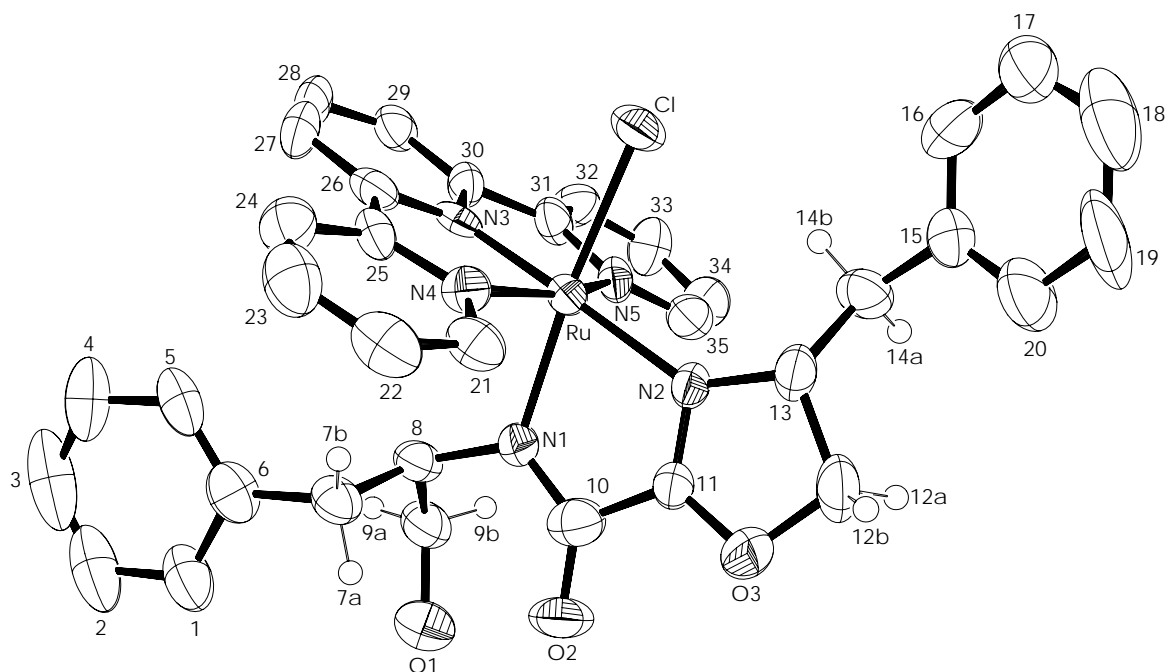


Figura V-2. Diagrames ORTEP (el·lipsoides al 50 % de probabilitat) de les estructures moleculars del catió **2mc** (E) i el complex neutre **2mo** (F).

Taula V-1. Dades cristal·logràfiques dels complexos **2fc** i **2fo**.

	2fc	2fo
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₂ Cl ₃ F ₄ N ₈ O ₂ BRu	C ₃₁ H ₃₅ ClN ₈ O ₄ Ru
Pes molecular	842.23	720.19
Sist. cristal·lí	Monoclínic	Ortoròmbic
Grup espacial	C2	P 21 21 21
a, (Å)	17.214(1)	9.6930
b, (Å)	10.278(1)	15.2380
c, (Å)	19.579(1)	22.321
α, (deg)	90	90
β, (deg)	97.9620(10)	90
γ, (deg)	90	90
V, (Å ³)	3430.6(4)	3296.9(5)
Unitats/cel·la	2	4
Temp, K	293(2)	293(2)
λ(Mo-Kα), Å	0.71069	0.71069
ρ _{calc.} , (g cm ⁻³)	1.550	1.451
R ₁ ^a	0.0547	0.0539
wR ₂ ^b	0.1122	0.1334

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

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

Taula V-2. Angles (deg) i distàncies d'enllaç (Å) seleccionats pels complexos **2fc** i **2fo**.

	2fc	2fo
Ru-N(1)	2.088(11)	2.137(8)
Ru-N(2)	2.061(12)	2.049(7)
Ru-N(3)	2.056(9)	2.001(10)
Ru-N(6)	2.033(13)	2.081(9)
Ru-N(8)	2.025(13)	2.038(9)
Ru-Cl(1)	2.390(3)	2.411(3)
N(1)-Ru-N(2)	75.8(4)	78.1(3)
N(1)-Ru-N(3)	91.7(5)	92.6(4)
N(1)-Ru-Cl(1)	90.0(4)	88.1(3)
N(1)-Ru-N(8)	176.5(6)	173.5(3)
N(1)-Ru-N(6)	99.6(6)	104.7(3)
N(2)-Ru-N(3)	93.8(4)	91.3(4)
N(2)-Ru-N(6)	175.4(6)	177.3(4)
N(2)-Ru-N(8)	101.0(6)	95.4(3)
N(2)-Ru-Cl(1)	89.6(4)	91.3(3)
N(3)-Ru-N(6)	85.4(4)	88.4(4)
N(3)-Ru-N(8)	86.9(5)	86.9(4)
N(3)-Ru-Cl(1)	176.4(4)	177.4(3)
N(6)-Ru-N(8)	83.5(5)	81.8(4)
N(6)-Ru-Cl(1)	91.3(4)	89.0(3)
N(8)-Ru-Cl(1)	91.5(4)	92.7(3)

Taula V-3. Dades cristal·logràfiques dels complexos **4fc** i **4fo**.

	4fc	4fo
Fórmula	C ₂₂ H ₃₀ N ₈ O ₂ ClRuBF ₄	C ₂₅ H ₃₉ N ₈ O ₅ ClRu
Pes molecular	661.87	668.16
Sistema cristal·lí	Monoclinic	Monoclinic
Grup espacial	P21	P21
a, (Å)	7.497(2)	7.7404(18)
b, (Å)	16.765(5)	17.076(4)
c, (Å)	11.495(4)	11.628(3)
α, (deg)	90	90
β, (deg)	90.351(5)	97.103(4)
γ, (deg)	90	90
V, (Å ³)	1444.6(8)	1525.2(6)
Unitats/cel·la	2	2
Temp, K	300(2)	100(2)
λ (Mo-Kα), Å	0.71073	0.71073
ρ _{calc.} , (g·cm ⁻³)	1.522	1.455
R ₁ ^a	0.0287	0.0378
wR ₂ ^b	0.0719	0.0782

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

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

Taula V-4. Angles (deg) i distàncies d'enllaç (Å) seleccionats pels complexos **4fc** i **4fo**.

	4fc	4fo
Ru(1)-N(4)	2.041(3)	2.097(3)
Ru(1)-N(6)	2.049(3)	2.053(3)
Ru(1)-N(7)	2.059(3)	2.047(3)
Ru(1)-N(1)	2.068(3)	2.050(3)
Ru(1)-N(8)	2.096(3)	2.150(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.4058(11)	2.4273(10)
N(4)-Ru(1)-N(6)	87.70(12)	86.25(11)
N(4)-Ru(1)-N(7)	96.11(13)	177.46(12)
N(6)-Ru(1)-N(7)	97.27(13)	92.30(11)
N(4)-Ru(1)-N(1)	85.99(12)	82.34(11)
N(6)-Ru(1)-N(1)	83.48(12)	88.18(11)
N(7)-Ru(1)-N(1)	177.79(13)	95.54(11)
N(4)-Ru(1)-N(8)	87.82(14)	105.23(11)
N(6)-Ru(1)-N(8)	172.18(13)	90.35(11)
N(7)-Ru(1)-N(8)	76.85(13)	76.84(11)
N(1)-Ru(1)-N(8)	102.59(13)	172.18(11)
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	177.82(9)	92.67(8)
N(6)-Ru(1)-Cl(1)	91.58(9)	178.12(9)
N(7)-Ru(1)-Cl(1)	86.02(9)	88.72(8)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.89(9)	90.15(8)
N(8)-Ru(1)-Cl(1)	93.12(10)	91.42(8)

També és interessant discutir l'estructura d'empaquetament del complex neutre **2fo**. Cada lligand Cl d'un complex donat (Veure Figura V-3) està involucrat en un enllaç per pont d'hidrogen C-H...Cl intermolecular amb el braç pirazòlic (3H) de la següent molècula de la capa, portant a una arquitectura helicoidal 1D al llarg de l'eix *b*.²⁴ Aquesta cadena helicoidal, que també té un canal intern en paral·lel a l'eix de l'hèlice, està addicionalment reforçada per la presència d'una interacció enllaçant per pont d'hidrogen O-H...Cl intramolecular. La distància entre els Ru veïns és de 8.771(2) Å.

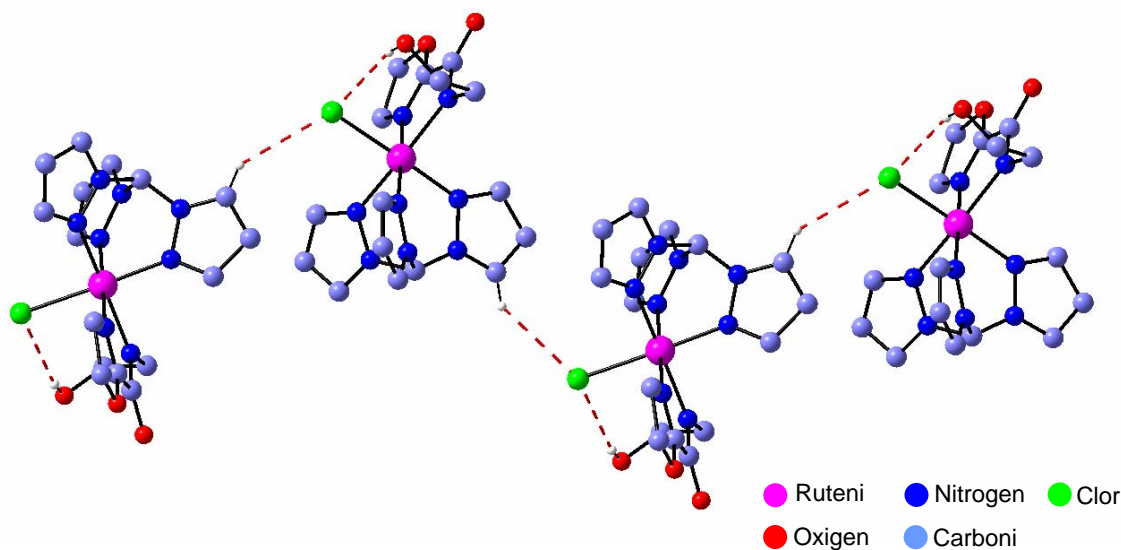


Figura V-3. Vista en perspectiva de la formació de l'hèlix *via* enllaç per pont d'hidrogen C-H...Cl en el complex **2fo**. Els àtoms d'hidrogen no implicats en els enllaços per pont d'H, així com els grups benzils dels lligands oxazolítics no s'han dibuixat, per claredat. Paràmetres d'enllaç per pont d'hidrogen (la numeració dels àtoms fa referència a les de la Figura V-1B): D-H...A: (1) C23-H23...Cl; H...Aⁱ: 2.887(2) Å; D...Aⁱⁱ: 3.717 Å; D-H...Aⁱ: 142.5(1) *cis*, (2) O1-H10...Cl; H...A: 2.518(1) Å; D...A: 3.717 Å; D-H...A: 150.6(1)°.

²⁴ (a) Balamurugan, V.; Hundal, M.S.; Mukherjee, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*(7), 1683-1690. (b) Laurent, F.; Plantalech, E.; Donnadieu, B.; Jiménez, A.; Hernández, F.; Martínez-Ripoll, M.; Biner, M.; Llobet, A. *Polyhedron* **1999**, *18*(25), 3321-3331.

V.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques

V.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

La combinació dels espectres de RMN 1D i 2D ha permès la completa assignació de tots els protons. Els espectres ^1H -RMN i ^{13}C -RMN dels clorocomplexos **2fc**, **2fo**, **4fc** i **4fo** i dels aquocomplexos **3fc**, **3fo**, **5fc** i **5fo** es descriuen en la Secció Experimental, i són consistents amb les mateixes estructures trobades en estat sòlid. En solució, cap dels complexos presenta elements simètrics i per tant, totes les senyals dels lligands són diferents.

Els espectres ^1H -RMN i ^{13}C -RMN dels complexos amb el lligand S,S-*box*-C, **2fc** i **3fc**, han estat enregistrats en acetona- d_6 com a dissolvent, mentre que pels complexos amb el lligand S,S-*box*-O $^-$, **2fo** i **3fo**, s'ha utilitzat DMSO- d_6 .

- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-}i\text{box-C})(\text{tpm})](\text{BF}_4)$ (**2fc**) i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-}i\text{box-O})(\text{tpm})]$ (**2fo**)

En les Taules V-S1 i V-S2 del material suplementari es detallen les assignacions de cadascun dels protons i dels carbonis dels complexos **2fc** i **2fo** d'acord amb la numeració que es mostra en les estructures cristal·lines (Figures V-1A i V-1B, respectivament). En les Figures V-4 a V-7 es mostren els espectres ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i 2D COSY i NOESY del complex **2fc**.

Pel complex Ru-Cl **2fc**, 18 efectes NOE clau (13 forts intra- i 5 febles inter-lligand) juntament amb l'espectre COSY permeten identificar totes les ressonàncies (Figures V-6 i V-7). Es poden detectar 10 efectes NOE intra-lligand corresponents al lligand S,S-*box*-C (H8-H7b, 2.375 Å; H8-H9b, 2.237 Å; H7a-H9a, 2.393 Å; H7a-H1, 2.385 Å; H7b-H5, 2.523 Å; H12a-H13, 2.213 Å; H13-H14a, 2.376 Å; H12b-H14b, 2.589 Å; H14a-H20, 2.772 Å; H14b-H16, 2.319 Å) i tres més corresponents al lligand *tpm* (H24-H23, 2.587 Å; H24-H25, 2.570 Å; H24-H28, 2.581 Å) juntament amb 5 NOE's inter-lligand observats entre H27 i H7a (3.138 Å), H27 i H5 (3.076 Å), H21 i H7b (2.839 Å), H30 i H14b (2.155 Å) i H30-H20 (2.255 Å).

S'utilitzen raonaments similars per assignar completament els espectres del complex Ru-Cl **2fo** i dels complexos de Ru-OH $_2$, **3fc** i **3fo**, tots ells contenint els lligands *tpm* i S,S-*box*-C o S,S-*box*-O $^-$.

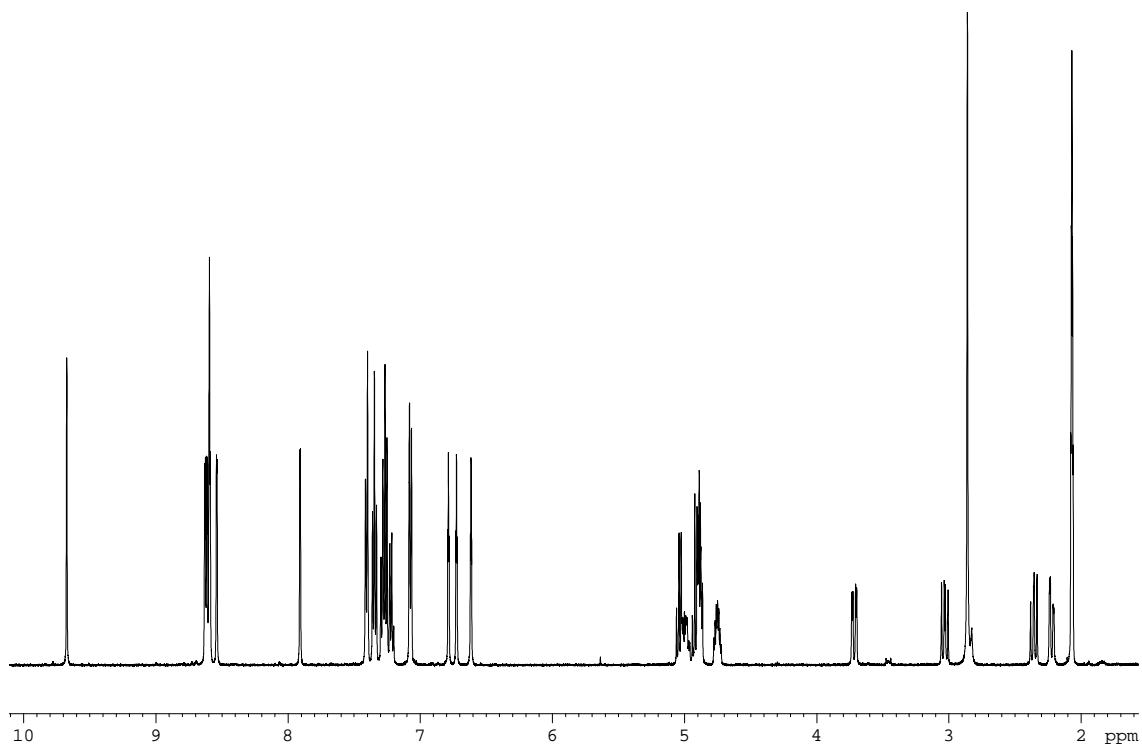


Figura V-4 . Espectre ^1H -RMN del complex **2fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

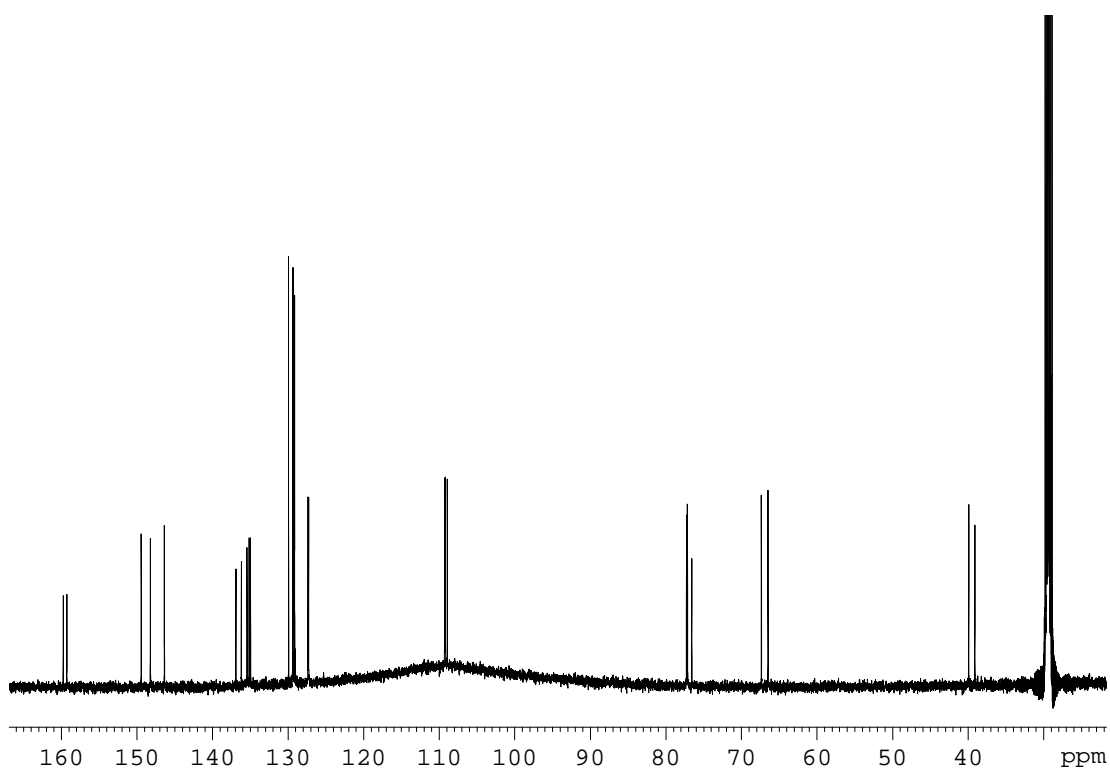


Figura V-5. Espectre ^{13}C -RMN del complex **2fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

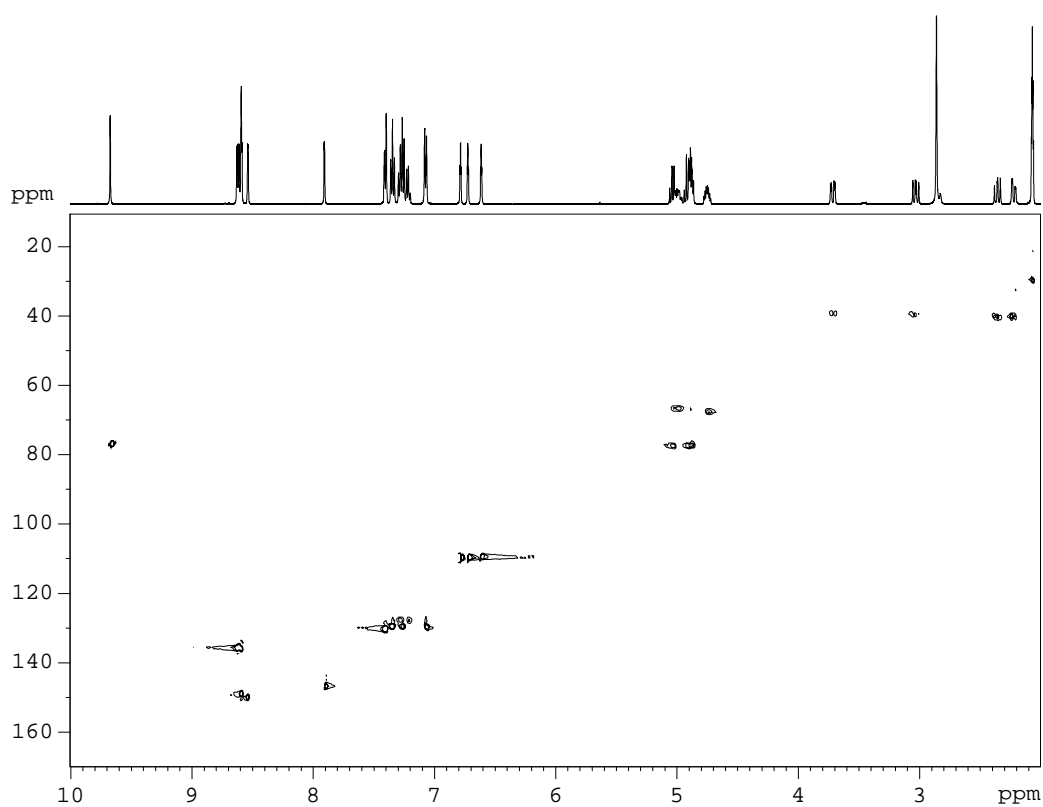


Figura V-6. Espectre 2D-COSY del complex 2fc.

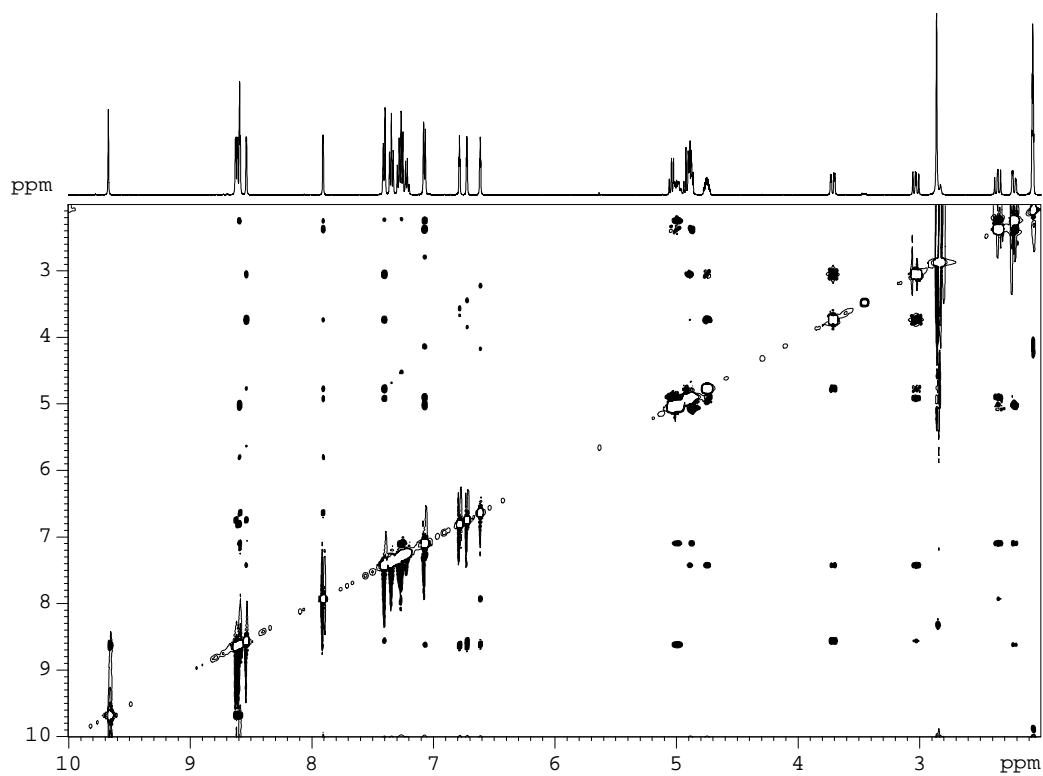


Figura V-7. Espectre 2D-NOESY del complex 2fc.

Els espectres RMN del complex **2fo** en CD_2Cl_2 i CDCl_3 no van permetre fer una correcta assignació degut a l'aparició de senyals amples, probablement degudes a problemes dinàmics. La correcta assignació del complex **2fo** es va poder realitzar mitjançant la preparació d'una mostra en DMSO-d_6 . L'espectre ^1H -RMN es mostra en la Figura V-8. Es va observar que, amb el temps, el clorocomplex **2fo** evolucionava cap a la formació del corresponent aquocomplex derivat, **3fo**, tal i com es pot veure en l'espectre de protó de la Figura V-9. Aquesta evolució del cloro a l'aquocomplex explicaria el perquè dels problemes dinàmics anteriors i, possiblement, sigui deguda a la presència d'aigua en el dissolvent deuterat.

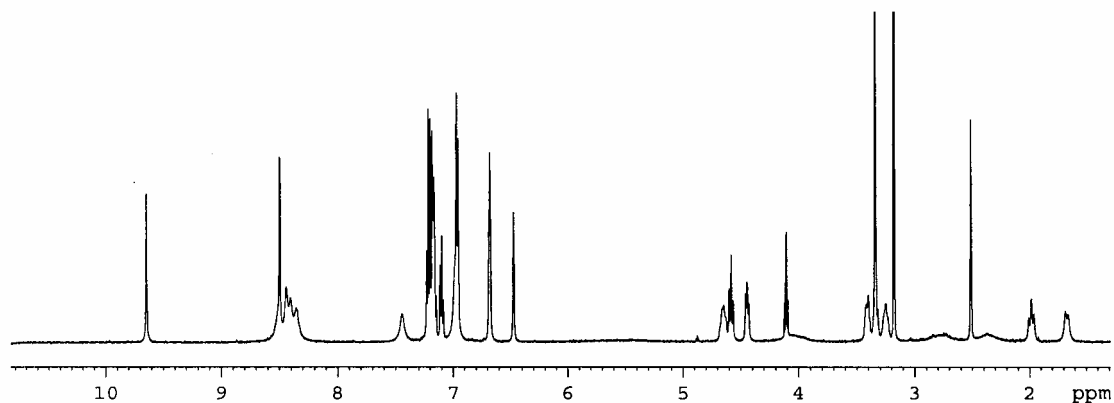


Figura V-8. Espectres ^1H -RMN del complex **2fo** enregistrat en DMSO-d_6 a 298 K.

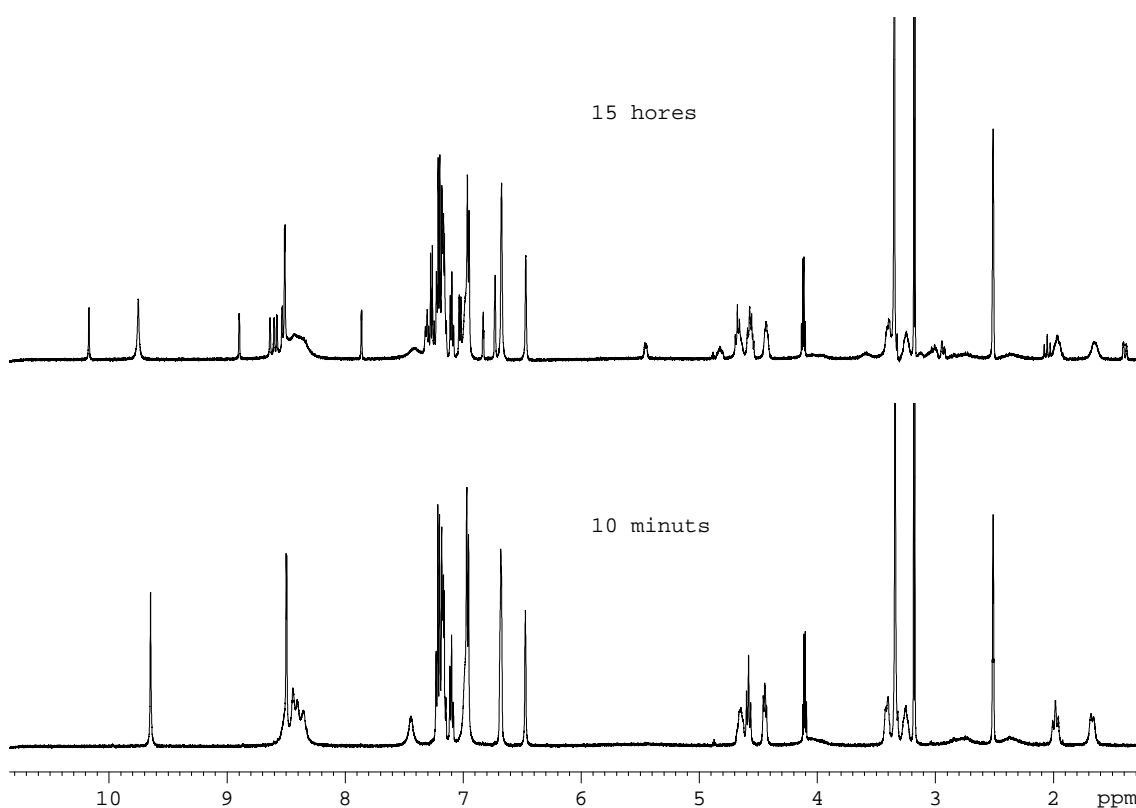


Figura V-9. Espectres ^1H -RMN del complex **2fo** enregistrat en DMSO-d_6 a 298 K (10 minuts) i de l'evolució del complex **2fo** cap al complex **3fo** al llarg del temps (15 hores).

En les Figures V-S1 i V-S2 del material suplementari es mostren els espectres 2D COSY i NOESY del complex **2fo**.

- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})](\text{BF}_4)$ (**4fc**) i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})]$ (**4fo**)

Els espectres RMN del complex **4fc** han estat enregistrats en cloroform deuterat com a dissolvent, mentre que pels aquo complexos, **5fc** i **5fo**, s'ha utilitzat acetona- d_6 .

En la Taula V-S3 del material suplementari es detallen les assignacions de cadascun dels protons i dels carbonis del complex **4fc** d'acord amb la numeració que es mostra en l'estructura cristal·lina (Figura V-1C). En les Figures V-10 a V-12 es mostren els espectres ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i 2D NOESY del complex **4fc**.

En les Figures V-S3 a V-S6 del material suplementari es mostren les ampliacions dels espectres de ^1H -RMN així com els espectres 2D COSY, HSQC i HMBC del complex **4fc**.

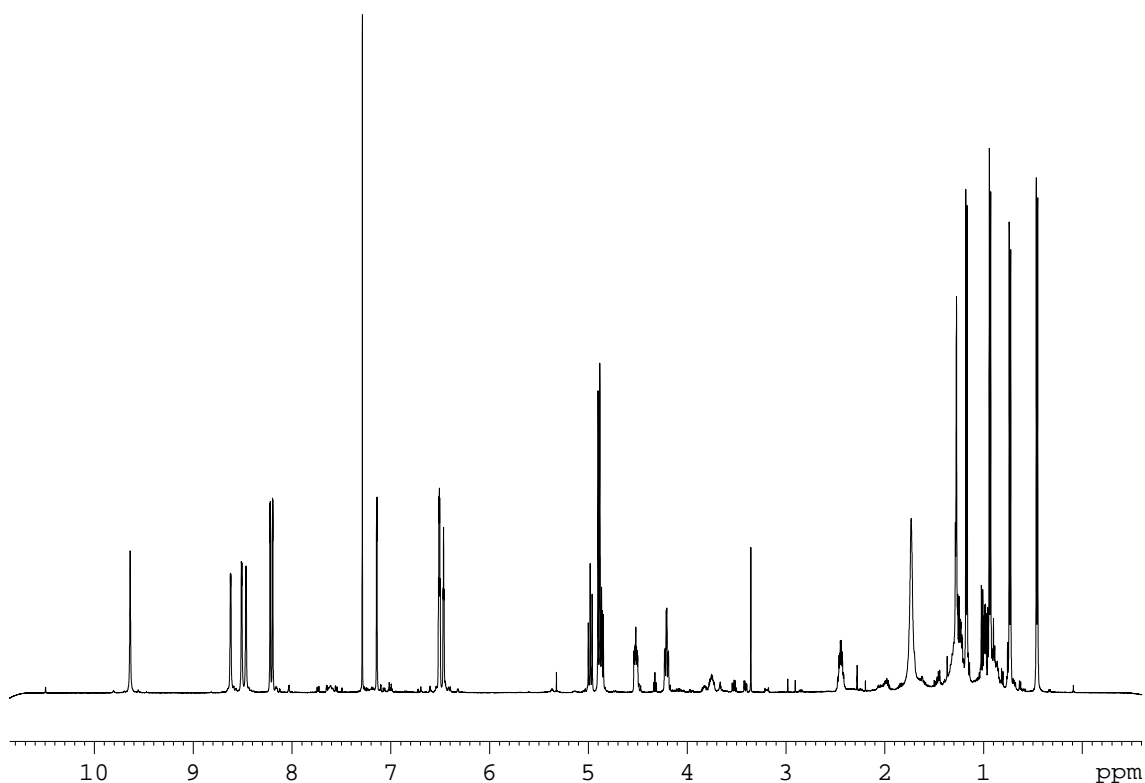


Figura V-10. Espectre ^1H -RMN del complex **4fc** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

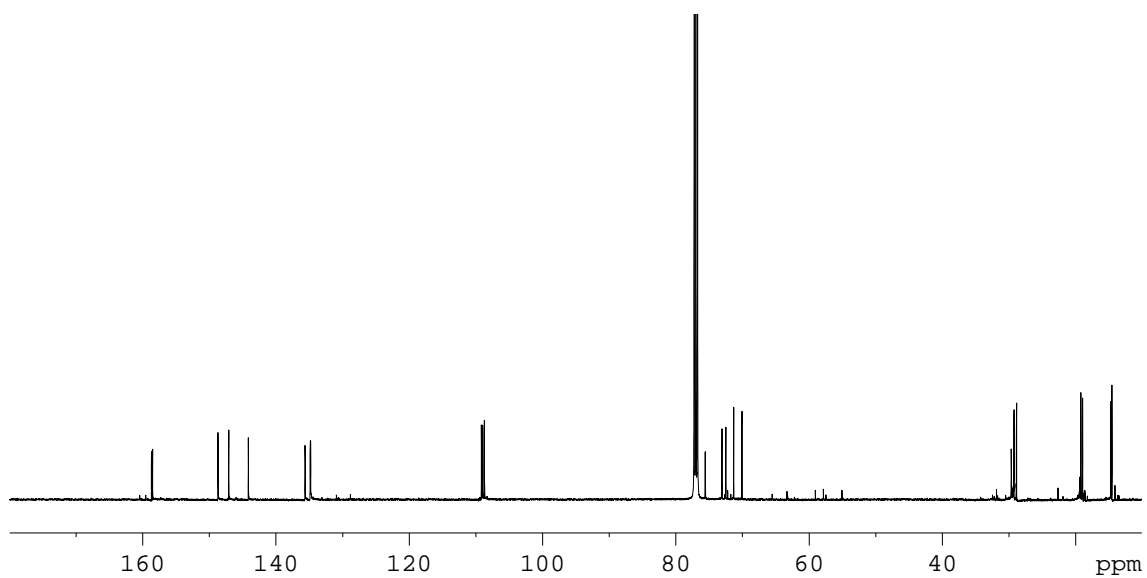


Figura V-11. Espectre ^{13}C -RMN del complex **4fc** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

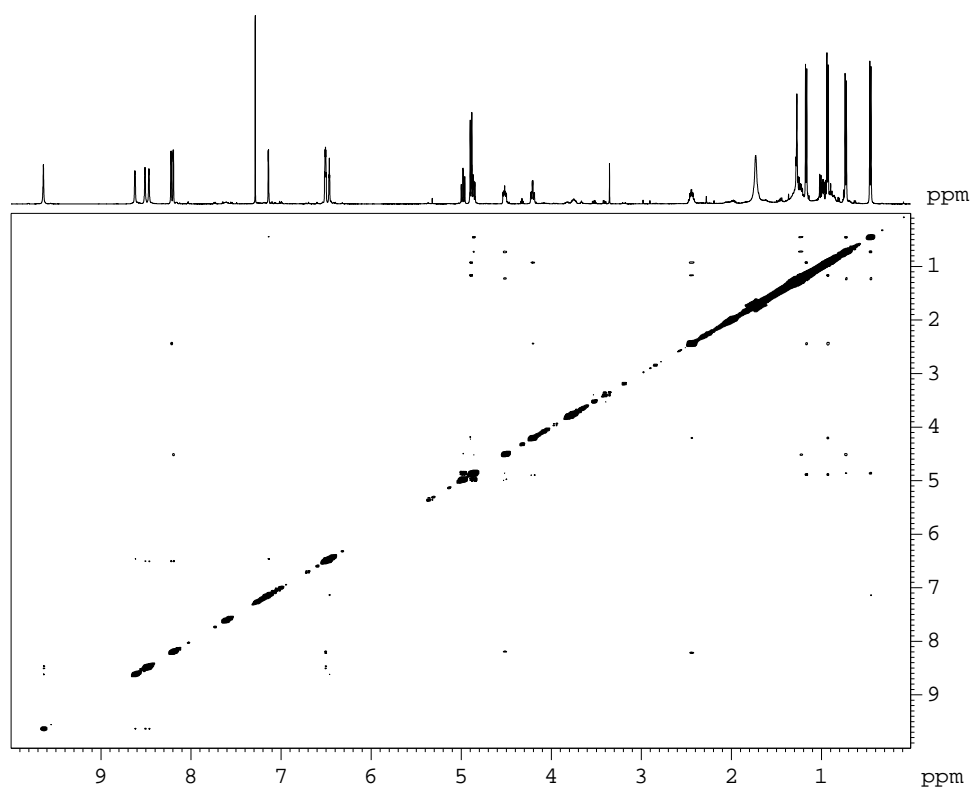


Figura V-12. Espectre 2D-NOESY del complex **4fc** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

El complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})]$, **4fo**, no s'ha pogut caracteritzar completament mitjançant espectroscòpia de RMN degut a problemes dinàmics. Però si es comparen els espectres ^1H -RMN dels clorocomplexos **4fc** i **4fo** es pot observar una correlació entre els pics corresponents al lligand *tpm*, a l'anell tancat de l'oxazolina i als grups isopropils, amb l'inconvenient que en el clorocomplex amb l'anell d'oxazolina obert, **4fo**, aquests problemes dinàmics fan que algunes d'aquestes senyals es vegin molt amples i sense definició. En la Figura V-13 es mostra l'espectre ^1H -RMN del complex **4fo**. Les senyals corresponents als grups isopropils (4 senyals de 0.5 a 1.1 ppm) es poden veure amb una millor definició que no pas les corresponents al lligand *tpm*, en la zona aromàtica.

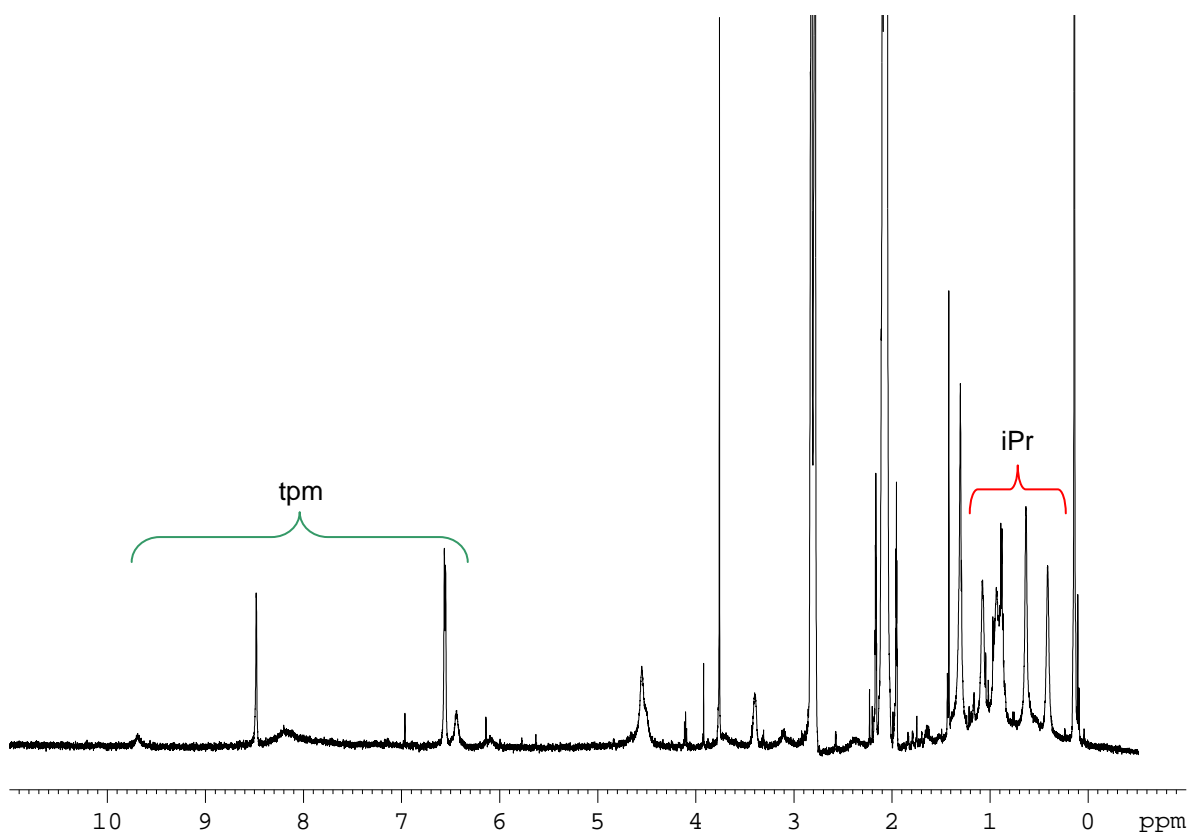


Figura V-13. Espectre ^1H -RMN del complex **4fo** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

En el cas dels aquocomplexos no ha estat possible resoldre la seva estructura cristal·lina de manera que la numeració atòmica seguida, anàloga a la de les estructures cristal·lines dels clorocomplexos precursors, es mostra en les Figures V-14, V-16, V-18 i V-21.

- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)_2$ (**3fc**) i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)$ (**3fo**)

En les Taules V-S4 i V-S5 del material suplementari es detallen les assignacions dels protons i dels carbonis dels complexos **3fc** i **3fo**, respectivament.

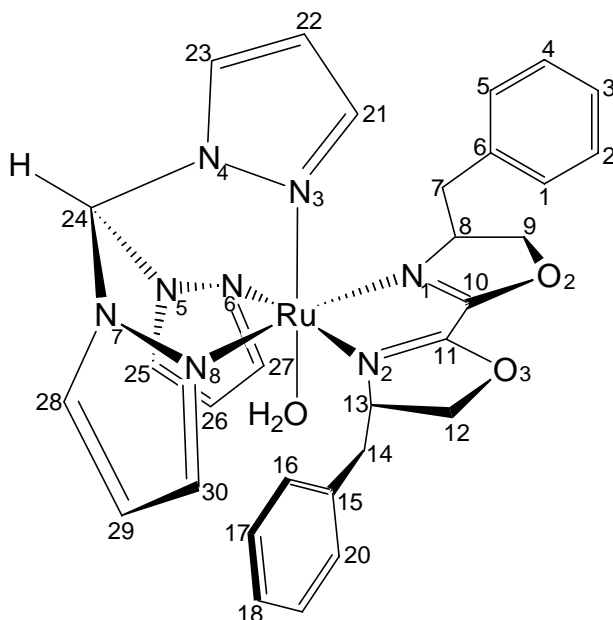


Figura V-14. Estructura proposada i numeració atòmica del complex **3fc**.

En les Figures V-15 i V-17, es mostren els espectres ^1H -RMN dels complexos **3fc** i **3fo**, respectivament. En el material suplementari, Figures V-S7 a V-S10, es mostren els espectres 2D COSY i NOESY dels aquocomplexos **3fc** i **3fo**.

De manera general, si es compara l'espectre de **3fc** amb el del seu precursor **2fc** s'observa que són força similars. La diferència més apreciable entre els dos espectres es troba al voltant de 5.5 ppm a on apareix la senyal corresponent als protons del lligand H_2O .

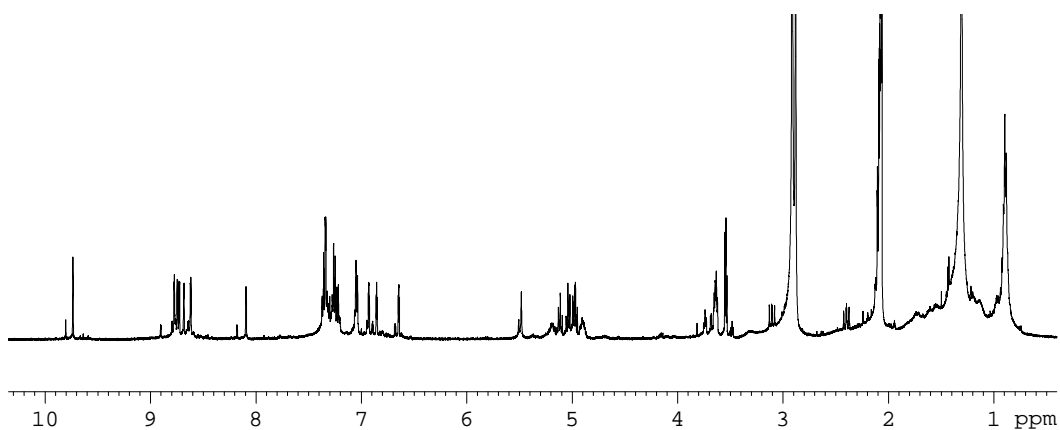


Figura V-15. Espectre ^1H -RMN del complex **3fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

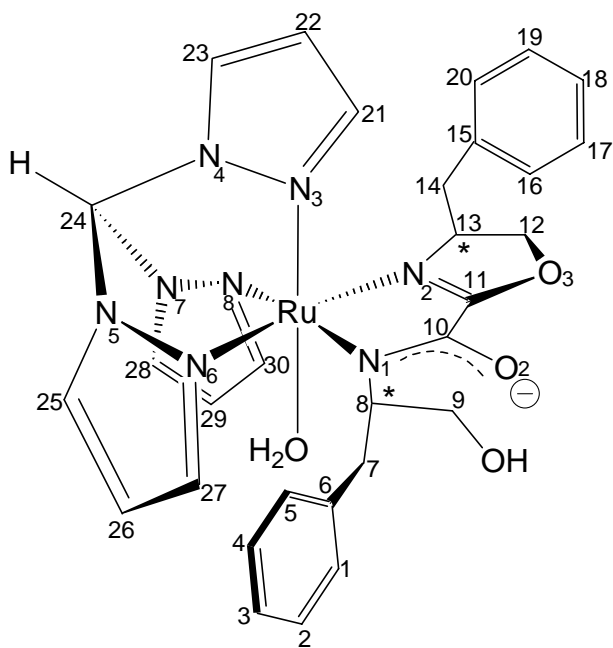


Figura V-16. Estructura proposada i numeració atòmica del complex **3fo**.

Es va intentar fer l'espectre de ^1H -RMN del complex **3fo** en acetona i en CD_2Cl_2 , a 300 i a 200 K, però les senyals obtingudes eren molt amples i impossibles d'analitzar. Finalment, es va realitzar l'experiment en DMSO-d_6 aconseguint millors espectres i fent possible l'assignació tant dels protons com dels carbonis del complex **3fo**.

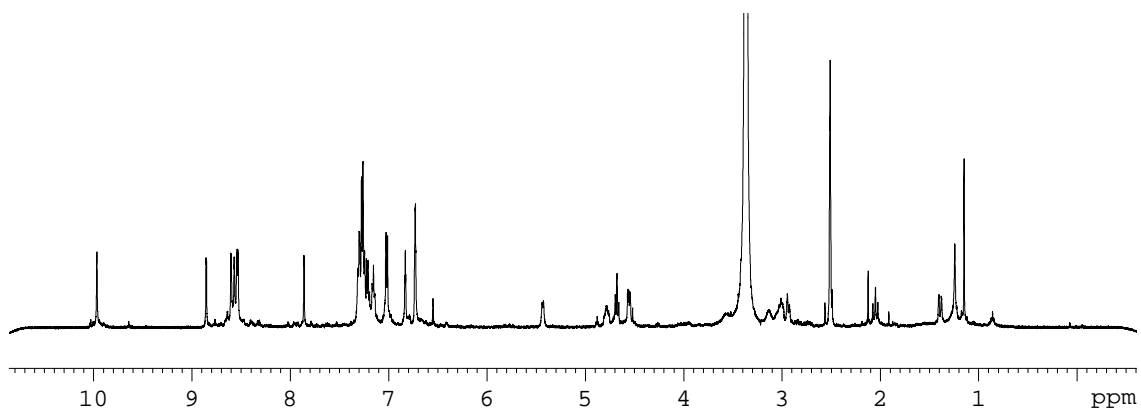


Figura V-17. Espectre ^1H -RMN del complex **3fo** enregistrat en DMSO-d_6 a 298 K.

Quan en una molècula hi ha grups OH⁻ i H₂O, com és el cas del complex **3fo**, en els espectres de ¹H-RMN generalment es veu una senyal ampla ja que es produeixen intercanvis entre els grups OH⁻.

Com ja s'ha comentat abans, el clorocomplex **2fo** és inestable en solució ja que en poc temps es converteix en l'aquocomplex **3fo**, que es més estable. Aquest fet queda confirmat perquè la mostra segueix intacta després de 4 mesos en el tub amb DMSO-d₆.

- [Ru^{II}(iPr-box-C)(tpm)(OH₂)](PF₆)₂ (**5fc**) i [Ru^{II}(iPr-box-O)(tpm)(OH₂)](PF₆) (**5fo**)

En les Taules V-S6 i V-S7 del material suplementari es detallen les assignacions dels protons dels complexos **5fc** i **5fo**, respectivament.

En les Figures V-19 i V-22, es mostren els espectres ¹H-RMN dels complexos **5fc** i **5fo**, respectivament. En el Material Suplementari, Figures V-S11 a V-S18, es mostren les ampliacions dels espectres ¹H-RMN i els espectres 2D COSY, NOESY i HSQC dels complexos **5fc** i **5fo**.

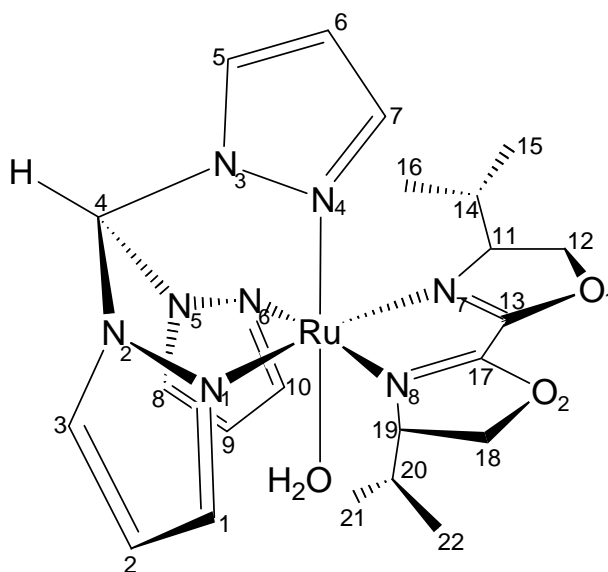


Figura V-18. Estructura proposada i numeració atòmica del complex **5fc**.

Per l'aquocomplex **5fc**, en l'espectre ¹H-RMN es pot observar un desdoblament de les senyals que indicarien la presència de dues espècies diferents. Si es fa un seguiment de la mostra, Figura V-20, es pot veure que als 30 minuts d'haver preparat la mostra en l'espectre ¹H ja s'observa una espècie majoritària i la formació de la segona espècie, que va augmentant en proporció a mesura que passen les hores. L'espècie inicial correspondria a l'aquocomplex **5fc** i la segona espècie podria ser el resultat de la substitució del lligand aquo del complex **5fc** per l'acetona del medi en el qual es fa l'espectre de protó.

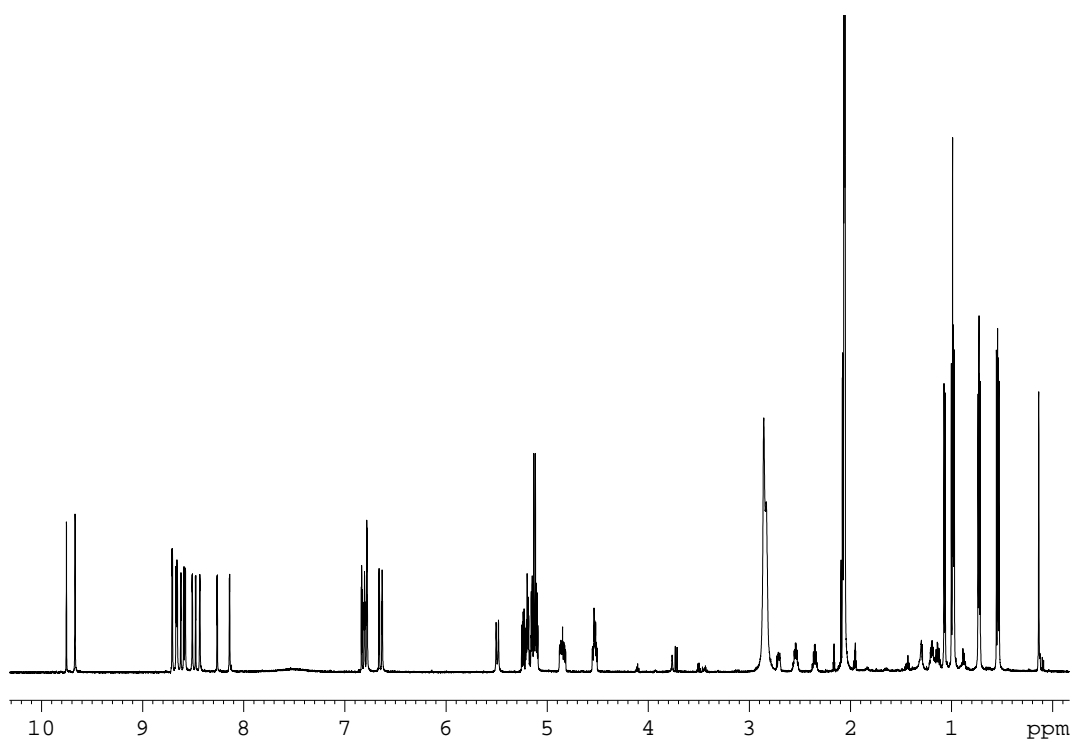


Figura V-19. Espectre ^1H -RMN final del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

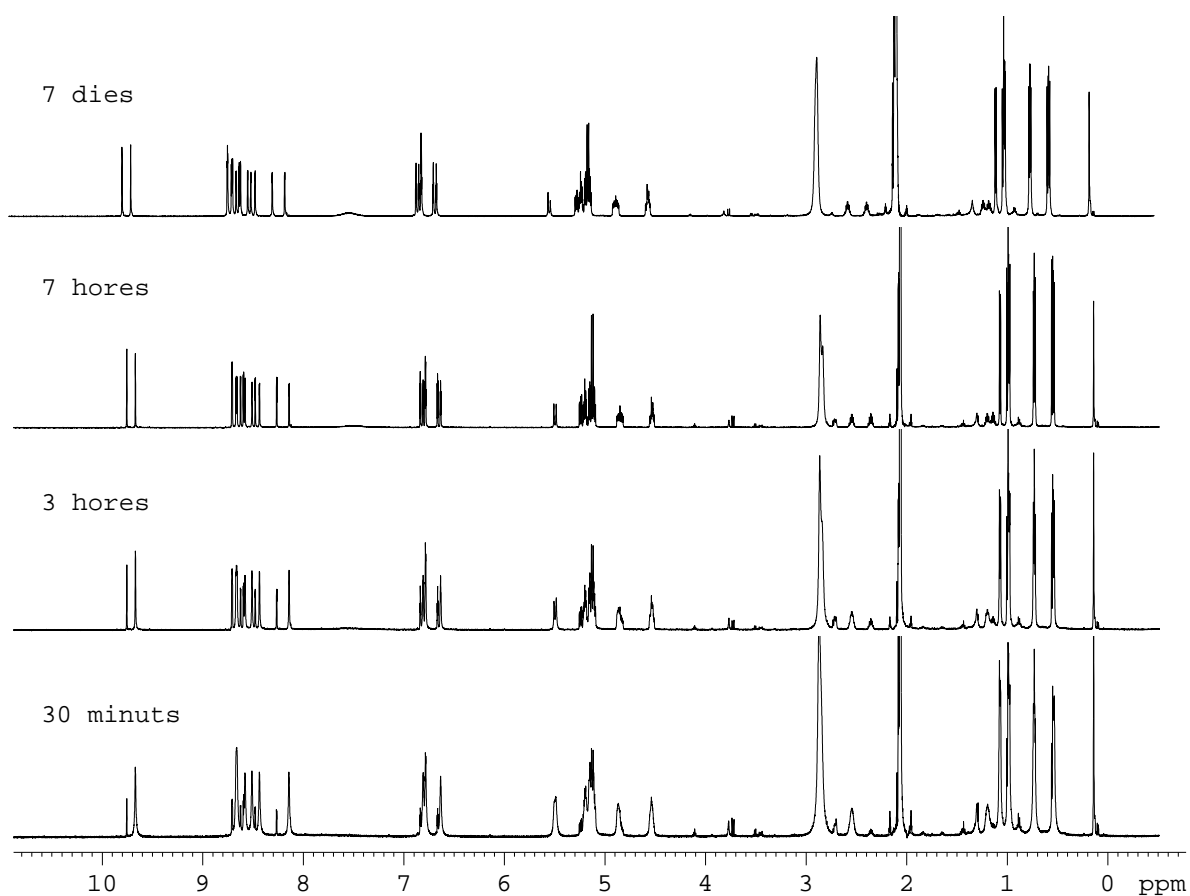


Figura V-20. Evolució de l'espectre del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 .

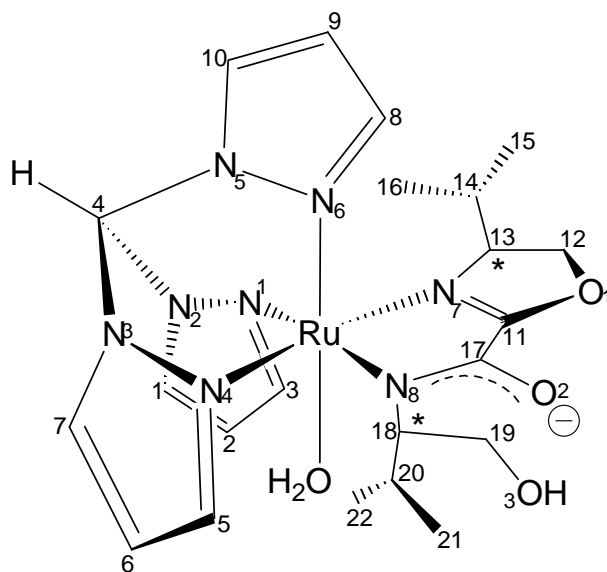


Figura V-21. Estructura proposada i numeració atòmica del complex **5fo**.

En l'espectre ^1H -RMN del complex **5fo** es poden veure les senyals corresponents a tots els protons excepte les associades als protons de l'anell oxazolínic obert. Així doncs, en la zona de 1 ppm només es veuen dues senyals enlloc de les quatre que correspondrien als quatre grups isopropílics. Aquest fet pot ser degut a la lliure rotació de l'enllaç N8-C18 que provocaria aquests problemes dinàmics en la molècula de **5fo**.

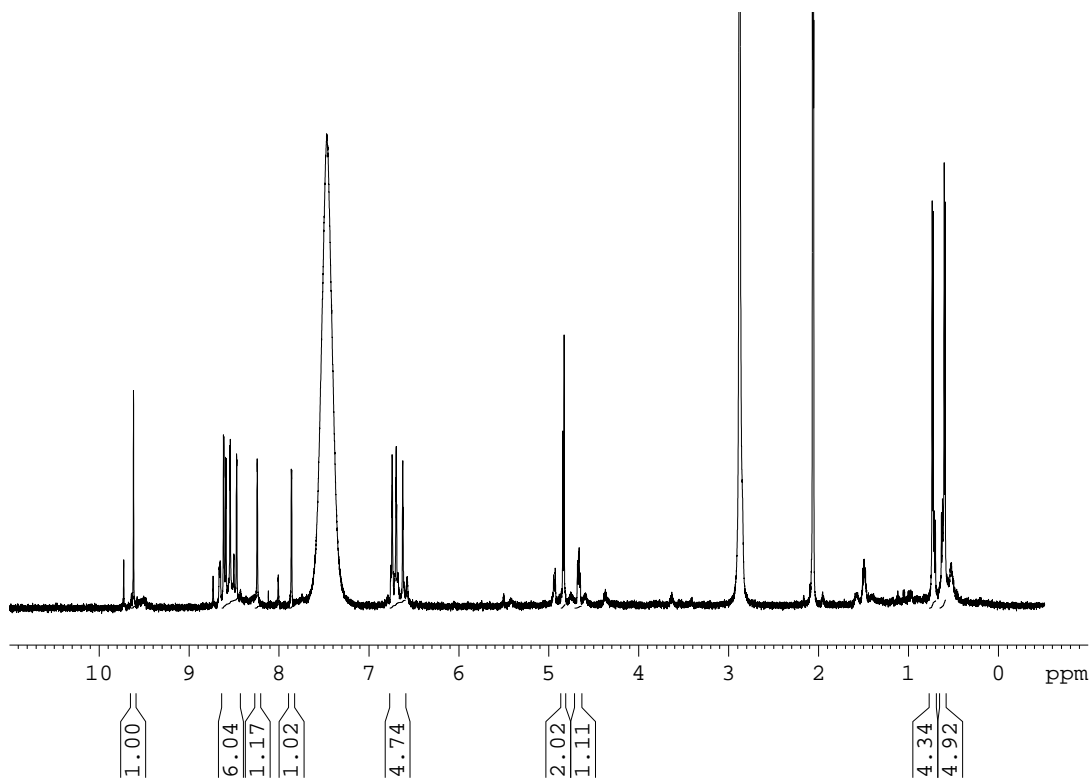


Figura V-22. Espectre ^1H -RMN del complex **5fo** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

V.3.2.2 Espectroscòpia UV-Vis

Els complexos sintetitzats en aquest capítol presenten transicions de tipus $\pi\text{-}\pi^*$ per sota dels 350 nm localitzades en els lligands, típiques en complexos polipiridílics de ruteni,²⁵ i transicions relativament intenses per sobre dels 350 nm assignades principalment a transicions de transferència de càrrega metall-ligand (MLCT) de tipus $d\pi\text{-}\pi^*$.

Si comparem les longituds d'ona màximes de les bandes MLCT per als clorocomplexos amb les dels aquocomplexos anàlegs, veiem que per als primers aquestes presenten valors més elevats. El desplaçament a energies més baixes de les bandes MLCT després de la substitució del lligand neutre aqua per un lligand clor, aniónic, està ben descrit a la literatura²⁶ 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. En la Figura V-23 es mostra un exemple d'aquest desplaçament en els complexos **2fc** i **2fo**.

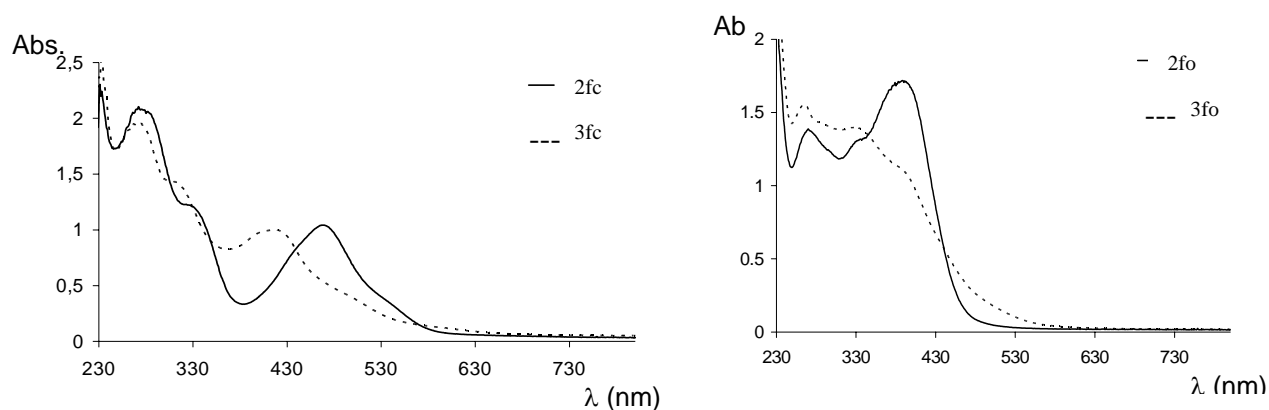


Figura V-23. Comparativa dels espectres UV-Vis resultants de la substitució del lligand Cl^- per H_2O dels complexos **2fc** i **2fo**.

En la Taula V-5 es mostren les característiques espectrals més rellevants dels diferents complexos sintetitzats en aquest capítol, juntament amb els complexos que contenen el lligand meridional *trpy*.

Els espectres UV-Vis dels clorocomplexos **4fc** i **4fo**, i dels aquocomplexos **5fc** i **5fo** es mostren en el material suplementari, Figures V-S19 a V-S22.

²⁵ Sondaz, E.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 79.

²⁶ (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.

Taula V-5. Dades espectroscòpiques UV-Vis dels complexos sintetitzats o descrits en aquest capítol.

Complex	Solvent	Assignació	λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)
[Ru ^{II} Cl(box-C)(trpy)](PF ₆), 2mc	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	276 (19700), 318 (271200)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	378 (3970), 446 (5500), 502 (8300)
[Ru ^{II} Cl(box-O)(trpy)], 2mo	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	278 (24800), 316 (25100), 326 (23700)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	386 (9500), 410 (9600), 540 (8050)
[Ru ^{II} (box-C)(trpy)OH ₂](PF ₆) ₂ , 3mc	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	272 (18100), 314 (29900)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	414 (sh), 470 (8500)
[Ru ^{II} (box-O)(trpy)OH ₂](BF ₄), 3mo	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	272 (22600), 322 (26800)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	386 (6200), 500 (6200)
[Ru ^{II} (box-O)(trpy)(py)](PF ₆), 5mo	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	276 (22100), 320 (27600)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	360 (9760), 514 (6100)
[Ru ^{II} (box-O)(trpy)(MeCN)](PF ₆), 4mo	CH ₃ CN	$\pi \rightarrow \pi^*$	272 (19100), 316 (24500)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	374 (5500), 482 (5150)
[Ru ^{II} Cl(S,S-box-C)(tpm)](BF ₄), 2fc	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	271 (9900), 326 (7200)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	468 (6400)
[Ru ^{II} Cl(S,S-box-O)(tpm)], 2fo	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	270 (6900), 335 (sh)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	388 (8600)
[Ru ^{II} (S,S-box-C)(tpm)OH ₂](BF ₄) ₂ , 3fc	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	263 (9800), 310 (sh),
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	423 (4150)
[Ru ^{II} (S,S-box-O)(tpm)OH ₂](BF ₄), 3fo	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	260 (6210), 330 (5250)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	387 (sh)
[Ru ^{II} Cl(iPr-box-C)(tpm)](PF ₆), 4fc	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	292 (8916), 326 (sh, 6505)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	464 (5204)
[Ru ^{II} Cl(iPr-box-O)(tpm)], 4fo	CH ₂ Cl ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	285 (8400), 312 (7350)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	413 (sh, 4500)
[Ru ^{II} (iPr-box-C)(tpm)OH ₂](PF ₆) ₂ , 5fc	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	275 (1863), 308 (sh, 1517)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	421 (1327)
[Ru ^{II} (iPr-box-O)(tpm)OH ₂](PF ₆), 5fo	pH 7 (H ₂ O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	289 (1947), 323 (2033)
		$d\pi \rightarrow \pi^*$	400 (sh)

Pel cas concret dels complexos amb el lligand *trpy*, i prenent com a referència l'aquocomplex **3mc**, la substitució del lligand aqua pel cloro (**3mc** vs **2mc** o **3mo** vs **2mo**) o del lligand *S,S-box-C* pel *S,S-box-O* (**3mc** vs **3mo** o **2mc** vs **2mo**) produeix un desplaçament cap al vermell d'aproximadament 30-40 nm. Per tant, quan es fan les dues substitucions a l'hora, o sigui, si es comparen els complexos **3mc** i **2mo**, el desplaçament total és de 70 nm cap al vermell. Pels complexos amb el lligand tridentat *tpm*, aquest comportament no és tant directe com amb els que contenen la *trpy* degut a les altes energies dels orbitals π^* dels anells de pirazola, a comparació amb els de la *trpy*.²⁷

D'altra banda, també es pot observar que la substitució dels grups benzílics de l'anell d'oxazolina per els grups isopropílics no comporta un canvi significatiu en les bandes dels corresponents cloro i aquocomplexos (**2fc** vs **4fc** o **3fc** vs **5fc**, per exemple).

V.3.2.3 Propietats redox

Les propietats redox dels complexos Ru-Cl i Ru-OH₂ descrits en aquest capítol es van estudiar mitjançant VC. Els potencials redox corresponents a la parella Ru(III/II) dels clorocomplexos **2fc** i **2fo** enregistrats en CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M vs SSCE, són 0.83 i 0.24 V, respectivament. Aquesta diferència de 0.59 V entre els potencials d'ona mitja s'atribueix al major caràcter σ -donor del lligand *S,S-box-O* en comparació amb el lligand *S,S-box-C*. Això fa que, pel complex **2fo**, s'estabilitzi més l'espècie Ru(III) i disminueixi el potencial redox Ru(III/II).

Pels clorocomplexos amb els substituents isopropílics, **4fc** i **4fo**, els potencials redox corresponents a la parella Ru(III/II) són 0.79 i 0.22 V, respectivament. La diferència de 0.58 V trobada s'atribueix, com ja s'ha comentat abans, al major caràcter σ -donor del lligand oxazolínic aniònic. Si es comparen aquests potencials obtinguts es pot veure com el canvi del substituent fenil del lligand oxazolínic pel grup isopropil provoca una disminució de 40 mV pels clorocomplexos amb el lligand oxazolínic neutre i 20 mV, pels complexos amb el lligand oxazolínic aniònic. Aquestes lleugeres disminucions en el potencial d'ona mitja són degudes a les diferents capacitats electroacceptores dels substituents.

En les Figures V-S23 i V-S24 del material suplementari es mostren les VC corresponents als clorocomplexos de Ru, **2fc**, **2fo**, **4fc** i **4fo**.

Les VC dels complexos Ru-OH₂, **3fc** i **3fo**, es van realitzar en tampó fosfat pH = 7, i es mostren en la Figura V-24. Pel complex **3fc** s'observa una ona corresponent a la parella Ru(III/II) amb un potencial redox de 0.38 V. Pel complex **3fo**, la VC mostra dues ones, una primera de major intensitat que correspon a la parella Ru(III/II) amb un potencial redox de 0.17 V, i una segona ona de menor intensitat, que correspon a la parella Ru(IV/III), amb potencial redox 0.38 V.

²⁷ Barqawi, K.R.; Llobet, A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7751-7759.

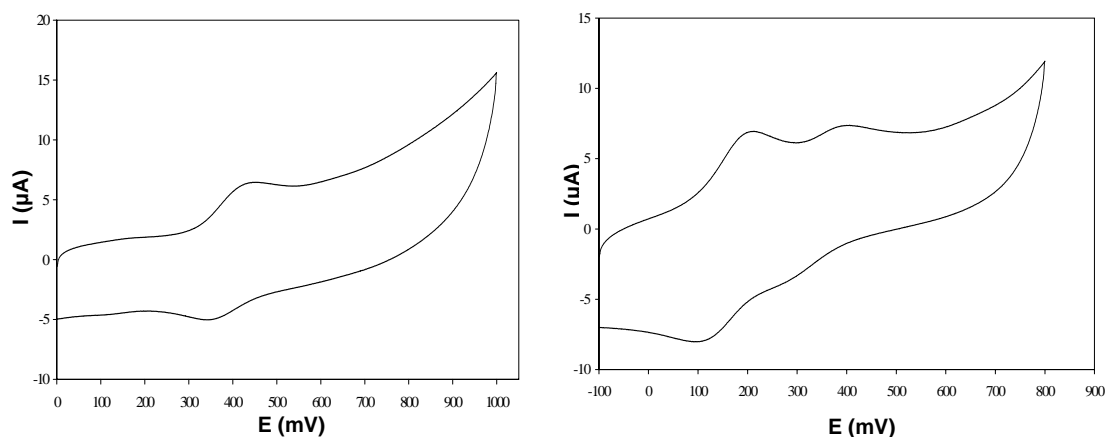


Figura V-24. VC dels complexos **3fc** i **3fo** enregistrades en tampó fosfat pH = 7.

La diferència de 0.21 V observada entre els potencials d'ona mitja de la parella Ru(III/II) s'atribueix, com en el cas dels clorocomplexos, al major caràcter σ -donor del lligand *S,S*-box- O^- en comparació amb el lligand *S,S*-box-C.

Pel complex **5fc** s'observa una ona corresponent a la parella Ru(III/II) amb un potencial redox de 0.38 V, mentre que pel complex **5fo** s'observa a un potencial redox de 0.22 V. La diferència de 0.16 V trobada entre els potencials d'ona mitja de la parella Ru(III/II) també s'atribueix al major caràcter σ -donor del lligand *iPr*-box- O^- comparat amb el lligand *iPr*-box-C. Les VC dels complexos Ru-OH₂, **5fc** i **5fo**, mostren en la Figura V-25.

Si es comparen els potencials d'ona mitja obtinguts pels aquocomplexos sintetitzats en aquest capítol es pot veure que pels aquocomplexos **3fc** i **5fc** és el mateix i, pels aquocomplexos **3fo** i **5fo** difereix en només 10 mV.

- *Diagrames de Pourbaix*

Els aquocomplexos presenten un comportament electroquímic dependent del pH, de manera que si es representa el potencial redox del corresponent aquocomplex vs el pH s'obté el diagrama de Pourbaix. Així doncs, s'han estudiat electroquímicament els quatre aquocomplexos sintetitzats al llarg del capítol, obtenint-se els corresponents Diagrames de Pourbaix, mostrats en les Figures V-25 (**3fc**), V-26 (**3fo**), V-27 (**5fc**) i V-28 (**5fo**), a on s'indiquen quines són les espècies per cada rang de pH.

- El Diagrama de Pourbaix del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{BF}_4)_2$, **3fc** mostra dues zones de pH diferenciades.

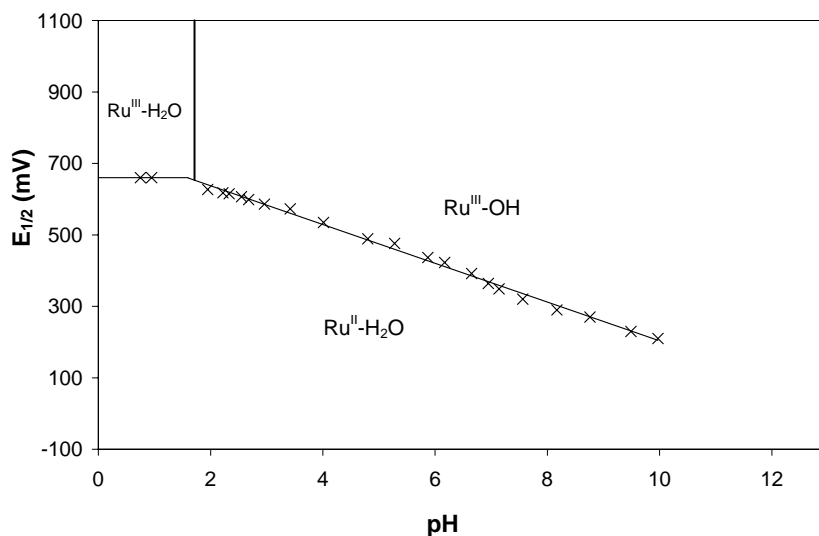


Figura V-25. Diagrama de Pourbaix per al complex **3fc**.

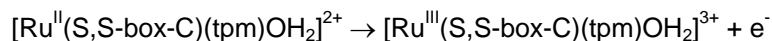
A valors aproximats de pH entre 1.5 i 10, el potencial d'ona mitja és sensible al pH de la solució i decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 56 mV per unitat de pH, i per tant, molt proper al valor teòric de 59 mV per unitat de pH predit per Nernst per un procés en el que té lloc la pèrdua d'un protó i un electró:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - 0.059 \left(\frac{m}{n} \right) pH$$

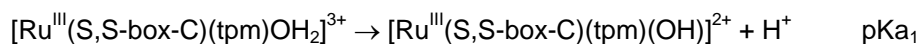
El procés que té lloc en aquest rang de pH s'indica a la següent equació:



Sota condicions fortament àcides, a $\text{pH} < 1$, el potencial d'ona mitja és independent del pH ($E_{1/2} = 0.66 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



La línia vertical a valor de pH de 1.6 (pKa_1) correspon a l'equilibri àcid-base de l'espècie $\text{Ru}(\text{III})\text{-OH}_2$ indicat a l'equació següent:



Pel complex **3fc**, l'absència d'informació per sobre de pH = 10 en el diagrama de Pourbaix és degut al fet que a aquests valors de pH tan alts es produeix la hidròlisi del lligand *S,S-box-C*, donant lloc a la formació del corresponent complex **3fo**.

- El diagrama de Pourbaix de l'aquocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{BF}_4)$, **3fo** presenta tres zones de pH clarament diferenciades.

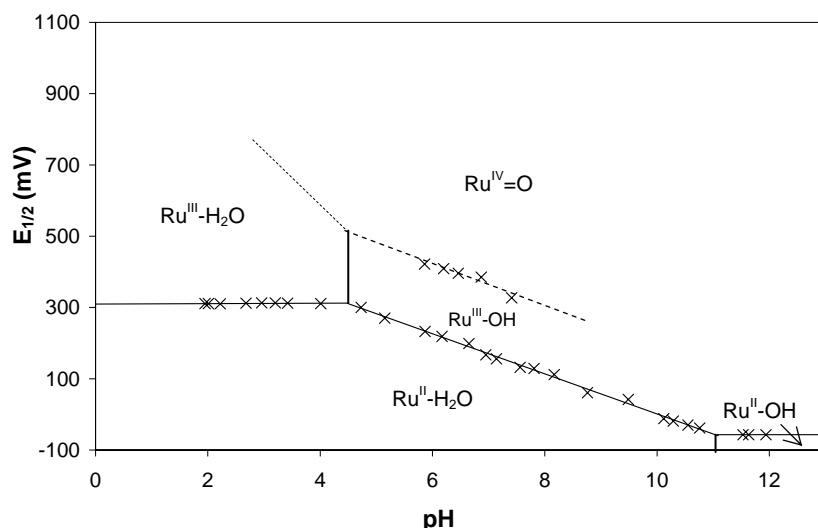


Figura V-26. Diagrama de Pourbaix per al complex **3fo**.

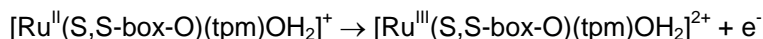
A valors aproximats de pH entre 4 i 11, el potencial d'ona mitja és sensible al pH de la solució i decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 55 mV per unitat de pH, i per tant, molt proper al valor teòric de 59 mV per unitat de pH predit per Nernst per un procés en el que té lloc la pèrdua d'un protó i un electró. El procés que té lloc en aquest rang de pH s'indica a la següent equació:



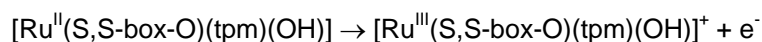
En aquest mateix rang de pH, concretament entre 5.5 i 7.5, s'observa un altre procés redox corresponent a la segona oxidació del ruteni, des de Ru(III) fins a Ru(IV). Per aquest segon procés, el potencial decreix amb un pendent de 58 mV per unitat de pH, i per tant, molt proper al valor teòric de 59 mV per unitat de pH predit per Nernst per un procés en el que té lloc la pèrdua d'un protó i un electró. El procés que té lloc en aquest rang de pH s'indica en la següent equació:



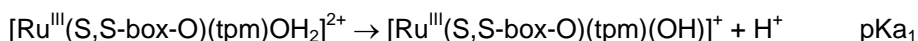
Sota condicions àcides, a $\text{pH} < 4$, el potencial d'ona mitja és independent del pH ($E_{1/2} = 0.31 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



Sota condicions fortament bàsiques, $\text{pH} > 11$, el potencial d'ona mitja també és independent del pH ($E_{1/2} = -0.057 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



Les línies verticals a valors de pH de 4.4 (pK_{a1}) i 11.15 (pK_{a2}) corresponen als equilibris àcid-base de les espècies de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ i $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$, respectivament, indicats en les equacions següents:



- Per l'aquocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$, **5fc**, el Diagrama de Pourbaix presenta dues zones de pH diferenciades.

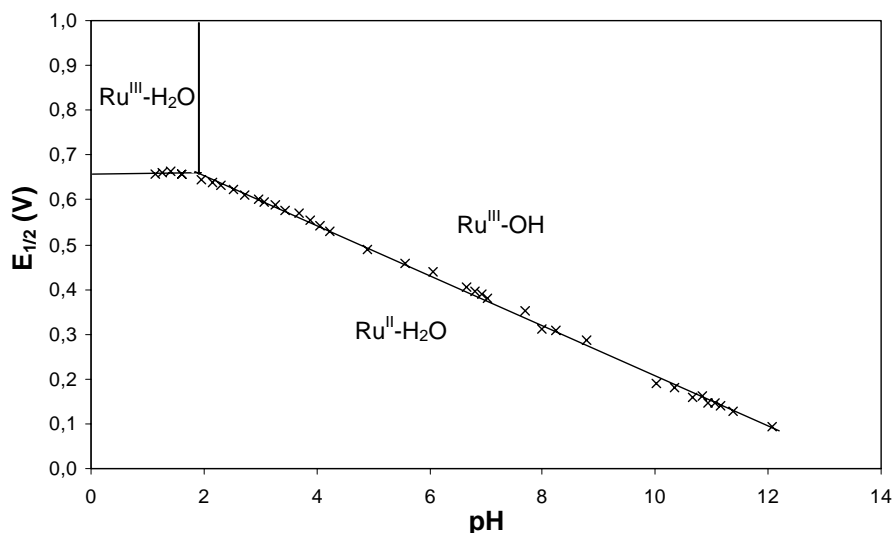
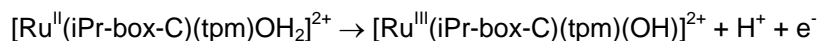


Figura V-27. Diagrama de Pourbaix per al complex **5fc**.

A valors aproximats de pH entre 1.8 i 12, el potencial d'ona mitja és sensible al pH de la solució i decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 56 mV per unitat de pH , i per tant, molt proper al valor teòric de 59 mV per unitat de pH predit per Nernst per un procés en el que té lloc la pèrdua d'un protó i un electró.

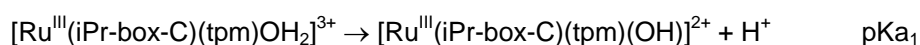
El procés que té lloc en aquest rang de pH s'indica a la següent equació:



Sota condicions àcides, a $\text{pH} < 2$, el potencial d'ona mitja és independent del pH ($E_{1/2} = 0.66 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



La línia vertical a valor de pH de 1.8 ($\text{pK}_{\text{a}1}$) correspon a l'equilibri àcid-base de l'espècie Ru(III)-OH₂ indicat a l'equació següent:



Pel complex **5fc**, l'absència d'informació per sobre de $\text{pH} = 12$ en el diagrama de Pourbaix és degut al fet que a aquests valors de pH tan alts es produeix la hidròlisi del lligand iPr-box-C, donant lloc a la formació del corresponent complex **5fo**.

- Per l'aquocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{PF}_6)$, **5fo** s'observen tres zones de pH clarament diferenciades en el corresponent Diagrama de Pourbaix.

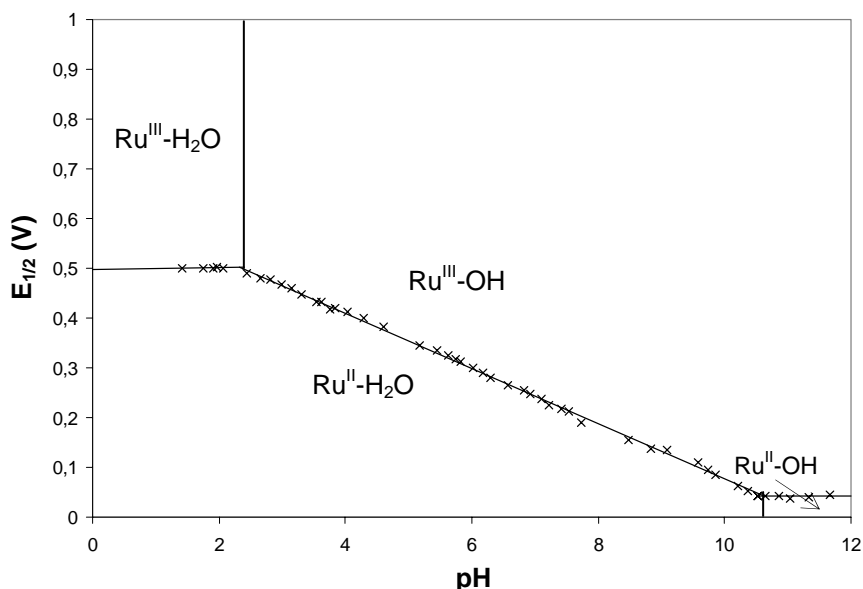
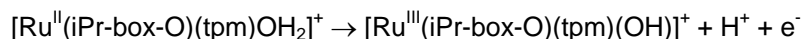


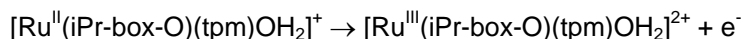
Figura V-28. Diagrama de Pourbaix per al complex **5fo**.

A valors aproximats de pH entre 2 i 11, el potencial d'ona mitja és sensible al pH de la solució i decreix linealment amb l'increment de pH amb un pendent de 56 mV per unitat de pH, i per tant, molt proper al valor teòric de 59 mV per unitat de pH predit per Nernst per un procés en el que té lloc la pèrdua d'un protó i un electró.

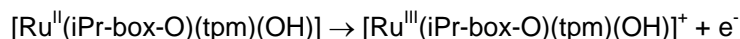
El procés que té lloc en aquest rang de pH s'indica a la següent equació:



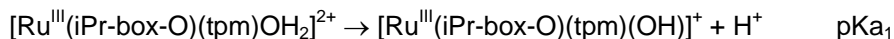
Sota condicions àcides, a pH < 2, el potencial d'ona mitja és independent del pH ($E_{1/2} = 0.5 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



Sota condicions fortament bàsiques, pH > 11, el potencial d'ona mitja també és independent del pH ($E_{1/2} = 0.04 \text{ V}$) i el procés es pot representar d'acord amb l'equació:



Les línies verticals a valors de pH de 2.3 ($\text{pK}_{\text{a}1}$) i 10.5 ($\text{pK}_{\text{a}2}$) corresponen als equilibris àcid-base de les espècies de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ i $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$, respectivament, indicats a les equacions següents:



En la Taula V-6 es mostren els potencials de reducció per les parelles Ru(III/II) i Ru(IV/III) d'una sèrie d'aquocomplexos que contenen els lligands N-tridentat *trpy* o *tpm*, descrits en la literatura²⁸ o al llarg d'aquest capítol (**3mc**, **3mo**, **3fc**, **3fo**, **5fc** i **5fo**).

Taula V-6. pKa i dades electroquímiques (pH = 7) dels aquocomplexos descrits en el capítol i d'altres prèviament sintetitzats, per establir comparacions.

n ^o	Complex ^a (T)(B)Ru-OH ₂	^b E _{1/2} (III/II)	^b E _{1/2} (IV/III)	^b ΔE	pKa(II)	pKa(III)
1	trpy-bpy	0.49	0.62	130	9.7	1.7
2	3mc	0.48	0.60	120	>10	1.8
3	3mo	0.20	--	--	11.0	4.4
4	tpm-bpy	0.40	0.71	310	10.8	1.9
5	3fc	0.38	--	--	>10	1.6
6	3fo	0.17	0.37	200	11.0	4.4
7	5fc	0.38	--	--	>12	1.8
8	5fo	0.16	--	--	10.5	2.3
9	<i>trans</i> -trpy-pic	0.21	0.45	240	10.0	2.0
10	<i>cis</i> -trpy-pic	0.38	0.56	180	10.0	3.7
11	trpy-acac	0.19	0.56	370	11.2	5.2
12	trpy-tmen	0.36	0.59	230	10.8	0.9

^a la nomenclatura T i B fa referència a lligands de tipus tridentat i bidentat, respectivament. Abreviacions dels lligands utilitzats: acac = anió acetilacetona; tmen = N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; pic = anió picolinat.

^b els potencials redox (en V) estan mesurats respecte a un elèctrode de referència SSCE. ΔE = E_{1/2}(IV/III) – E_{1/2}(III/II), en mV.

²⁸ (a) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 221, 125-131. (b) Dovletoglou, A.; Adeyemi, S.A.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4120-4127.

Un estudi detallat dels resultats mostrats en la Taula V-6 permet arribar a les següents conclusions:

(a) Tal i com es mostra en comparar les entrades 1-2, 4-5 i 4-7, la substitució d'un lligand *bpy* per un lligand *box-C* produeix una disminució, d'entre 10 i 20 mV, del potencial redox Ru(III/II) degut a la menor capacitat electroattractant del lligand oxazolínic vs el lligand *bpy*. Es pot observar un efecte paral·lel quan es comparen complexos similars, però substituint el lligand *trpy* pel *tpm*, com es veu en comparar les entrades 1 i 4.

(b) Les entrades 2-3 i 5-6 mostren el desplaçament catòdic que es produeix en substituir el lligand neutre *S,S-box-C* pel lligand aniònic *S,S-box-O⁻*, de 280 a 210 mV, respectivament, degut a l'estabilització de l'espècie Ru^{III}.^{28,29} L'entrada 7-8 mostra que pels complexos amb el lligand *iPr-box-C* el desplaçament catòdic és molt similar, 220 mV. Es troben diferències de la mateixa magnitud quan es comparen amb el complex Ru-*trpy-bpy*, entrada 1, complexos en els quals es substitueix el lligand neutre *bpy* per els lligands aniònics *pic⁻* (entrada 9, 280 mV) i *acac⁻* (entrada 11, 300 mV).

(c) El complex **3mo** conté el lligand amidat en trans al grup Ru-OH₂, mentre que en els complexos **3fo** i **5fo** està situat en posició cis. Aquesta distinció geomètrica també té una forta influència sobre els potencials redox. Si es substitueix el lligand *bpy* pel lligand amidat *box-O⁻*, s'observa que pel cas trans, el potencial redox es redueix en 290 mV (entrades 1 i 3) mentres que pel cas cis, la reducció és de només 230 mV (entrades 4 i 6) o 240 mV (entrades 4 i 8). S'observa una tendència similar per els complexos Ru-*trpy-pic* (entrades 9 i 10). La substitució del lligand *bpy* (entrada 1) pel lligand aniònic *pic⁻* coordinat en posició trans genera un desplaçament de 280 mV, mentre que si es coordina en posició cis el desplaçament és de només 110 mV. Aquestes dades il·lustren com la densitat electrònica és transmesa al centre metàl·lic molt més efectivament en trans que no pas en cis.

(d) En tots els casos, l'intercanvi d'un lligand aniònic per un lligand neutre pràcticament no afecta el $pK_{a,II}$ però sí influeix el $pK_{a,III}$ (comparar entrades 2-3, 5-6 i 7-8).

(e) També s'observa que els lligands neutres fortament σ -donors poden produir un fort desplaçament catòdic del potencial redox Ru(III/II) però tenen un efecte limitat sobre el $pK_{a,III}$. De fet, en l'entrada 12, es mostra que, a comparació amb el cas anòdic anterior, el $pK_{a,III}$ disminueix lleugerament enlloc d'augmentar.

(f) El lligand facial *tpm* produeix valors de ΔE més grans, i per tant, un increment de la zona d'estabilitat de l'estat d'oxidació Ru^{III}, en relació a complexos similars però que contenen el lligand meridional *trpy*.

²⁹ (a) Leising, R.A.; Takeuchi, K.J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4391-4393. (b) Bessel, C.A.; Leising, R.A.; Takeuchi, K.J. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1991**, 833-835.

V.3.3 Reactivitat de les espècies Ru=O

S'han estudiat les propietats catalítiques dels complexos Ru-OH₂ **3mc**, **3mo**, **3fc**, **3fo**, **5fc** i **5fo** en relació a la seva capacitat per dur a terme reaccions d'epoxidació del substrat olefínic proquiral, trans-estilbè (TS).

Les reaccions d'epoxidació es van portar a terme en CH₂Cl₂ sec/anhidre, a temperatura ambient i utilitzant iodossilbenzè diacetat (PhI(OAc)₂) com a oxidant. En la Taula V-7 es mostren els resultats obtinguts, en %, així com les conversions.

Taula V-7. Oxidació catalítica del trans-estilbè mitjançant els aquocomplexos de Ru descrits en el capítol, utilitzant PhI(OAc)₂ com oxidant.^a

Entrada	Cat	<i>trans</i> -estilbè òxid (TSO), %	Benzaldehid (BzA), %	ratio TSO/BzA	Conv. ^b
1	3mo	12.5	5.9	2.1	15.5
2	3mc	13.5	5.6	2.4	16.3
3	3fo	33.2	2.7	12.3	34.5
4	3fc	61.0	15.7	3.9	68.9
5	5fc	20.6	55.4	0.37	48.3
6	5fo	18.2	53.4	0.34	44.9

^a Condicions de reacció: les oxidacions catalítiques s'han portat a terme dissolent el complex Ru-aquo (0.002 mmol) en diclorometà desgasat (2.5 mL) contenint trans-estilbè (0.2 mmol) i PhI(OAc)₂ (0.4 mmol). La mescla de reacció es barreja a temperatura ambient durant 24 h. Després de l'addició d'un patró intern, es treu una alíquota per l'anàlisi en el GC. S'han mesurat els excessos enantiomèrics, trobant-se en tots els casos mesclades racèmiques.

^b assumint que dues molècules de benzaldehid provenen del trencament d'una única molècula d'estilbè.

Una primera lectura dels resultats de la taula mostra que, els catalitzadors que contenen el lligand facial *tpm* són molt més actius que aquells que contenen el lligand meridional *trpy*.

Les entrades 1 i 2 mostren que els catalitzadors **3mo** i **3mc** tenen un comportament relativament semblant envers l'oxidació del trans-estilbè sota condicions similars. Des d'un punt de vista geomètric, l'accessibilitat del grup actiu Ru=O dels catalitzadors **3mo** i **3mc** cap al substrat és exactament la mateixa, degut a la naturalesa trans de l'isòmer **3mo** (Veure Figura V-2 on es troben representats els Ortep dels complexos Ru-Cl anàlegs **2mc** i **2mo**). D'altra banda, des d'un punt de vista electrònic, els dos complexos són considerablement diferents ja que els potencials redox de la parella Ru(III/II) difereixen en 280 mV (Veure Taula V-6).

En conseqüència, amb aquestes dades es pot deduir que per aquesta oxidació en particular, la naturalesa electrònica del grup actiu Ru=O no afecta, pràcticament, a la reactivitat.

A més, el fet que pel complex **3fo**, amb un potencial redox similar al del complex **3mo** (difereixen en només 30 mV) però amb un lligand N-tridentat facial enlloc de meridional, augmenti tant l'activitat catalítica indica clarament que el principal factor que dirigeix la reactivitat és de tipus geomètric. Les diferents reactivitats pels dos precursors catalítics facials, **3fc** i **3fo**, poden explicar-se en base a efectes de tipus π -stacking. Tal i com es mostra en l'estructura de Raig-X pel corresponent clorocomplex **2fc** (Figura V-1A), el grup fenil aromàtic C15-C20 del lligand oxazolínic, situat en paral·lel al pla equatorial en el complex **3fc**, pot interaccionar amb el sistema aromàtic del substrat trans-estilbè quan aquest s'apropa al grup Ru=O.

D'altra banda, pel complex **3mo**, la lliure rotació a través de l'enllaç C-N fa que sigui altament improbable una interacció de tipus π -stacking semblant (Veure Figura V-29). Aquest tipus de interacció π -stacking també seria molt improbable amb els complexos meridionals **3mc** i **3mo** perquè els seus anells benzílics estan situats pràcticament perpendiculars al pla equatorial.

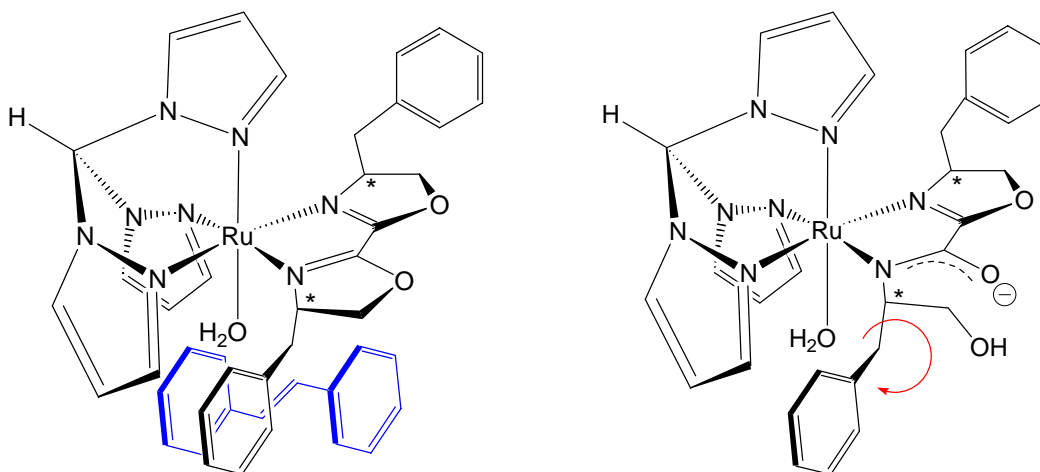


Figura V-29. Representació de la possible interacció de tipus π -stacking entre els trans-estilbè i els complexos **3fc** i **3fo**.

Han aparegut diversos articles en la literatura que tracten sobre la capacitat dels complexos de tipus Ru-oxazolina per portar a terme reaccions d'epoxidació de forma catalítica amb conversions relativament bones.^{21,30} No obstant, és difícil comparar aquests resultats amb els obtinguts amb els complexos **3** ja que tant els catalitzadors com els oxidants utilitzats són substancialment diferents.

³⁰ Bennett, S.; Brown, S. M.; Conole, G.; Kessler, M.; Rowling, S.; Sinn, E.; Woodward, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3, 367-376.

Pel que fa als complexos amb el lligand oxazolínic amb grups isopropils, els resultats catalítics obtinguts mostren que els complexos **5fc** i **5fo** tenen un comportament catalític envers la epoxidació del trans-estilbè molt semblant, essent, en ambdós casos, el benzaldehyd el producte majoritari.

Al modificar el lligand oxazolínic, substituint el grup benzílic per un grup isopropílic, s'evita la possibilitat de que es produeixi una interacció de tipus π -stacking entre el lligand i el substrat i això es veu reflectit en els resultats catalítics, essent inferiors als valors aconseguits pel complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2]^{+2}$, **3fc** (61% TSO).

En **5fo**, la lliure rotació a través de l'enllaç C-N de l'anell oxazolínic obert pot dificultar l'aproximació del substrat al centre actiu del catalitzador, grup Ru=O, obtenint-se així, resultats catalítics lleugerament inferiors als trobats pel catalitzador **5fc**.

Així doncs, es pot concloure que la substitució dels grups fenils de l'anell oxazolínic per grups isopropils impedeix les interaccions de tipus π -stacking entre el lligand oxazolínic i el substrat, les quals mostren ser importants en la selectivitat del procés catalític, concretament en l'obtenció del corresponent epòxid del trans-estilbè.

Existeixen en la literatura precedents on s'ha demostrat que les interaccions de tipus π -stacking entre els auxiliars quirals i els substrat juguen un paper crucial en algunes induccions asimètriques,³¹ concretament aquestes interaccions provoquen excel·lents induccions asimètriques en reaccions tant diverses com la hidroformilació,³² la dihidroxilació,³³ aziridinitzacions i ciclopropanacions³⁴ de substrats olefínics. La interacció aromàtica π -stacking lligand-substrat pot, generalment, reduir els graus de llibertat conformacionals i accentuar la discriminació quiral en l'estat de transició determinant de la selectivitat.

³¹ (a) Jones, G.B.; Chapman, B.J. *Synthesis* **1995**, 475. (b) Jones, G.B. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7999-8016.

³² Castonguay, L.A.; Rappe, A.K.; Casewit, C.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7177-7183.

³³ Kolb, H.C.; Andersson, P.G.; Sharpless, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1278-1291.

³⁴ Quan, R.W.; Li, Z.; Jacobsen, E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8156-8157.

V.4 Conclusions

En aquest capítol s'han sintetitzat i caracteritzat dues noves famílies de clorocomplexos de Ru(II) que contenen el lligand N-tridentat *tpm* i els lligands bidentats quirals *S,S-box-C*, *S,S-box-O*, *iPr-box-C* i *iPr-box-O*. Els complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})]^+$, **2fc** i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})]$, **2fo**, així com $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})]^+$, **4fc** i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})]$, **4fo** s'obtenen conjuntament al llarg del procés sintètic, essent els complexos **2fo** i **4fo** resultat de l'obertura per hidròlisi bàsica d'un dels anells oxazolínics dels lligands *S,S-box-C* i *iPr-box-C*, respectivament, coordinats al Ru.

S'han resolt les estructures cristal·lines dels clorocomplexos **2fc**, **2fo**, **4fc** i **4fo** mitjançant Difracció de Raigs-X, confirmant-se que l'estructura d'aquests complexos en estat sòlid és la mateixa que en solució, determinada mitjançant RMN 1D i 2D.

S'han sintetitzat i caracteritzat els corresponents aquocomplexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2]^{+2}$, **3fc**, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2]^+$, **3fo**, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2]^{+2}$, **5fc** i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2]^+$, **5fo**. S'han estudiat les propietats redox d'aquests complexos Ru-OH₂ mitjançant voltamperometries cícliques a diferents pH, obtenint-se els corresponents Diagrames de Pourbaix.

S'ha estudiat l'activitat catalítica dels aquocomplexos **3fc**, **3fo**, **5fc**, **5fo**, **3mc** i **3mo** en la reacció d'epoxidació del substrat olefínic trans-estilbè.

La diferència de resultats obtinguda en comparar el comportament catalític dels complexos **3fc** (68.9 % de conversió) i **3fo** (34.5 %), ambdós contenint el lligand N-tridentat facial *tpm*, és deguda a factors geomètrics, concretament és deguda a la diferent geometria que adopten els lligands oxazolínics al coordinar-se al metall. En el cas del complex **3fc**, es produeix una interacció de tipus π -stacking entre l'anell fenílic oxazolínic que es troba proper al grup Ru=O i el sistema aromàtic del substrat trans-estilbè. Aquesta interacció manté el substrat aprop del centre actiu del catalitzador, obtenint-se així, els millors valors de conversió dels quatre aquocomplexos estudiats.

Pel complex **3fo**, l'anell oxazolínic pateix l'obertura, i això provoca una lliure rotació a través de l'enllaç C-N que fa molt improbable la interacció de tipus π -stacking entre el grup fenílic i el substrat.

La diferent activitat catalítica obtinguda entre els aquocomplexos **3mo** i **3fo** en la reacció d'epoxidació del trans-estilbè, 15.5 i 34.5 % respectivament, també permet confirmar que són els factors geomètrics els que dirigeixen l'activitat catalítica del complex. Aquests catalitzadors tenen propietats electròniques similars, ja que els seus potencials redox només difereixen en

30 mV, però geometries molt diferents, ja que el catalitzador **3mo** conté un lligand tridentat meridional mentre que pel complex **3fo**, aquest coordina facialment.

S'ha comprovat que la substitució del grup fenil dels lligands oxazolínics per grups isopropílics (catalitzadors **5fc** i **5fo**) ha portat a una disminució de la conversió del trans-estilbè i de formació del corresponent epòxid, i a la obtenció de benzaldehid com a producte majoritari.

El diferent comportament catalític observat entre els catalitzadors **3fc** i **5fc** (o **5fo**) permet concloure que la substitució dels grups fenils de l'anell oxazolínic per grups isopropils impedeix les interaccions de tipus π -stacking entre el lligand oxazolínic i el substrat, les quals mostren ser importants en la selectivitat d'aquest procés catalític, concretament en l'obtenció del corresponent epòxid del trans-estilbè.

V.5 Secció Experimental

V.5.1 Instrumentació i mesures

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

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

Les mesures de pH s'han fet amb un pH-metre Micro-pH-2000 de Crison.

Els experiments de VC s'han enregistrat a partir de dos potenciostats: PAR263A de EG&G Princeton Applied Research i un IJ-Cambria IH-660. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i com a elèctrode de treball un disc de grafit de 0,07 cm^2 d'àrea. Com a elèctrode auxiliar i de referència s'ha utilitzat un fil de platí i un calomelans saturat de NaCl (SSCE) respectivament. Les voltametries s'han realitzat en CH_2Cl_2 (TBAH com a electrolit de suport), en absència de llum i en condicions d'atmosfera de nitrogen a menys que s'indiquin altres condicions. En solucions aquoses, el pH es va ajustar de 0 a 2 amb HCl. Es va afegir KCl per mantenir una força iònica mínima de 0.1 M. De pH = 2-10, es van utilitzar tampons fosfats 0.1 M, i des de pH = 10-12, es va utilitzar una dissolució de NaOH lliure de CO_2 . Tots els valors de $E_{1/2}$ presents en aquest treball són estimats a partir de les VC com la mitjana dels pics de potencial oxidatiu i reductiu, $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$. La concentració dels complexos és aproximadament 1 mM i la velocitat d'escombrat 0,1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent. Els experiments de Coulombimetria es van portar a terme en una cel·la de tres compartiments, utilitzant un feltre de carboni SOFACEL com a elèctrode de treball.

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

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

V.5.2 Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i Panreac i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació

nano-pure Milli-Q. El $\text{RuCl}_3 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ ha estat proporcionat per Johnson and Matthey Ltd. i s'ha utilitzat sense cap tipus de tractament posterior.

V.5.3 Preparacions

Els lligands S,S-box-C³⁵ (4,4'-dibenzil-4,4',5,5'-tetrahidro-2,2'-bioxazola), S,S-iPr-box-C³⁶ ((4S,4'S)-(-)-4,4',5,5'-tetrahidro-4,4'-bis(1-metiletil)-2,2'-bioxazola) i tpm³⁷ (trispirazolimetà), i el complex $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{tpm})]^{38}$, **1f**, s'han preparat segons els procediments descrits a la literatura.

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

V.5.3.1 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, **2fc**·H₂O, i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **2fo**·2CH₃OH

Sobre una dissolució de $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{tpm})]$ (390 mg, 0.94 mmols), **1f**, en EtOH/H₂O (3:1, 80 mL) s'hi afegeixen LiCl (90 mg, 2.06 mmols) i NEt₃ (0.26 mL, 1.88 mmols). La mescla de reacció es deixa en agitació a T.A. durant 30 minuts, passats els quals s'hi addiciona el lligand S,S-box-C (300 mg, 0.94 mmols) i la mescla resultant es porta a reflux durant 2 h. La solució es filtra en calent a través d'una placa porosa i el filtrat s'evapora a sequetat mitjançant un rotavapor a pressió reduïda. Es dissol el sòlid obtingut en CH₂Cl₂ i es renta amb H₂O varies vegades. La fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄ anhidre i es torna a evaporar a sequetat el filtrat. El sòlid resultant és una mescla dels complexos **2fc** i **2fo**, els quals són separats mitjançant cromatografia en columna (alúmina, 95:5, CH₂Cl₂/MeOH).

El clorocomplex **2fc** es dissol en MeOH (10 mL) i s'hi afegeix una solució saturada de NaBF₄ (1.5 mL), donant lloc a l'aparició d'un precipitat vermell que es filtra a través d'una placa porosa i es redissol en CH₂Cl₂. El dissolvent s'elimina a pressió reduïda i el sòlid obtingut es recristal·litza en calent amb una mescla CH₂Cl₂/èter (1:1). El clorocomplex **2fo** es recristal·litza en una solució de MeOH/èter.

2fc: Rendiment: 150 mg (21.1%). **Anal. Exp. (calc)** per C₃₀H₃₀N₈O₂ClRuBF₄·H₂O: C, 46.44 (46.37); N, 14.44 (14.12); H, 4.16 (4.04). **IR**: $\nu = 1504 \text{ cm}^{-1}$ (CN). **¹H-RMN (acetona-d₆, 500 MHz, 298 K)**: δ 9.67 (s, H₂₄), 8.63 (d, $J = 2.8$ Hz, H₂₈), 8.61 (d, $J = 2.9$ Hz, H₂₅), 8.60 (d, $J = 2.2$ Hz, H₂₇), 8.59 (d, $J = 2.8$ Hz, H₂₃), 8.54 (d, $J = 2.2$ Hz, H₃₀), 7.91 (d, $J = 2.2$ Hz, H₂₁), 7.40 (d, $J = 7.4$ Hz, H₁₆, H₂₀), 7.34 (t, $J = 7.4$ Hz, H₁₇, H₁₉), 7.28 (t, $J = 7.4$ Hz, H₁₈), 7.26 (t, $J = 7.3$ Hz, H₂,

³⁵ Bolm, C.; Weickhardt, K.; Zehnder, M.; Glasmacher, D. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173-1180.

³⁶ Onishi, M.; Igasawa, K. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 155-156.

³⁷ Huckel, W.; Bretschneider, H. *Ber. Chem.* **1937**, *9*, 2024.

³⁸ Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1998**, *27*, 514.

H₄), 7.21 (t, $J = 7.2$ Hz, H₃), 7.07 (d, $J = 7.3$ Hz, H₁, H₅), 6.78 (dd, $J = 2.9 / 2.2$ Hz, H₂₆), 6.72 (dd, $J = 2.8 / 2.2$ Hz, H₂₉), 6.61 (dd, $J = 2.8 / 2.2$ Hz, H₂₂), 5.03 (m, H_{9a}), 4.99 (m, H₈), 4.92 (t, $J = 8.9$ Hz, H_{12a}), 4.89 (m, H_{12b}), 4.88 (m, H_{9b}), 4.75 (m, H₁₃), 3.71 (dd, $J = 14.5 / 4.0$ Hz, H_{14b}), 3.03 (dd, $J = 14.5 / 10.1$ Hz, H_{14a}), 2.35 (dd, $J = 13.5 / 10.9$ Hz, H_{7b}), 2.22 (dd, $J = 13.5 / 3.5$ Hz, H_{7a}). **¹³C-RMN (acetona-d₆, 500 MHz, 298 K):** δ 159.7 ppm (C10), 159.3 (C11), 149.4 (C30), 148.2 (C27), 146.4 (C21), 136.5 (C23, C25), 135.4 (C28), 135.1 (C15), 135.0 (C6), 129.9 (C16), 129.2 (C4, C17), 128.2 (C5), 127.39 (C18), 127.3 (C3), 109.2 (C26, C29), 108.9 (C22), 77.2 (C9, C12), 76.6 (C24), 67.4 (C8), 66.5 (C13), 39.9 (C7), 39.1 (C14). **E_{1/2} (CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M):** 0.83 V vs SSCE. **UV-Vis (CH₂Cl₂, 10⁻⁴ M):** λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 271 (9900), 326 (7200), 468 (6400).

2fo: Rendiment: 30 mg (4.5%). **Anal. Exp. (calc)** C₃₀H₃₁N₈O₃ClRu·2CH₃OH: C, 51.10 (51.14); N, 14.9 (14.68); H, 5.23 (4.90). **IR:** $\nu = 1570$ cm⁻¹ (CN). **¹H-RMN (DMSO-d₆, 500 MHz, 298 K):** δ 9.65 (s, H₂₄), 8.51 (d, $J = 2.3$ Hz, H₂₇), 8.49 (s, H₂₈), 8.44 (s, H₃₀), 8.40 (s, H₂₅), 8.35 (s, H₂₃), 7.44 (s, H₂₁), 7.33 (t, $J = 7.1$ Hz, H₃, H₁₇), 7.2 (m, H₁₈), 7.19 (m, H₄), 7.1 (d, $J = 7.3$ Hz, H₅), 6.96 (d, $J = 7.3$ Hz, H₁₆), 6.69 (s, H₂₉), 6.68 (s, H₂₆), 6.47 (s, H₂₂), 4.65 (m, H₁₃), 4.58 (t, $J = 8.9$ Hz, H_{12b}), 4.47 (dd, $J = 8.9 / 5.6$ Hz, H_{12a}), 4.04 (s, H₈), 3.40 (s, H_{7b}), 3.25 (s, H_{7a}), 2.77 (s, H_{9b}), 2.36 (s, H_{9a}), 2.00 (t, $J = 12.5$ Hz, H_{14b}), 1.67 (d, $J = 12.5$ Hz, H_{14a}). **¹³C-RMN (DMSO-d₆, 500 MHz, 298 K):** δ 134.5 (C28), 129.4 (C16), 129 (C3, C4, C17, C18), 126.5 (C5), 108.5 (C26, C29), 108.4 (C22), 75.9 (C24), 73.7 (C12), 65.2 (C13), 63.3 (C7), 39.9 (C14). **E_{1/2}(CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M):** 0.24 V vs SSCE. **UV-Vis (CH₂Cl₂, 10⁻⁴M):** λ_{\max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 270 (6900), 335 (sh), 388 (8600).

Per a l'assignació de RMN s'ha fet servir la mateixa numeració atòmica que la utilitzada en les estructures de Raigs X. (Veure Figura V-1 A i B)

V.5.3.2 [Ru^{II}(S,Sbox-C)(tpm)OH₂](BF₄)₂·6H₂O, 3fc·6H₂O

S'addiciona AgBF₄ (7.7 mg, 0.04 mmols) a una solució de **2fc** (23 mg, 0.03 mmols) en acetona/H₂O 1:1 (15 ml). La mescla s'escalfa a reflux durant 1.5 hores. A continuació la solució vermellosa es deixa refredar i es filtra el AgCl format durant la reacció a través d'una placa porosa amb celita. Els dissolvents s'eliminen a pressió reduïda fins que s'observa la formació d'un precipitat marronós que es filtra amb placa porosa i es renta amb aigua freda i èter.

3fc: Rendiment: 19 mg (75.5 %). **Anal. Exp. (calc)** per C₃₀H₃₂N₈O₃Ru B₂F₈·6H₂O: C, 38.52 (38.69); N, 11.98 (11.58); H, 4.74 (4.41). **IR:** $\nu = 1509$ cm⁻¹ (CN). **¹H-RMN (acetona-d₆, 500 MHz, 298 K):** δ 9.73 (s, H₂₄), 8.77 (d, $J = 2.1$ Hz, H₂₇), 8.74 (d, $J = 3.0$ Hz, H₂₈), 8.72 (d, $J = 2.8$ Hz, H₂₅), 8.68 (d, $J = 2.2$ Hz, H₃₀), 8.61 (d, $J = 2.8$ Hz, H₂₃), 8.09 (d, $J = 2.3$ Hz, H₂₁), 7.34 (d, $J = 7.3$ Hz, H₁₆), 7.33 (t, $J = 7.3$ Hz, H₁₈), 7.29 (t, $J = 7.3$ Hz, H₁₇), 7.25 (t, $J = 7.1$ Hz, H₄), 7.21 (t, $J = 7.1$ Hz, H₃), 7.04 (d, $J = 7.1$ Hz, H₅), 6.92 (dd, $J = 2.0 / 2.8$ Hz, H₂₆), 6.85 (dd, $J = 2.2 / 2.9$ Hz, H₂₉), 6.64 (dd, $J = 2.3 / 2.8$ Hz, H₂₂), 5.48 (s, H₃₁), 5.18 (m, H₈), 5.12 (dd, $J = 9.0 / 9.5$ Hz, H_{9a}),

5.03 (t, $J = 9.1$ Hz, H_{12b}), 4.97 (t, $J = 9.1$ Hz, H_{9b}), 4.95 (t, $J = 9.1$ Hz, H_{12a}), 4.90 (m, H_{13}) 3.68 (m, H_{14b}), 3.10 (dd, $J = 10.9 / 13.9$ Hz, H_{14a}), 2.39 (dd, $J = 11.8 / 13.7$ Hz, H_{7b}), 2.12 (dd, $J = 3.5 / 13.7$ Hz, H_{7a}). **^{13}C -RMN (acetona- d_6 , 500 MHz, 298 K):** δ 159.6 (C10), 159.4 (C11), 149.1 (C30), 148.2 (C27), 147.9 (C21), 136.2 (C23), 135.8 (C25, C28), 135.0 (C6, C15), 129.4 (C16), 129.3 (C17), 129.1 (C5), 128.8 (C4), 127.7 (C18), 127.5 (C3), 109.8 (C26), 109.5 (C29), 109.0 (C22), 77.4 (C9, C12), 76.4 (C24), 66.5 (C13), 66.1 (C8), 39.7 (C7), 39.2 (C14). **$E_{1/2}$ (CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M):** 1.07 V vs SSCE. **$E_{1/2}$ (tampó fosfat pH 7.0):** 0.38 V vs SSCE. **UV-Vis (CH_2Cl_2 , 10^{-4}M):** λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 229 (9650), 274 (7150), 315 (es), 420 (2900). **UV-Vis (tampó fosfat pH 7, 10^{-4}M):** λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 263 (9800), 310 (es), 423 (4150).

V.5.3.3 [Ru^{II}(S,S-box-O)(tpm)OH₂](BF₄)·3H₂O, 3fo·3H₂O

S'addiciona AgBF₄ (17.4 mg, 0.09 mmols) a una solució de **2fo** (44 mg, 0.064 mmols) en MeOH/H₂O 1:1 (15 ml). La mescla s'escalfa a reflux durant 1 hora sota atmosfera de N₂. Es deixa refredar la solució i es filtra amb celita i a través d'una placa porosa el AgCl format durant la reacció. Els dissolvents s'evaporen a pressió reduïda i el residu resultant, de color vermell-marronós, es deixa en agitació en H₂O (20 ml) durant 1.5 hores. La solució es filtra novament amb celita i placa porosa i el dissolvent s'evapora a pressió reduïda. El residu es dissol en acetona, es filtra i el dissolvent s'evapora a sequetat, obtenint-se un sòlid marronós.

3fo: Rendiment: 19.2 mg (40 %). **Anal. Exp. (calc)** per C₃₀H₃₃N₈O₄RuBF₄·3H₂O: C, 44.4 (44.73); N, 13.81 (13.78); H, 4.84 (4.70). **IR:** $\nu = 1597\text{ cm}^{-1}$ (CN). **^1H -RMN (DMSO- d_6 , 500 MHz, 298 K):** δ 9.98 (s, H_{24}), 8.85 (d, $J = 2.0$ Hz, H_{30}), 8.60 (d, $J = 2.7$ Hz, H_{28}), 8.56 (d, $J = 2.7$ Hz, H_{25}), 8.54 (d, $J = 2.7$ Hz, H_{23}), 8.53 (d, $J = 2.0$ Hz, H_{27}), 7.86 (d, $J = 2.0$ Hz, H_{21}), 7.30 (m, H_3 , H_4 , H_5 , H_{18}), 7.28 (s, H_{17}), 7.02 (d, $J = 7.2$ Hz, H_{16}), 6.83 (dd, $J = 2.7 / 2.0$ Hz, H_{29}), 6.73 (dd, $J = 2.7 / 2.0$ Hz, H_{22}), 6.72 (dd, $J = 2.7 / 2.0$ Hz, H_{26}), 5.42 (d, $J = 7.3$ Hz, H_{31}), 4.78 (m, H_{13}), 4.68 (t, $J = 9.1$ Hz, H_{12a}), 4.55 (m, H_{12b}), 3.56 (s, H_{7b}), 3.13 (m, H_{7a}), 3.05 (m, H_8), 3.00 (m, H_{9b}), 2.93 (s, H_{9a}), 2.05 (t, $J = 12.8$ Hz, H_{14b}), 1.39 (dd, $J = 13.5 / 2.5$ Hz, H_{14a}). **^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 500 MHz, 298 K):** δ 150 (C30), 145 (C21), 140 (C27), 137 (C23, C25, C28), 130 (C3-5, C16-18), 110 (C22, C26, C29), 77 (C24), 74 (C12), 65 (C13), 64 (C8), 40 (C14), 36 (C7). **$E_{1/2}$ (CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M):** 0.64 V vs SSCE. **$E_{1/2}$ (tampó fosfat pH 7.0):** 0.17 i 0.37 V vs SSCE. **UV-Vis (CH_2Cl_2 , 10^{-4}M):** λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 264 (7780), 329 (7000), 385 (es). **UV-Vis (tampó fosfat pH 7, 10^{-4}M):** λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 260 (6200), 330 (5250), 387 (es).

Per a l'assignació de RMN s'ha fet servir una numeració atòmica anàloga a la dels corresponents clorocomplexos **2fc** i **2fo** ja que pels aquocomplexos **3fc** i **3fo** no es disposa d'estructura de Raigs X. (Veure Figures V-14 i V-16)

V.5.3.4 [Ru^{III}Cl(iPr-box-C)(tpm)](BF₄)·2.5C₃H₆O, **4fc**·2.5C₃H₆O, i [Ru^{III}Cl(iPr-box-O)(tpm)]·2.5CH₃OH, **4fo**·2.5CH₃OH

Sobre una dissolució de [Ru^{III}Cl₃(tpm)] (100 mg, 0.24 mmols), **1f**, en EtOH/H₂O (3:1, 40 mL) s'hi afegixen LiCl (20 mg, 0.47 mmols) i NEt₃ (70 µL, 0.5 mmols). La mescla de reacció es deixa en agitació a T.A. durant 30 minuts, passats els quals s'hi addiciona el lligand S,S-iPrbox-C (53 mg, 0.24 mmols) i la mescla resultant es porta a reflux durant 5 h. La solució es filtra en calent a través d'una placa porosa i el filtrat s'evapora a sequetat mitjançant un rotavapor a pressió reduïda. Es dissol el sòlid obtingut en CH₂Cl₂ i es renta amb H₂O varies vegades. La fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄ anhidre i es torna a evaporar a sequetat el filtrat. El sòlid resultant és una mescla dels complexos **4fc** i **4fo**, els quals són separats mitjançant cromatografia en columna (alúmina, 95:5, CH₂Cl₂/MeOH).

El clorocomplex **4fc** es dissol en MeOH (10 mL) i s'hi afegix una solució saturada de NaBF₄ (1.5 mL), donant lloc a l'aparició d'un precipitat vermell que es filtra a través d'una placa porosa i es redissol en CH₂Cl₂. El dissolvent s'elimina a pressió reduïda. El clorocomplex **4fo** es redissol en MeOH i es filtra a través d'una placa porosa per eliminar possibles impureses. El filtrat és rotavaporat a sequetat obtenint-se un precipitat verd corresponent al complex **4fo**.

4fc: Rendiment: 45 mg (27 %). **Anal. Exp. (calc)** per C₂₂H₃₀N₈O₂ClRuBF₄·2.5C₃H₆O: C, 43.91 (43.72); N, 13.88 (13.74); H, 5.62 (6.12). **IR**: $\nu = 1503 \text{ cm}^{-1}$ (CN). **¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz, 298 K)**: δ 9.64 (H₄), 8.63 (H₅), 8.51 (H₃), 8.47 (H₈), 8.21 (H₁), 8.20 (H₁₀), 7.13 (H₇), 6.50 (H₂, H₉), 6.46 (H₆), 4.98 (H_{12b}), 4.89 (H₁₈), 4.86 (H_{12a}), 4.53 (H₁₁), 4.21 (H₁₉), 2.45 (H₂₀), 1.23 (H₁₄), 1.17 (H₂₁), 0.94 (H₂₂), 0.73 (H₁₅), 0.46 (H₁₆). **¹³C-RMN (CDCl₃, 500 MHz, 298 K)**: δ 158.6 ppm (C13,C17), 148.4 (C1), 146.8 (C10), 143.9 (C7), 135.4 (C5), 134.6 (C3, C8), 108.9 (C2, C9), 108.5 (C6), 75.4 (C4), 72.9 (C12), 72.2 (C18), 71.1 (C19), 69.9 (C11), 28.6 (C20), 19.0 (C14), 18.9 (C22), 18.7 (C15), 14.5 (C21), 14.4 (C16). **E_{1/2} (CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M)**: 0.79 V vs SSCE. **UV-Vis (CH₂Cl₂, 2.54 x 10⁻⁴ M)**: λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 292 (8916), 326 (sh, 6505), 464 (5204).

4fo: Rendiment: 43 mg (31 %). **Anal. Exp. (calc)** C₂₂H₃₁N₈O₃ClRu·2.5CH₃OH: C, 43.78 (43.83); N, 16.67 (16.65); H, 6.15 (6.44). **IR**: $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$ (CN). **E_{1/2}(CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M)**: 0.22 V vs SSCE. **UV-Vis (CH₂Cl₂, 2 x 10⁻⁴ M)**: λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 285 (8400), 312 (7350), 413 (sh, 4500).

Per a l'assignació de RMN s'ha fet servir la mateixa numeració atòmica que la utilitzada en les estructures de Raigs X. (Veure Figura V-1 C i D)

V.5.3.5 [Ru^{II}(iPr-box-C)(tpm)OH₂](PF₆)₂, **5fc**

S'addiciona AgPF₆ (16.9 mg, 0.067 mmols) a una solució de **4fc** (40 mg, 0.056 mmols) en acetona/H₂O 1:2 (20 ml). La mescla s'escalfa a reflux durant 1.5 hores. A continuació la solució

marronosa es deixa refredar i es filtra el AgCl format durant la reacció a través d'una placa porosa amb celita. Al filtrat, en fred, se li afegeixen unes gotes d'una solució saturada de AgPF₆ aquós, observant-se la immediata formació d'un precipitat taronja-marronós que es filtra amb placa porosa i es renta amb aigua freda i èter.

5fc: Rendiment: 44.4 mg (95 %). IR: $\nu = 1507 \text{ cm}^{-1}$ (CN). **¹H-RMN (acetona-d₆, 500 MHz, 298 K)**: δ 9.67 (H₄), 8.67 (H₅), 8.58 (H₃), 8.51 (H₈), 8.44 (H₁), 8.14 (H₁₀), 6.81 (H₇), 6.78 (H₂, H₉), 6.63 (H₆), 5.50 (H₂O), 5.20 (H_{12b}), 5.15 (H₁₈), 5.12 (H_{12a}), 4.87 (H₁₁), 4.3 (H₁₉), 2.55 (H₂₀), 1.20 (H₁₄), 1.07 (H₂₁), 0.99 (H₂₂), 0.73 (H₁₅), 0.53 (H₁₆). **E_{1/2} (tampó fosfat pH 7.0)**: 0.38 V vs SSCE. **UV-Vis (CH₂Cl₂, 1.42 x 10⁻⁴M)**: λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 277 (9810), 311 (8049), 417 (7070). **UV-Vis (tampó fosfat pH 7, 4.37 x 10⁻⁴M)**: λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 275 (1863), 308 (sh, 1517), 421 (1327).

V.5.3.6 [Ru^{II}(iPr-box-O)(tpm)OH₂](PF₆), 5fo

S'addiciona AgPF₆ (23.8 mg, 0.02 mmols) a una dissolució de **4fo** (49 mg, 0.066 mmols) en H₂O (15 ml) i unes gotes d'una solució saturada d'àcid ascòrbic. La mescla s'escalfa a reflux durant 3 hora sota atmosfera de N₂. Es deixa refredar la solució i es filtra amb celita i a través d'una placa porosa el AgCl format durant la reacció. Es redueix el volum dels dissolvents evaporant a pressió reduïda i s'afegeixen al filtrat groguenc-marronós unes gotes d'una solució saturada de PF₆/H₂O. En fred s'observa la formació d'un precipitat groguenc el qual és filtrat a través de placa porosa i posteriorment rentat amb èter.

5fo: Rendiment: 38.2 mg (80 %). IR: $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ (CN). **¹H-RMN (acetona-d₆, 500 MHz, 298 K)**: δ 9.62 (H₄), 8.62 (H₁₀), 8.59 (H₁), 8.54 (H₇), 8.47 (H₈), 8.24 (H₃), 7.86 (H₅), 6.74 (H₉), 6.69 (H₂), 6.62 (H₆), 4.83 (H₁₂), 4.64 (H₁₃), 1.50 (H₁₄), 0.73 (H₁₅), 0.60 (H₁₆). **E_{1/2} (tampó fosfat pH 7)**: 0.22 V vs SSCE. **UV-Vis (tampó fosfat pH 7, 4.86 x 10⁻⁴ M)**: λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 289 (1947), 323 (2033), 400 (es).

Per a l'assignació de RMN s'ha fet servir una numeració atòmica anàloga a la dels corresponents clorocomplexos **4fc** i **4fo** ja que pels aquocomplexos **5fc** i **5fo** no es disposa d'estructura de Raigs X. (Veure Figures V-18 i V-21)

V.5.4 Procediment general per a l'epoxidació catalítica del trans-estilbè

Els experiments catalítics s'han portat a terme en diclorometà assecat sobre CaH₂ a temperatura ambient. L'oxidant iodossilbenzè es prepara per hidròlisi del iodossilbenzè diacetat (Aldrich) en una solució de NaOH. Els experiments d'epoxidació es porten a terme barrejant el catalitzador de Ru (0.002 mmols), l'alquè (0.2 mmols) i l'oxidant PhIO o PhI(OAc)₂ (0.4 mmols) a temperatura ambient, en diclorometà (2.5 mL) durant 24 hores. El final de la reacció ve indicat

per la desaparició del cooxidant. Després d'addicionar un patró intern, s'agafa una alíquota per analitzar-la mitjançant GC. Els productes oxidats van ser analitzats en un cromatògraf de gasos Shimadzu GC-17A equipat amb una columna TRA-5 (30 m x 0.25 mm de diàmetre) i un detector d'ionització de flama. Les condicions del GC són: T inicial 80°C (10'), rampa 10°C/min, T final 220°C, T detector 250°C; gas portador, He a 25 mL/min. Tots els experiments d'oxidació catalítica s'han portat a terme sota atmosfera inert.

V.5.5 Determinació de l'estructura de Raig-X

En solució de MeOH i per lenta evaporació es van poder obtenir cristalls adients per la difracció dels complexos **2fc** i **2fo**. Les dades d'intensitat es van recollir a 293K amb un difractòmetre MAR345 amb un detector Image Plate i utilitzant radiació monocromada de grafit MoK α . Les estructures de **2fc** i **2fo** es van resoldre per mètodes directes, utilitzant el programa SHELXS-97.^{39a} El refinament i altres càlculs es porten a terme mitjançant mètodes de mínims quadrats per matriu complerta amb el programa SHELX-93.^{39b}

En solució de CH₂Cl₂, i per lenta difusió en èter es van poder obtenir cristalls adients per la resolució de l'estructura del complex **4fc** mitjançant difracció de Raigs-X a 300 K. Les mesures es van portar a terme en un difractòmetre Bruker Smart Apex CCD utilitzant radiació monocromada de grafit MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Es van recollir un total de 20511 reflexes dels quals 6827 ($R_{\text{int}} = 0.0464$) eren únics. Programes utilitzats: recollida de dades, Smart version 5.631 (Bruker AXS 1997-02); reducció de dades, Saint + version 6.36A (Bruker AXS 2001); correcció de les absorcions, SADABS version 2.10 (Bruker AXS 2001). La solució i refinament de l'estructura es van fer utilitzant el programa SHELXTL Version 6.14 (Bruker AXS 2000-2003).

En solució d'acetona i per lenta evaporació es van poder obtenir cristalls adients per la resolució de l'estructura del complex **4fo** mitjançant difracció de Raigs-X a 100 K. Les mesures es van portar a terme en un difractòmetre Bruker Smart Apex CCD utilitzant radiació monocromada de grafit MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Es van recollir un total de 23243 reflexes dels quals 7329 ($R_{\text{int}} = 0.0464$) eren únics. Programes utilitzats: recollida de dades, Smart version 5.631 (Bruker AXS 1997-02); reducció de dades, Saint + version 6.36A (Bruker AXS 2001); correcció de les absorcions, SADABS version 2.10 (Bruker AXS 2001). La solució i refinament de l'estructura es van fer utilitzant el programa SHELXTL Version 6.14 (Bruker AXS 2000-2003). La configuració absoluta dels àtoms quirals són: C13, C18 S.

³⁹ (a) Sheldrick, G.M. SHELXS-97: Programa per la determinació d'estructures cristal·lines. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467. (b) Sheldrick, G.M. *SHELXS-97*: Universität Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.

V.6 Material Suplementari

Taula V-S1. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **2fc**.

Nº àtom	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)
1	7.07	
2	7.26	
3	7.21	127.3
4	7.26	129.2
5	7.07	128.2
6		135.0
7a	2.22	39.9
7b	2.35	39.9
8	4.99	67.4
9a	5.03	77.2
9b	4.88	77.2
10		159.7
11		159.3
12a	4.92	77.2
12b	4.89	77.2
13	4.75	66.5
14a	3.03	39.1
14b	3.71	39.1
15		135.1
16	7.40	
17	7.34	
18	7.28	127.39
19	7.34	129.2
20	7.40	129.9
21	7.91	146.4
22	6.61	108.9
23	8.59	136.5
24	9.67	76.6
25	8.61	136.5
26	6.78	109.2
27	8.60	148.2
28	8.63	135.4
29	6.72	109.2
30	8.54	149.4

Taula V-S2. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **2fo**.

Nº àtom	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)
3	7.23	129
4	7.19	129
5	7.1	126.5
7a	3.25	63.3
7b	3.4	63.3
8	4.04	
9a	2.36	
9b	2.77	
12a	4.47	73.7
12b	4.58	73.7
13	4.65	65.2
14a	1.67	39.9
14b	2	39.9
16	6.96	129.4
17	7.23	129
18	7.2	129
21	7.44	
22	6.47	108.4
23	8.35	
24	9.65	75.9
25	8.4	
26	6.68	108.5
27	8.51	
28	8.49	134.5
29	6.69	108.5
30	8.44	

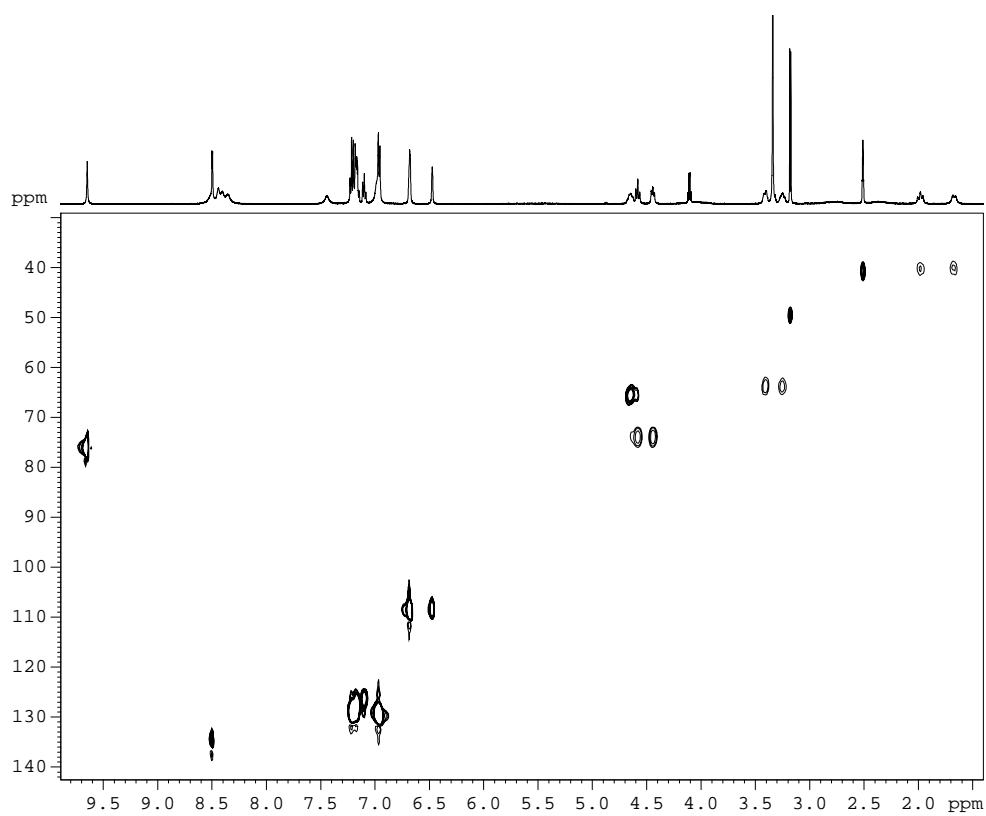


Figura V-S1. Espectre 2D-COSY del complex **2fo** enregistrat en DMSO- d_6 a 298 K.

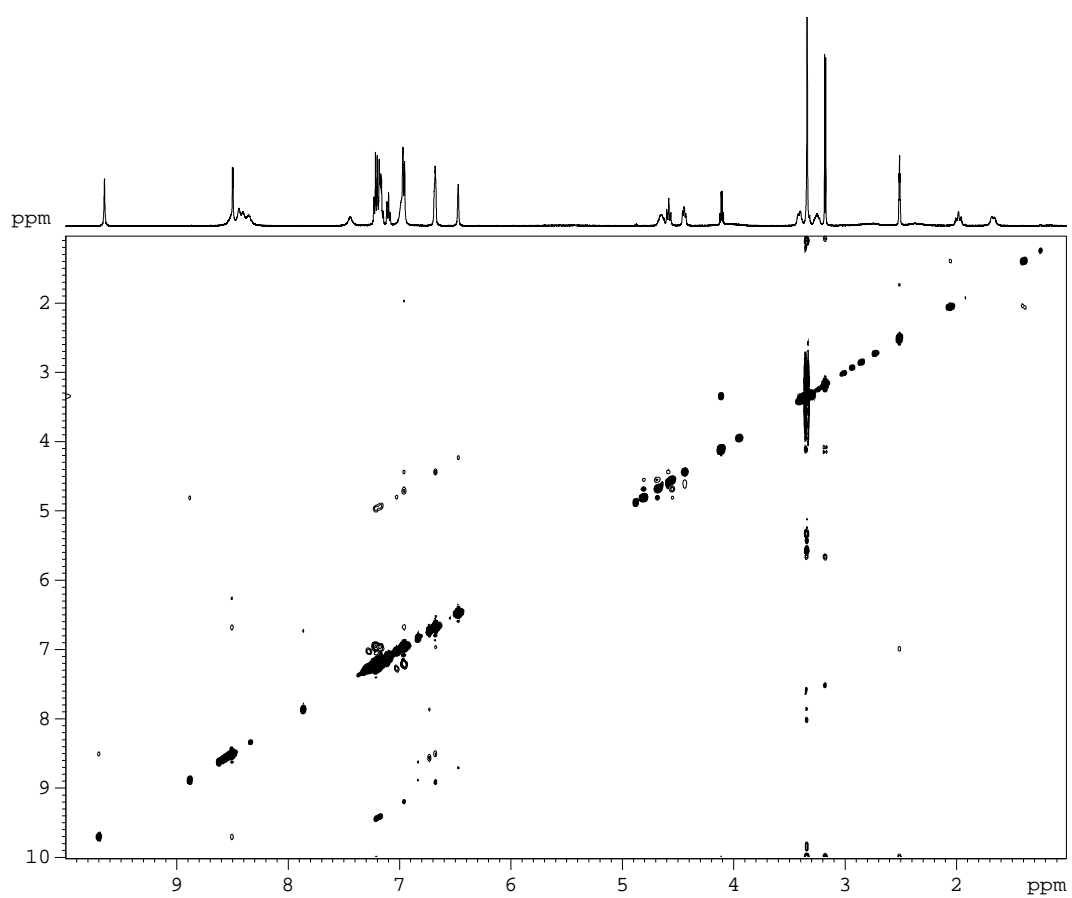


Figura V-S2. Espectre 2D-NOESY del complex **2fo** enregistrat en DMSO-d₆ a 298 K.

Taula V-S3. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **4fc**.

n ^o àtom	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)
1	8.21	148.4
2	6.50	108.9
3	8.51	134.6
4	9.64	75.4
5	8.63	135.4
6	6.46	108.5
7	7.13	143.9
8	8.47	134.6
9	6.50	108.9
10	8.20	146.8
11	4.53	69.9
12a	4.86	72.9
12b	4.98	72.9
13		158.6
14	1.23	19.0
15	0.73	18.7
16	0.46	14.4
17		158.6
18	4.89	72.2
19	4.21	71.1
20	2.45	28.6
21	1.17	14.5
22	0.94	18.9

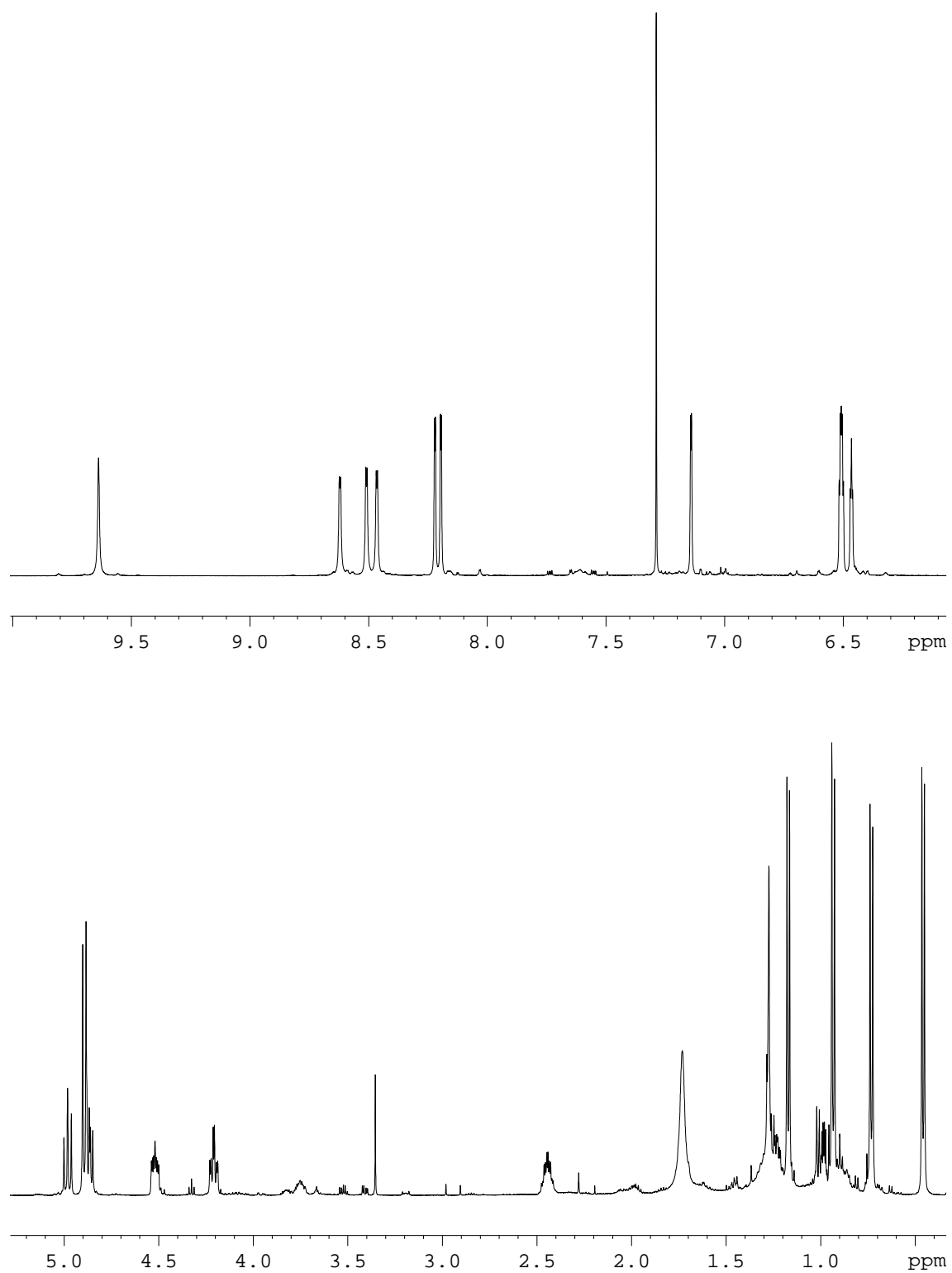


Figura V-S3. Ampliacions de l'espectre $^1\text{H-NMR}$ del complex **4fc** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

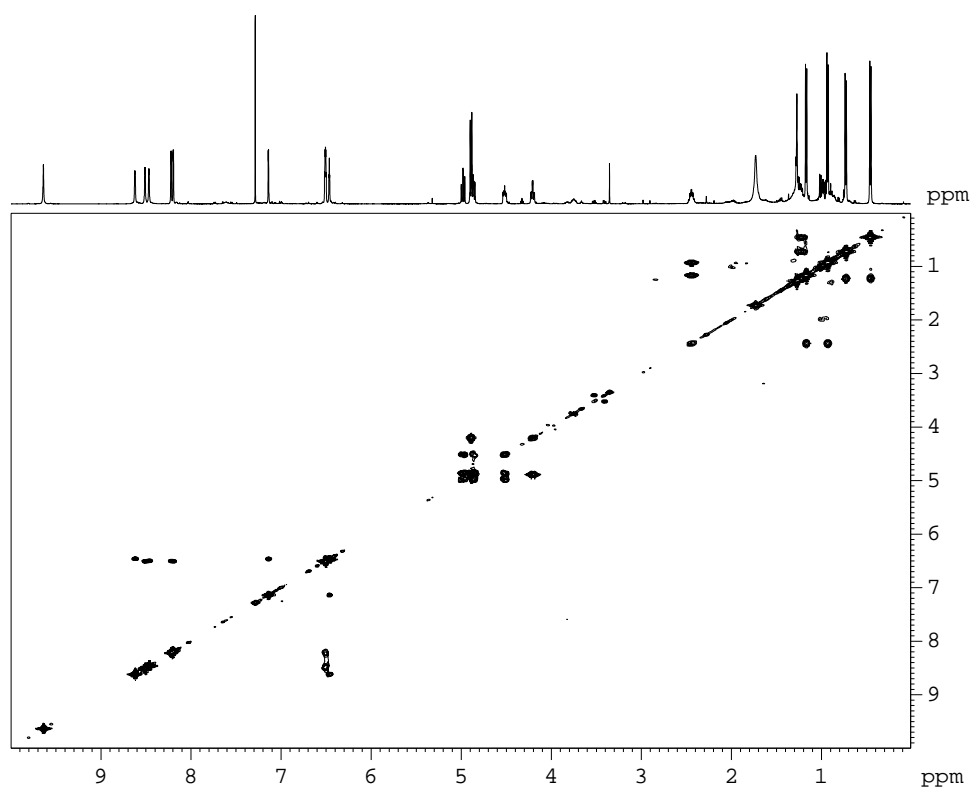


Figura V-S4. Espectre 2D COSY del complex **4fc** enregistrat en CDCl₃ a 298 K.

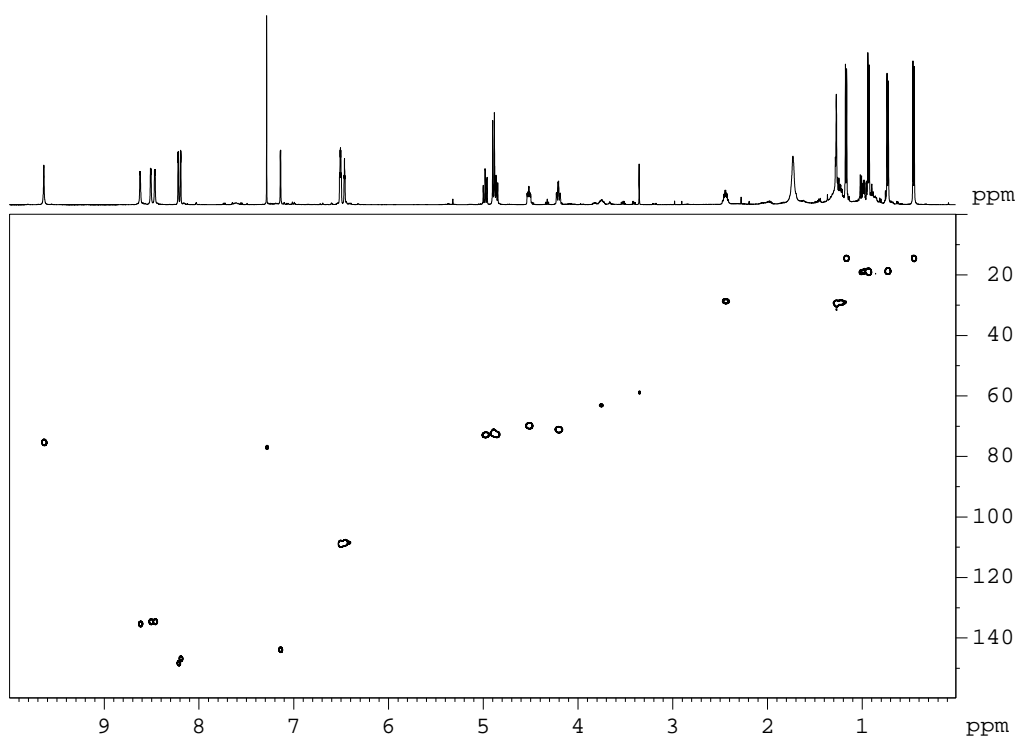


Figura V-S5. Espectre 2D HSQC del complex **4fc** enregistrat en CDCl₃ a 298 K.

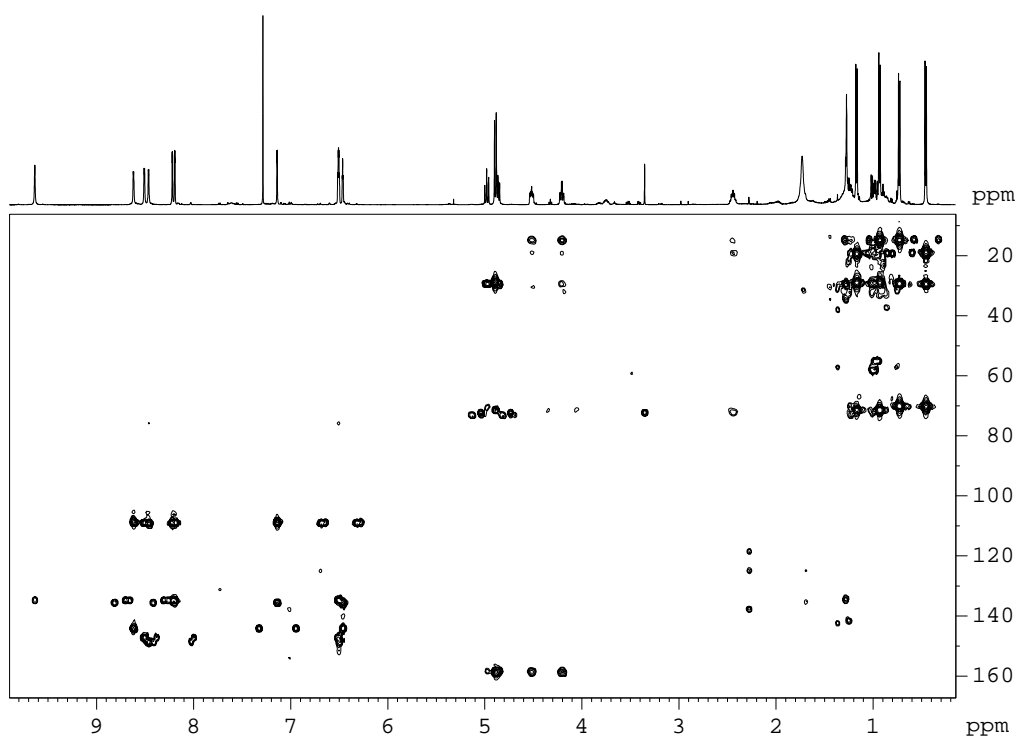


Figura V-S6. Espectre 2D HMBC del complex **4fc** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

Taula V-S4. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **3fc**.

Nº àtom	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)
3	7.21	127.5
4	7.25	128.8
5	7.04	129.1
6		135.0
7a	2.12	39.7
7b	2.39	39.7
8	5.18	66.1
9a	5.12	77.4
9b	4.97	77.4
10		159.6
11		159.4
12a	4.95	77.4
12b	5.03	77.4
13	4.90	66.5
14a	3.10	39.2
14b	3.68	39.2
15		135.0
16	7.34	129.4
17	7.29	129.3
18	7.33	127.7
21	8.09	147.9
22	6.64	109.0
23	8.61	136.2
24	9.73	76.4
25	8.72	135.8
26	6.92	109.8
27	8.77	148.2
28	8.74	135.8
29	6.85	109.5
30	8.68	149.1
H ₂ O	5.48	

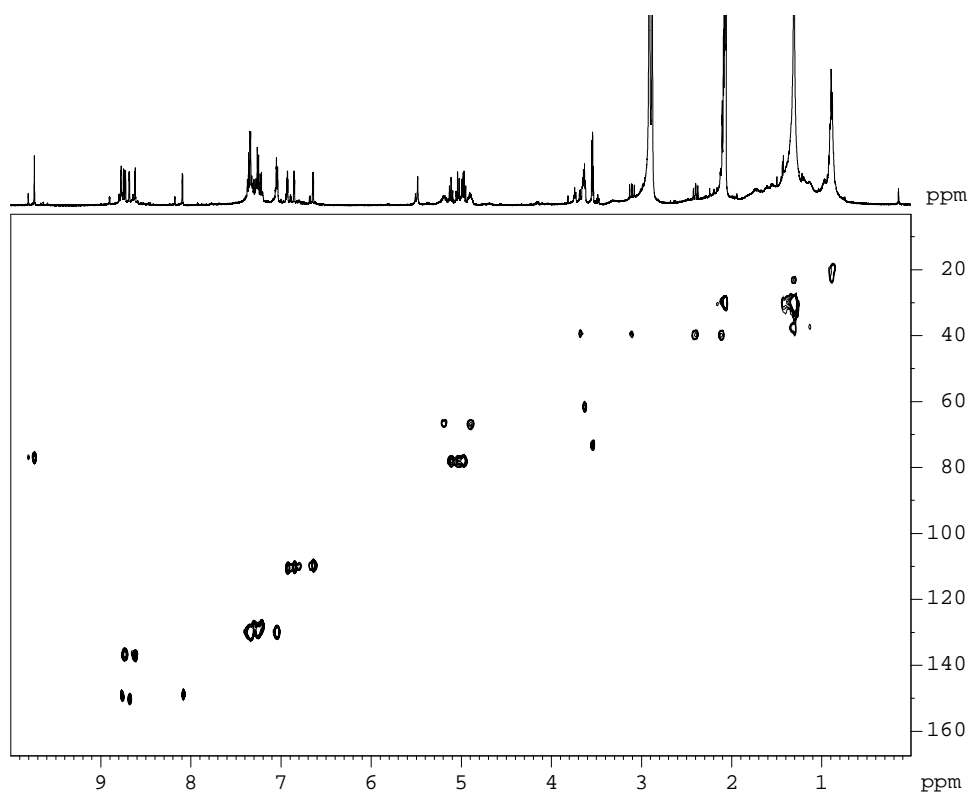


Figura V-S7. Espectre 2D-COSY del complex **3fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

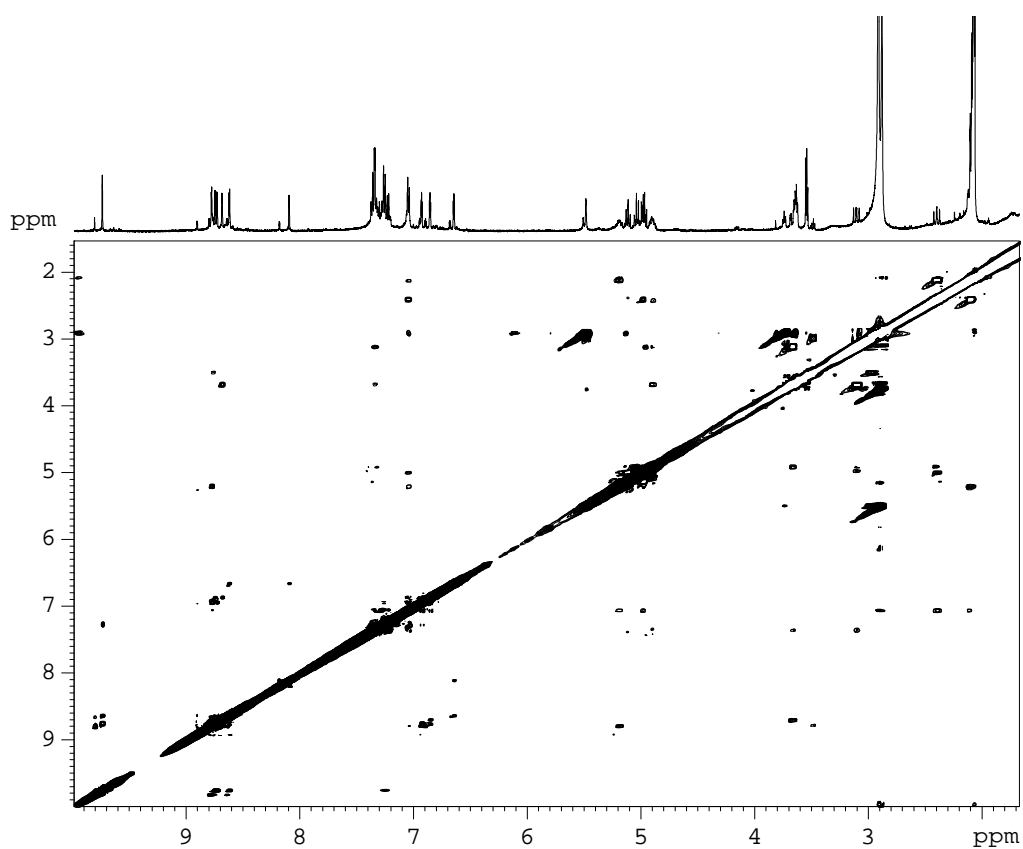


Figura V-S8. Espectre 2D-NOESY del complex **3fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

Taula V-S5. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **3fo**.

Nº àtom	^1H -RMN (ppm)	^{13}C -RMN (ppm)
3	7.30	130
4	7.30	130
5	7.30	130
7a	3.13	36
7b	3.56	36
8	3.05	64
9a	2.93	
9b	3.00	
12a	4.68	74
12b	4.55	74
13	4.78	65
14a	1.39	40
14b	2.05	40
16	7.02	130
17	7.28	130
18	7.30	130
21	7.86	145
22	6.73	110
23	8.54	137
24	9.98	77
25	8.56	137
26	6.72	110
27	8.53	140
28	8.60	137
29	6.83	110
30	8.85	150
31 (OH)	5.42	

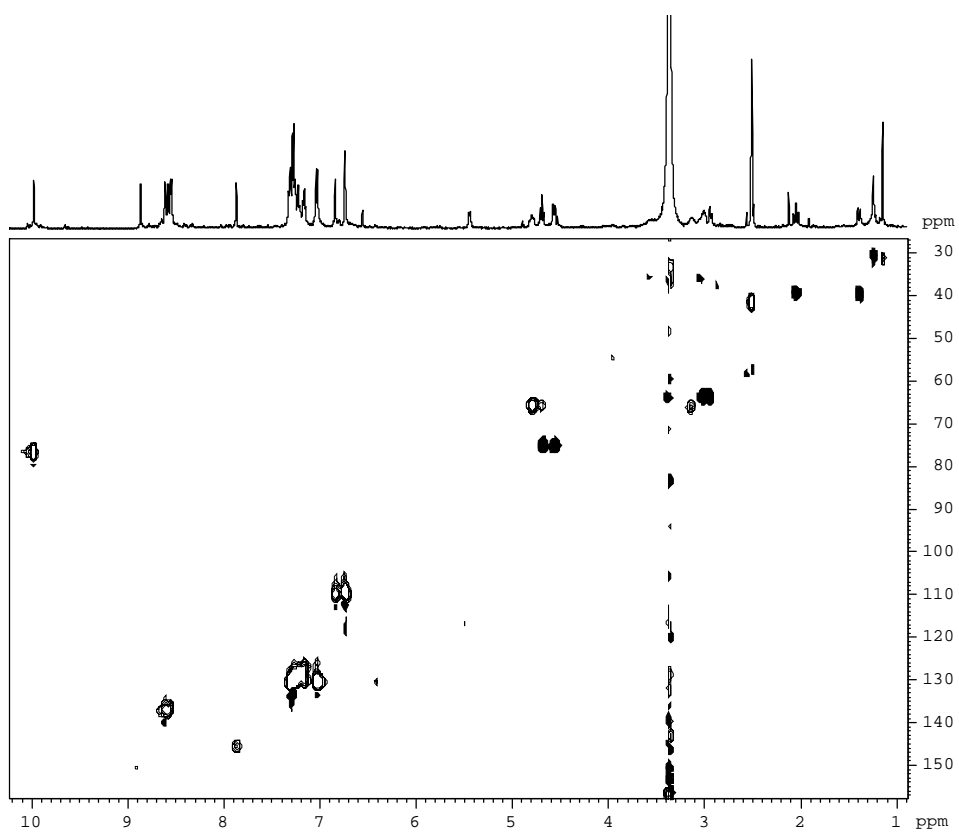


Figura V-S9. Espectre 2D-COSY del complex **3fo** enregistrat en DMSO- d_6 a 298 K.

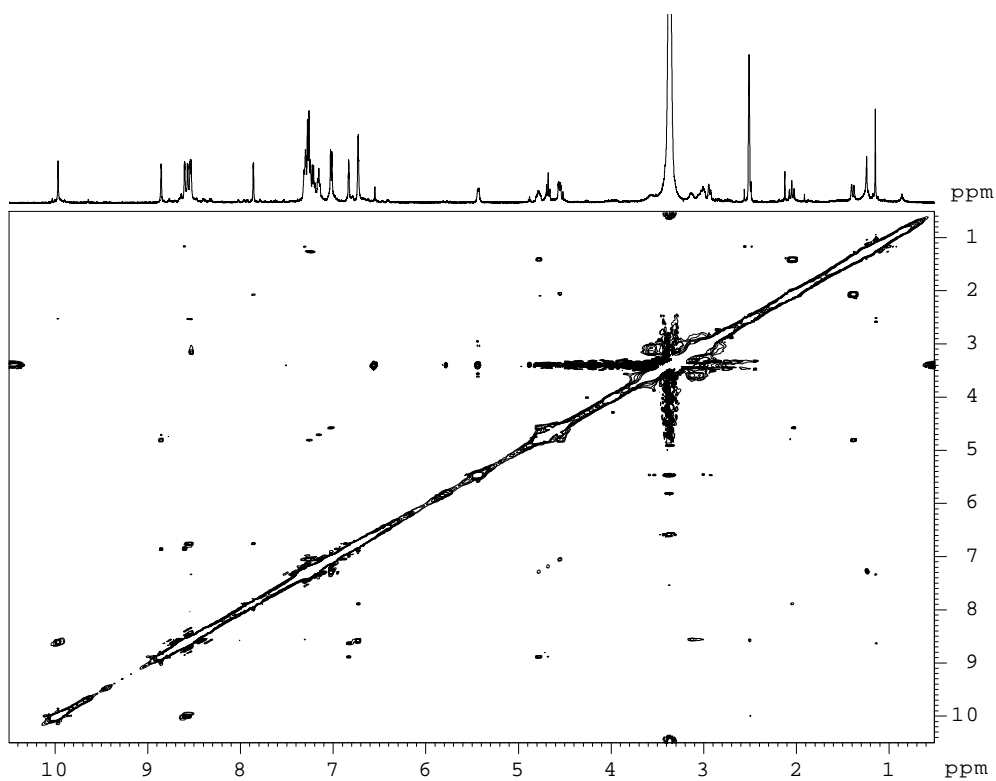


Figura V-S10. Espectre 2D-NOESY del complex **3fo** enregistrat en DMSO- d_6 a 298 K.

Taula V-S6. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en l'espectre ^1H -RMN del complex **5fc**.

nº àtom	^1H -RMN (ppm)
1	8.44
2	6.78
3	8.58
4	9.67
5	8.67
6	6.63
7	6.81
8	8.51
9	6.78
10	8.14
11	4.87
12a	5.12
12b	5.20
13	
14	1.20
15	0.73
16	0.53
17	
18	5.15
19	4.53
20	2.55
21	1.07
22	0.99
H ₂ O	5.50

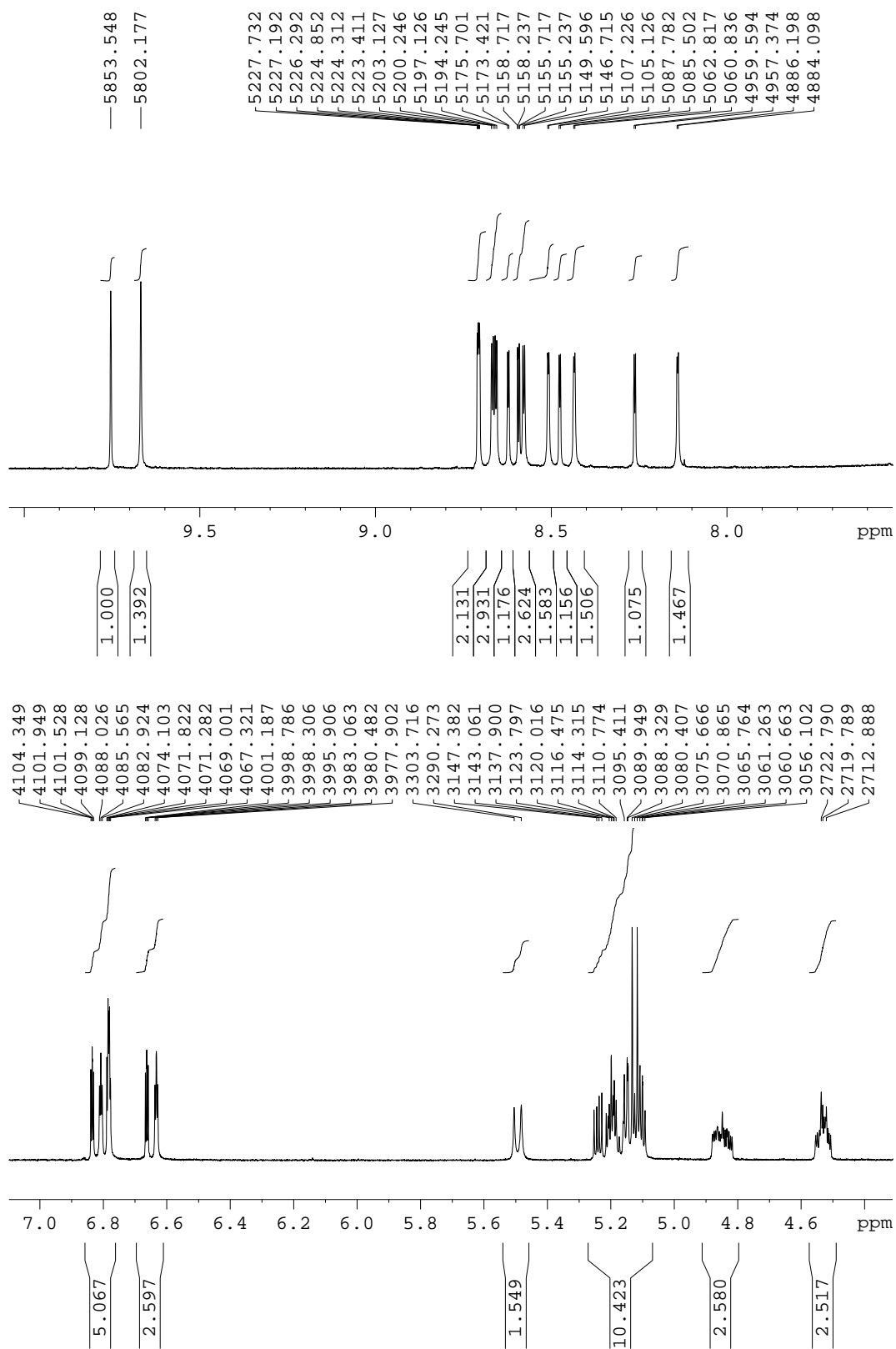


Figura V-S11. Ampliació de la zona aromàtica de l'espectre ^1H -RMN del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

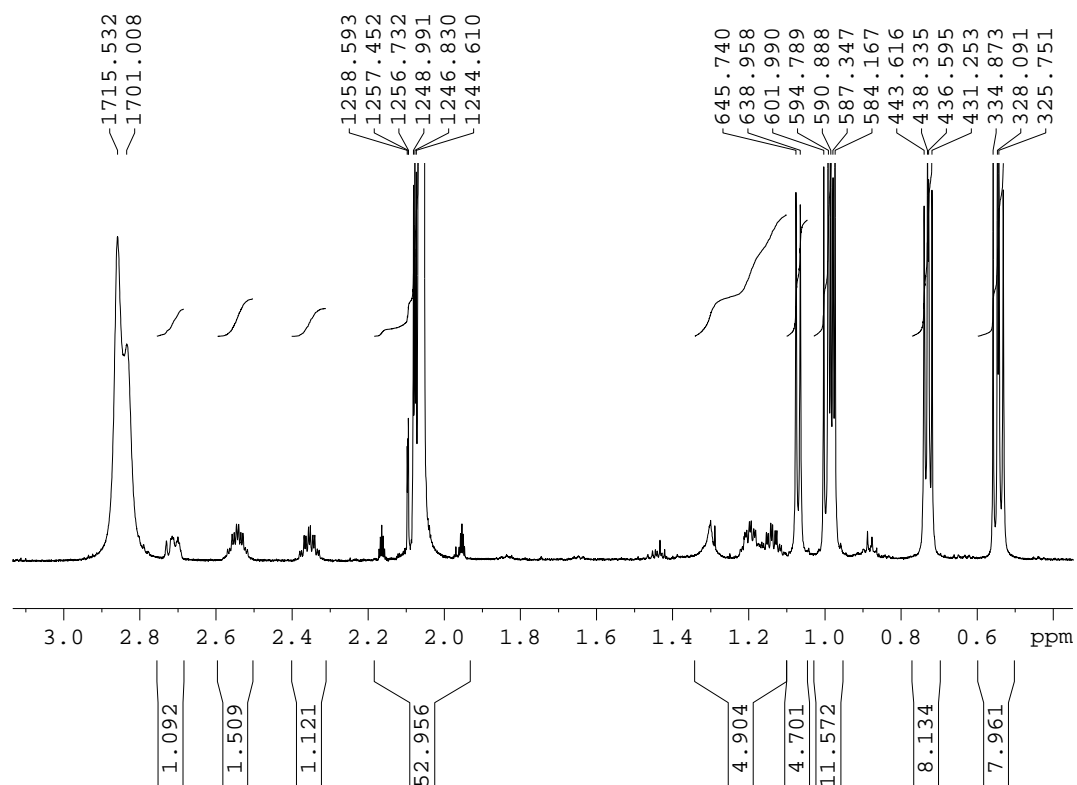


Figura V-S12. Ampliació de la zona alifàtica de l'espectre ^1H -RMN del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

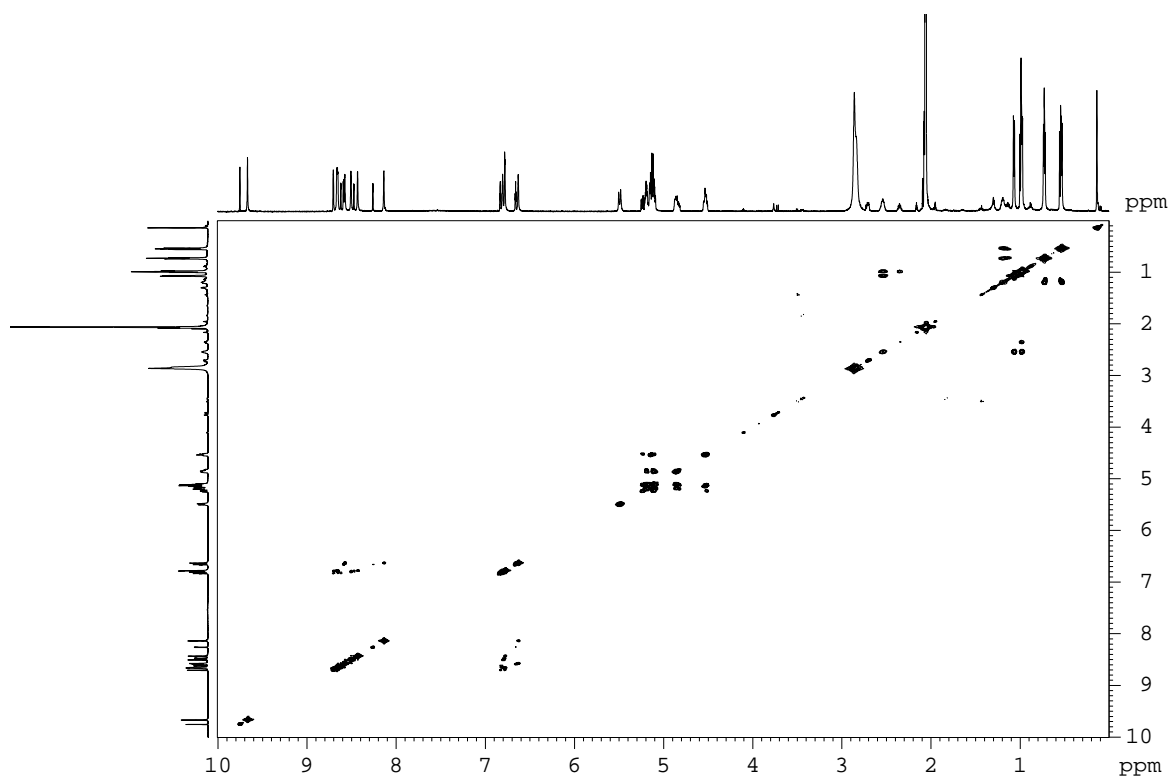


Figura V-S13. Espectre 2D COSY del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

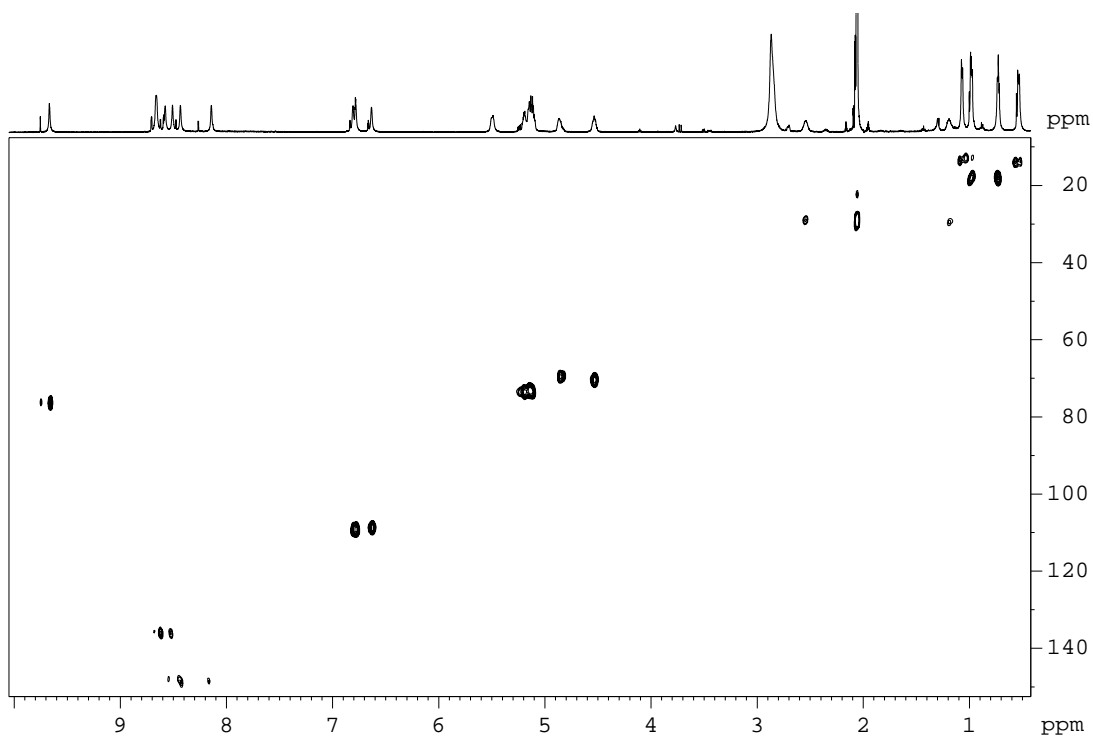


Figura V-S14. Espectre 2D HSQC del complex **5fc** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

Taula V-S7. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en l'espectre ^1H -RMN del complex **5fo**.

n ^o àtom	^1H -RMN (ppm)
1	8.59
2	6.69
3	8.24
4	9.62
5	7.86
6	6.62
7	8.54
8	8.47
9	6.74
10	8.62
11	
12a	4.83
12b	4.83
13	4.64
14	1.50
15	0.73
16	0.60
17	

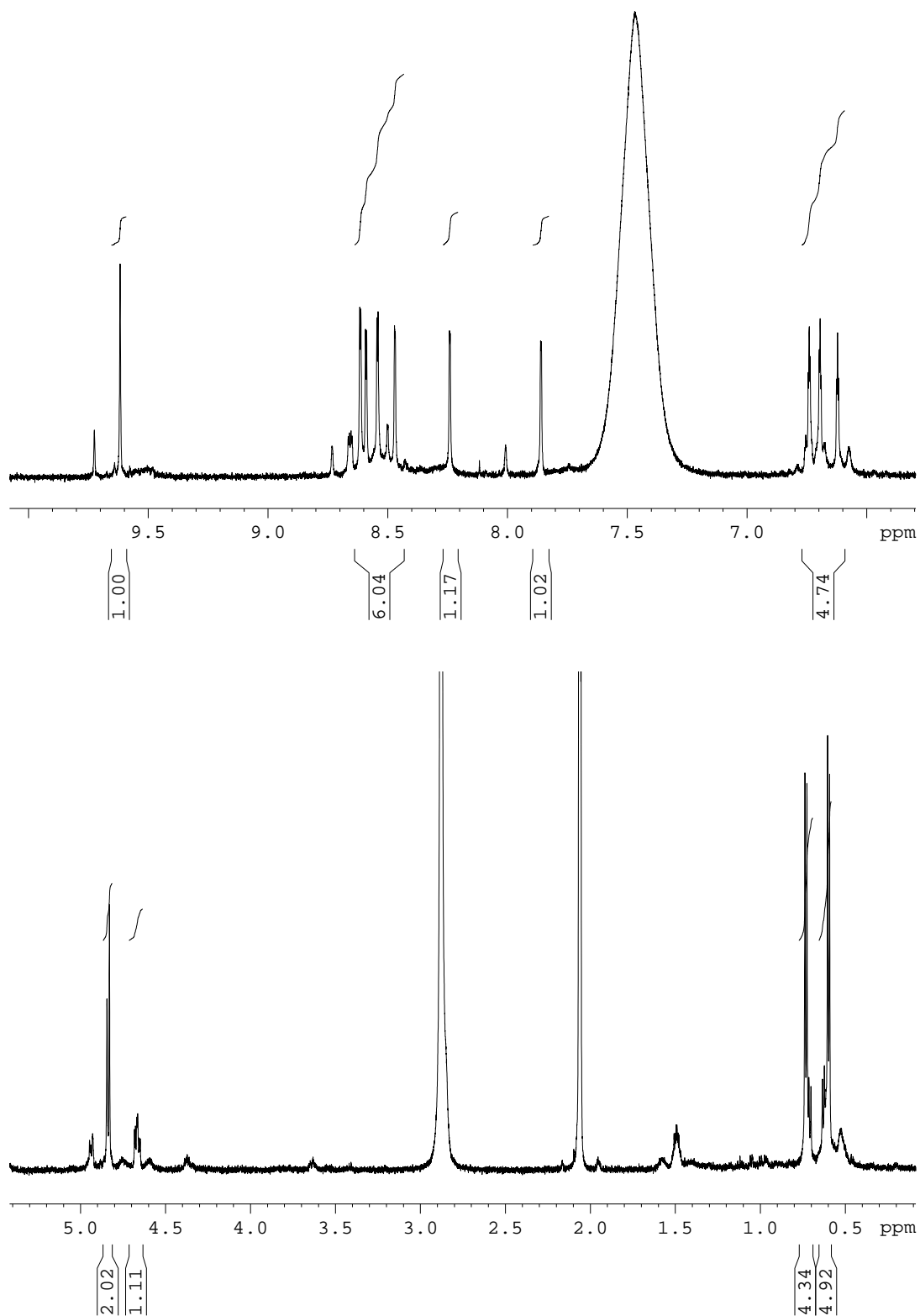


Figura V-S15. Ampliacions de l'espectre $^1\text{H-RMN}$ del complex **5fo** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

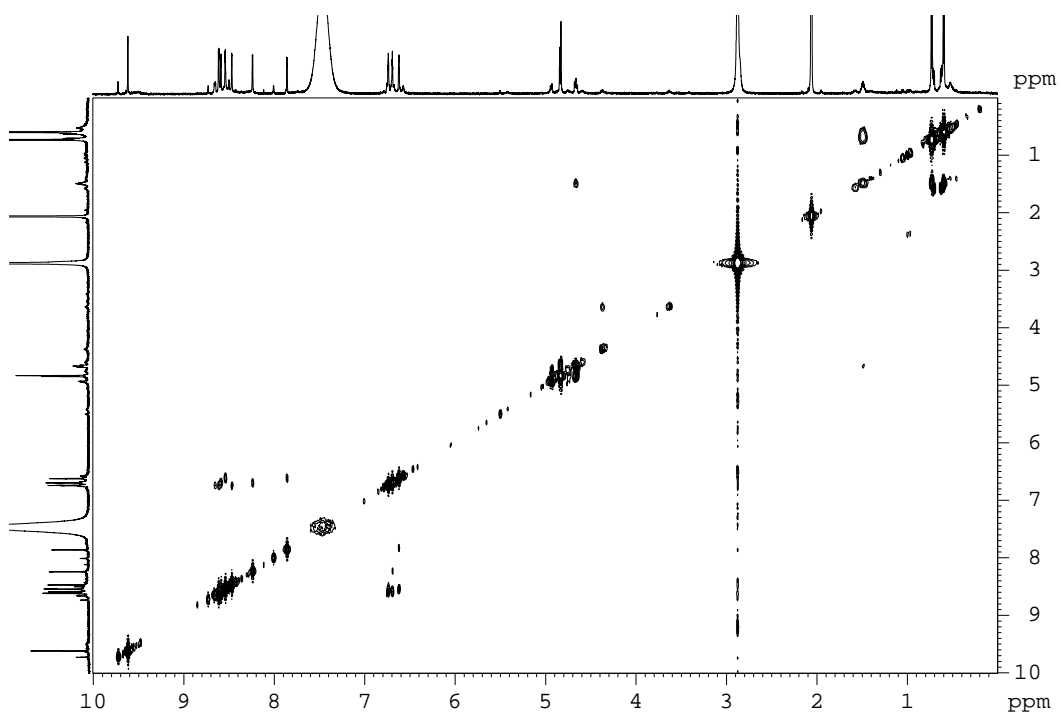


Figura V-S16. Espectre 2D COSY del complex **5fo** enregistrat en acetona-d₆ a 298 K.

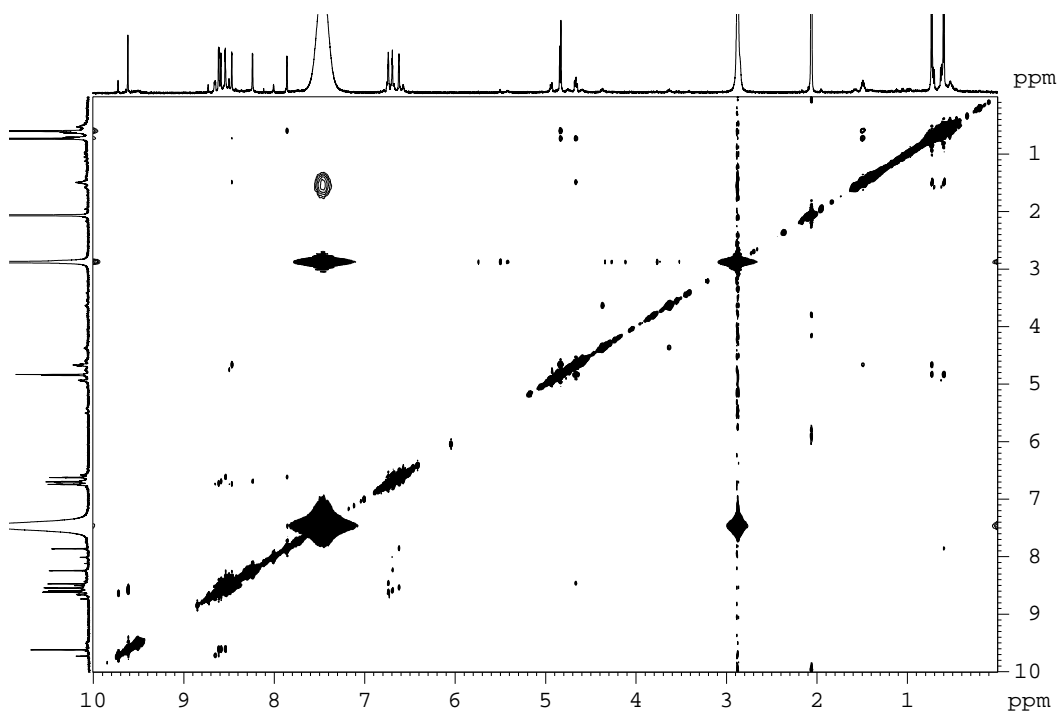


Figura V-S17. Espectre 2D NOESY del complex **5fo** enregistrat en acetona-d₆ a 298 K.

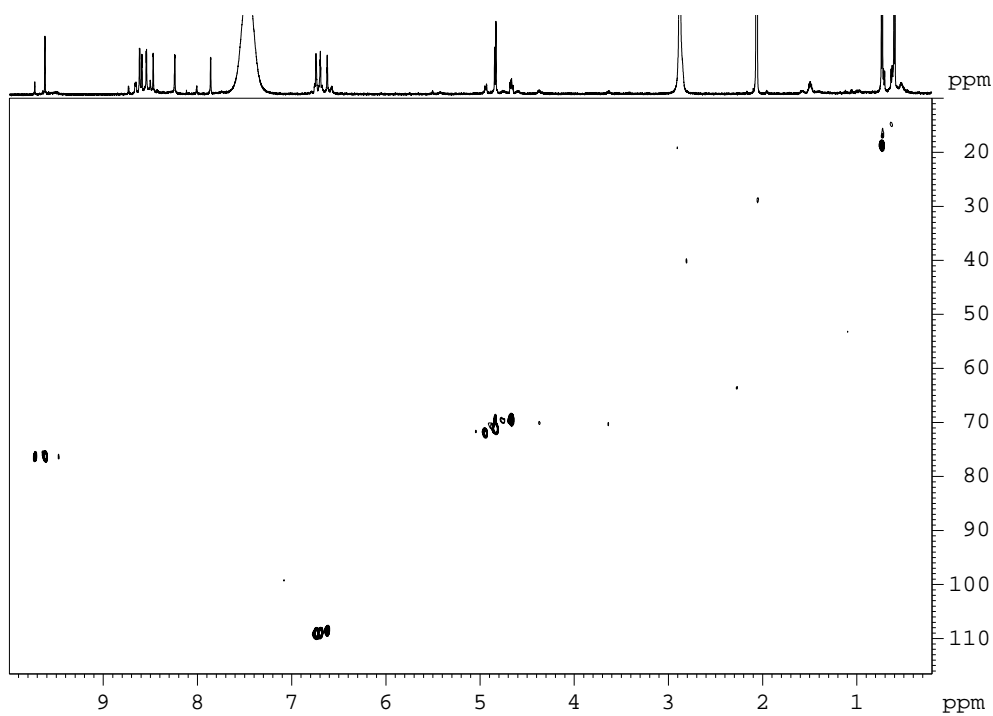


Figura V-S18. Espectre 2D HSQC del complex **5fo** enregistrat en acetona- d_6 a 298 K.

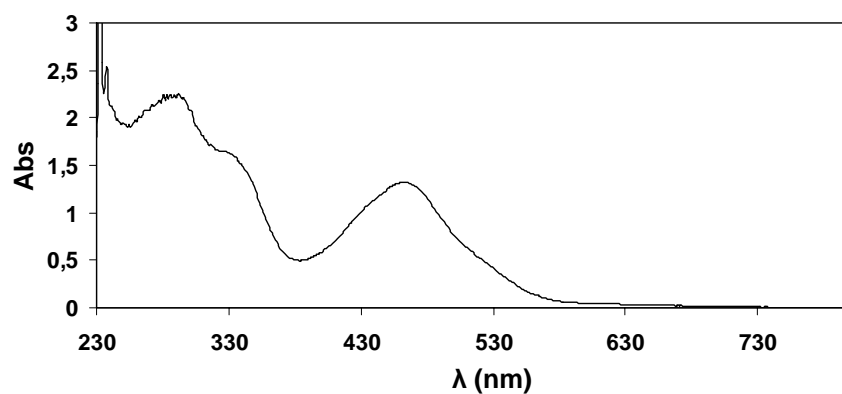


Figura V-S19. Espectre UV-Vis del complex **4fc** (2.54×10^{-4} M) enregistrat en CH_2Cl_2 .

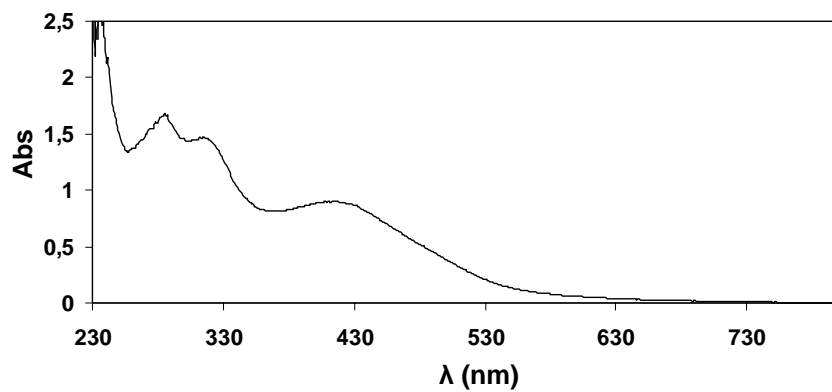


Figura V-S20. Espectre UV-Vis del complex **4fo** (2×10^{-4} M) enregistrat en CH_2Cl_2 .

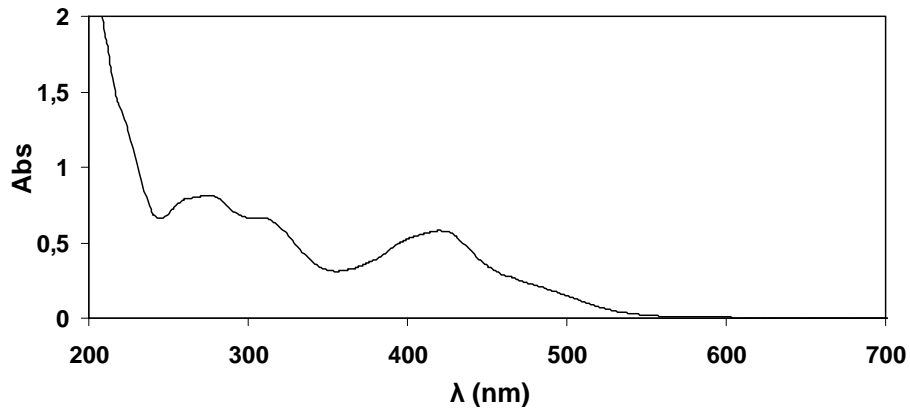


Figura V-S21. Espectre UV-Vis del complex **5fc** (4.37×10^{-4} M) enregistrat en tampó fosfat a pH 7.

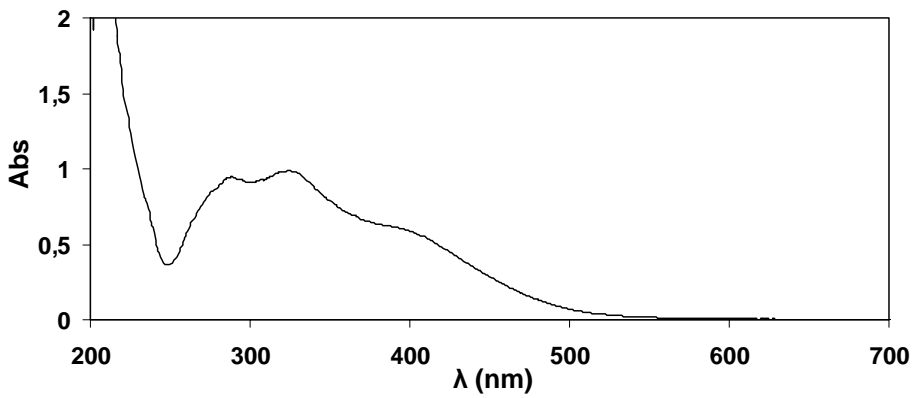


Figura V-S22. Espectre UV-Vis del complex **5fo** (4.86×10^{-4} M) enregistrat en tampó fosfat a pH 7.

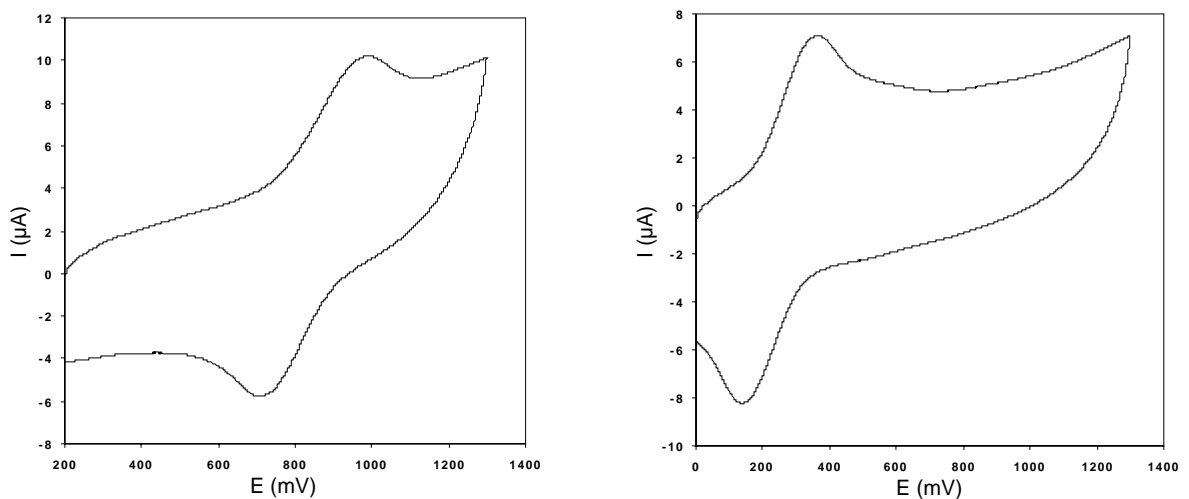


Figura V-S23. VC dels complexos **2fc** i **2fo** enregistrades en CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M.

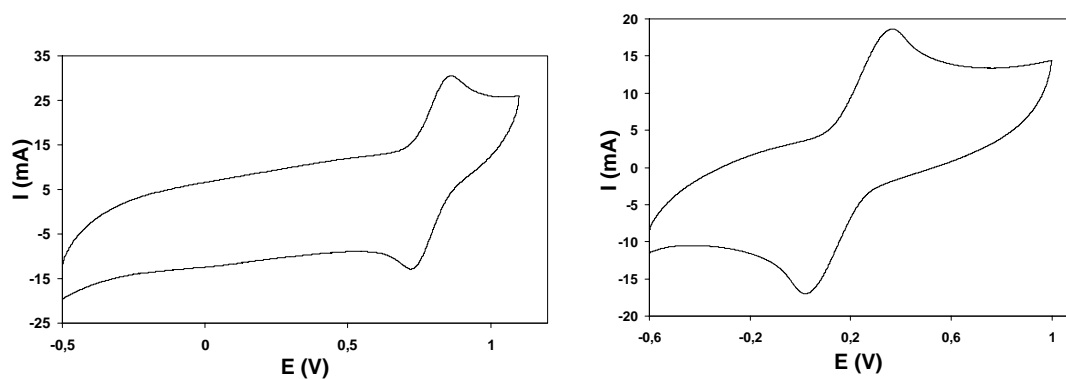


Figura V-S24. VC dels complexos **4fc** i **4fo** enregistrades en CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M.

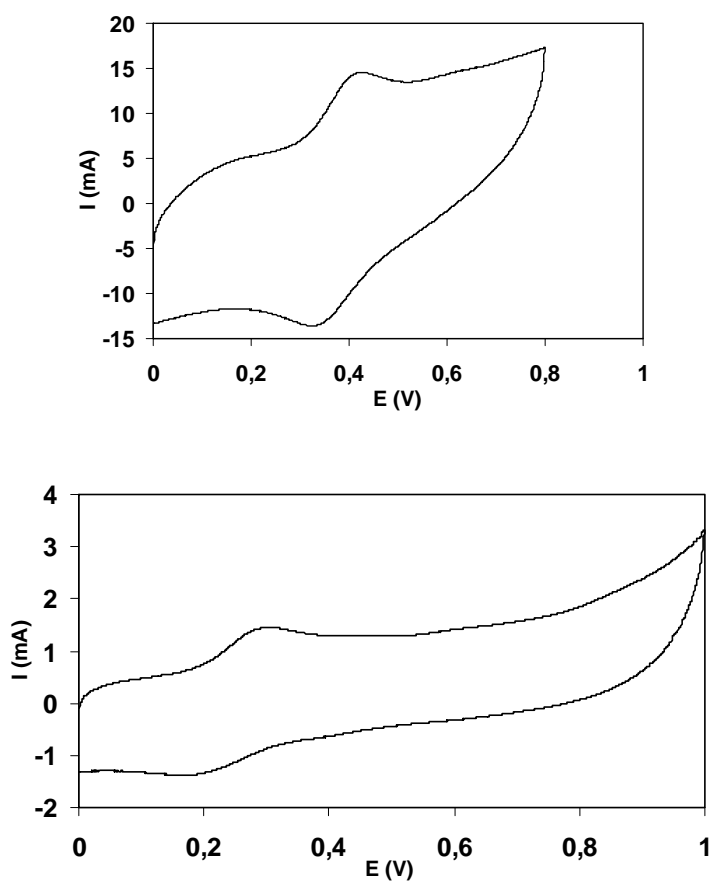
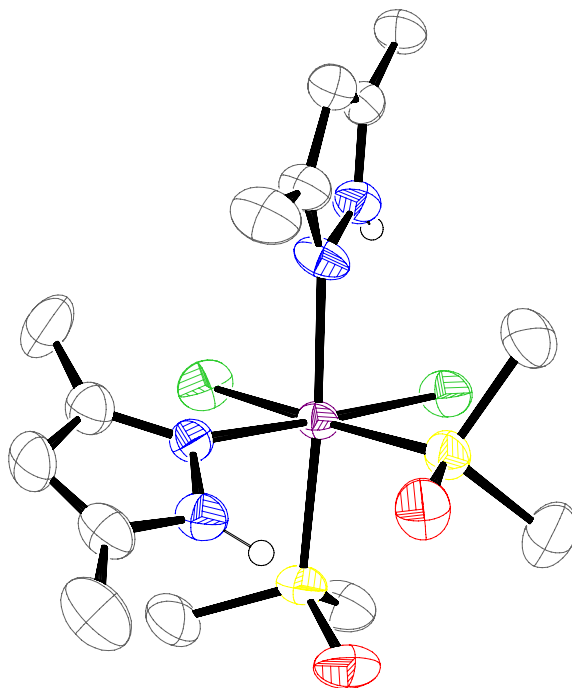


Figura V-S25. VC dels complexos **5fc** i **5fo** enregistrades en tampó fosfat pH = 7.

Síntesi i caracterització de nous complexos de Ru(II) contenint els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butilimidazola), conseqüència del trencament dels lligands tridentats tris(3,5-dimetilpirazolil)metà i fenil-tris(tert-butilimidazola)borat bistriflat.



En aquest capítol es descriu la síntesi, estructura i propietats redox de dos nous complexos mononuclears de Ruteni que contenen els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butilimidazola). Aquests nous complexos són resultat del trencament dels enllaços C-N i B-N dels lligands tridentats *tdpm* i *PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂*, respectivament, al llarg del procés de coordinació al Ruteni.

Taula de continguts

VI.1 Introducció.....	185
VI.2 Objectius.....	189
VI.3 Resultats i Discussió.....	190
VI.3.1 Síntesi i Estructura en estat sòlid.....	190
VI.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques.....	193
VI.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN).....	193
VI.3.2.2 Espectroscòpia d'infraroig (IR).....	198
VI.3.2.3 Propietats redox.....	199
VI.4 Conclusions.....	202
VI.5 Secció Experimental.....	202
VI.5.1 Instrumentació i mesures.....	202
VI.5.2 Materials.....	203
VI.5.3 Preparacions.....	203
VI.5.3.1 [Ru ^{II} Cl ₂ (dms ₂ o) ₂ (dmpzH) ₂], 2	203
VI.5.3.2 [Ru ^{II} (bpy)(Cl)(t-Bulm) ₃](OTf), 4	204
VI.5.4 Determinació de l'estructura de Raig-X.....	205
VI.6 Material Suplementari.....	207

Capítol VI. Síntesi i caracterització de nous complexos de Ru(II) contenint els lligands 3,5-dimetilpirazola i tris(tert-butylimidazola), conseqüència del trencament dels lligands tridentats tris(3,5-dimetilpirazolil)metà i fenil-tris(tert-butylimidazola)borat bistriflat.

VI.1 Introducció

La química del Ruteni ha rebut una gran atenció, degut, principalment, a les interessants propietats redox, catalítiques, fotofísiques, fotoquímiques i biològiques que tenen els seus complexos.¹ Com que totes aquestes propietats venen fixades principalment per l'entorn de coordinació al voltant del centre metàl·lic, la complexació del ruteni mitjançant lligands escollits específicament és de gran importància.

Durant els darrers anys el nostre grup de recerca ha estat interessat en els processos catalítics que impliquen complexos de ruteni amb diferents lligands polipiridílics i en l'estudi de la influència de les propietats estèriques i electròniques en els seus comportaments catalítics.²

¹ (a) Murahashi, S.I.; Takaya, H.; Naota, T. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 19-24. (b) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599-2660. (c) Rodríguez, M.; Romero, I.; Sens, C.; Llobet, A. *J. Mol. Cat.: A Chem.* **2006**, *251*, 215-220. (d) Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Biner, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150-4156. (e) Jáuregui-Haza, U.J.; Dessoudeix, M.; Kalck, Ph.; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. *Catal. Today.* **2001**, *66*, 297-302. (f) Thompson, D.W.; Schoonover, J.R.; Graff, D.K.; Fleming, C.N.; Meyer, T.J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **2000**, *137*, 131-134. (g) Toma, H.E.; Serrasqueiro, R.M.; Rocha, R.C.; Demets, G.J.F.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Ribeiro, P.E. A.; Donnici, C.L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **2000**, *135*, 185-191. (h) Keefe, M.H.; Benkstein, K.D.; Hupp, J.T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201-228. (i) Balzani, V.; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97-115. (j) Dattelbaum, D. M.; Hartshorn, C.M.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4938-4939. (k) Nikolau, S.; Toma, H.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 352-359. (l) Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; González, G.; Martínez, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5403-5409. (m) Faiz, J.; Philippopoulos, A.I.; Kontos, A.G.; Falaras, P.; Pikramenou, Z. *Adv. Func. Mat.* **2007**, *17*, 54-58. (n) Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254-1266. (o) Kelly, S.O.; Barton, J.K. *Science* **1999**, *238*, 375-381. (p) Hall, D.B.; Holmlin, R.E.; Barton, J.K. *Nature* **1996**, *384*, 731-735. (q) Weatherly, S.C.; Yang, I.V.; Thorp, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1236-1237. (r) Clarke, M.J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 209-233. (s) Schmid, W.F.; Zorbas-Seifried, S.; John, R.O.; Arion, V.B.; Jakupec, M.A.; Roller, A.; Galanski, M.; Chiorescu, I.; Zorbas, H.; Keppler, B.K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3645-3656.

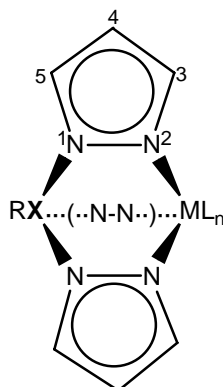
² (a) Romero, M.I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Collomb-Dunand-Sauthier, M.N.; Deronzier, A.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1689-1694. (b) Mola, J.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Poater, A.; Duran, M.; Sola, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10520. (c) Serrano, I.; Sala, X.; Plantalech, E.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Jansat, S.; Gómez, M.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Vidjayacoumar, B.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5381-5389. (d) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306-5307. (e) Mola, J.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Bozoglian, F.; Poater, A.; Sola, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10707-10716. (f) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 125. (g) Laurent, F.; Plantalech, P.; Donnadiou, B.; Jiménez, A.; Hernández, F.; Martínez-Ripoll, M.; Biner, M.; Llobet, A. *Polyhedron.* **1999**, *18*, 25, 3321. (h) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8385.

En el capítol anterior s'han sintetitzat dues famílies de complexos de Ru que contenen el lligand facial N-tridentat *tpm* i lligands bidentats quirals de tipus oxazolínic amb substituents diferents.

La idea principal d'aquest capítol va ser introduir una modificació en el lligand N-tridentat facial *tpm*, introduint grups metils en els anells pirazolínics. Des del punt de vista de la catàlisi, amb aquesta modificació es pretenia que, en augmentar els efectes estèrics del lligand facial, es restringís la zona d'aproximació dels substrats catalítics al centre actiu del complex.

D'altra banda, es va sintetitzar un lligand tridentat de tipus tris(imidazolil)borat amb la idea de variar les propietats estèriques i electròniques del lligand tridentat i veure com afecta a les propietats estructurals, espectroscòpiques i electroquímiques dels complexos posteriorment sintetitzats, així com a l'activitat catalítica.

Des de que Trofimenko i col·l. van sintetitzar per primera vegada, a finals dels anys 60,³ els lligands de tipus poli(pirazolil)borats, s'han publicat més de 2000 articles descrivint i/o utilitzant aquests lligands.⁴ En el gràfic VI-1 es mostra l'estructura general $RX(pz)_3$ que és la base d'aquest tipus de lligands també anomenats escorpionats per ser lligands tridentats que coordinen al metall de manera facial recordant les pinces i el fibló d'un escorpió.



Gràfic VI-1. Lligand tris(pirazolil)borat ($X = B$) o tris(pirazolil)metà ($X = C$). $\dots(-N-N-)\dots$ vol representar l'anell de pirazola perpendicular al pla del paper.

Aquest tipus de lligands formen un grup de complexos molt variats ja que poden enllaçar amb gairebé qualsevol metall de transició, tant dels primers (Cr, Mo, W i Mn) com dels darrers grups (Co, Ni i Pd).⁵ L'àtom central (X) pot ser Bor, Carboni, Silici, Fòsfor o Gal·li. Els lligands poden ser mono-, bi-, tri- o, fins i tot, tetradentats (bisbidentat enllaçat a dos metalls). Els àtoms coordinants poden formar part d'heterocicles de tipus pirazola, indazola o imidazola que poden

³ (a) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842-1844. (b) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170-3177.

⁴ (a) Trofimenko, S. *Scorpionates: The coordination chemistry of polypyrazolylborate ligands*, Imperial College Press: London, **1999**. (b) Ritter, S.K. *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 40-43.

⁵ (a) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5118. (b) Pettinari, C.; Pettinari, R. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 525-543.

estar substituïts en les posicions 3 (com ara HB(3-CH₃pz)₃), 3,5 (com ara HB(3,5-tBu₂pz)₃) o 4 (com ara HB(4-CH₃pz)₃), generant així els anomenats lligands de 'segona generació'.

Canviant el tamany dels substituents dels anells heterocíclics d'aquests lligands, especialment aquells situats en la posició 3, és possible disminuir l'accessibilitat a l'ió metàl·lic coordinat. Els lligands impedits estèricament, com ara el HB(3,5-tBu₂pz)₃, limiten tant l'accés frontal com lateral a l'ió metàl·lic i formen una forta cavitat protectora al voltant de l'ió metàl·lic.

Com a resultat de totes aquestes combinacions, s'han sintetitzat més de 150 lligands escorpionats diferents. Aquesta immensa variabilitat és, en gran part, la responsable de la seva popularitat. Els lligands tris(pirazolil)borats i els seus anàlegs han estat utilitzats en catàlisi, com a models de sistemes bioinorgànics, extracció de metalls i biomedicina.⁶⁻⁸

Com ja s'ha comentat abans, aquests lligands poden coordinar a molts metalls de transició, concretament amb el lligand tris(3,5-dimetilpirazolil)metà s'han sintetitzat complexos de Co i Ni,⁹ Fe,¹⁰ Pd,¹¹ Ir¹² o Ru,¹³ entre d'altres. Amb el Ru s'ha pogut sintetitzar el complex [RuCl(HC(3,5-Me₂pz)₃(benzè)](PF₆) partint del producte [{RuCl₂(benzè)}₂] en acetonitril a on el lligand coordina al centre metàl·lic de forma bidentada.

En general aquests lligands actuen com a espectadors no reactius, però existeixen exemples de comportaments no passius en els quals aquests lligands poli(pirazolil)borats o poli(pirazolil)alcans experimenten reaccions ells mateixos. La principal reacció que pateixen aquests lligands és el trencament dels enllaços B-N (desboronació) o C-N i, si el lligand es degrada completament, es recuperen els anells heterocíclics en forma de molècules de pirazola neutres (pzH) o en la seva forma deprotonada, l'anió pirazol-1-il (pz).

Pel que fa al trencament d'enllaços B-N en lligands poli(pirazolil)borats, Bieller i col·l. van intentar la coordinació de diversos lligands bi i tris(pirazolil)borats a vàries sals de metalls de transició, MX₂ (M = Zn, Fe, Cu i Ni).¹⁴ En tots els casos es van trobar amb el trencament de

⁶ Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943-980.

⁷ (a) Kitajima, N.; Tolman, W.B. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 419-531. (b) Kitajima, N.; Moro-oka, Y. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737-757. (c) Hikichi, S.; Ogihara, T.; Fujisawa, K.; Kitajima, N.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4539-4547. (d) Bergquist, C.; Fillebeen, T.; Morlok, M.M.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6189-6199.

⁸ Parkin, G. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 291-293.

⁹ Reger, D.L.; Little, C.A.; Smith, M.D.; Long, G.J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4453.

¹⁰ (a) Reger, D.L.; Little, C.A.; Young Jr, V.G.; Pink, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2870. (b) Reger, D.L.; Little, C.A.; Rheingold, A.L.; Lam, M.; Liable-Sands, M.; Rhagitan, B.; Concolino, T.; Mohan, A.; Long, G.J.; Briois, V.; Grandjean, F. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1508. (c) Reger, D.L.; Little, C.A.; Rheingold, A.L.; Lam, M.; Concolino, T.; Mohan, A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4674.

¹¹ Jalon, F.A.; Manzano, B.R.; Rodriguez-Perez, M.C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 179.

¹² Padilla-Martinez, I.I.; Poveda, M.L.; Carmona, E.; Monge, M.A.; Ruiz-Valero, C. *Organometallics*, **2002**, 21, 93.

¹³ Bhambri, S.; Tocher, D.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3367.

¹⁴ Bieller, S.; Haghiri, A.; Bolte, M.; Bats, J.W.; Wagner, M.; Lerner, H-W. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1559.

l'enllaç B-N dels lligands pirazolilborats per donar complexos finals que contenen lligands de tipus pirazoles. Aquestes reaccions es van portar a terme en dissolvents com toluè, diclorometà o etanol, durant varies hores d'agitació a temperatura ambient. Khan i col·l., en 1990, es van trobar amb el trencament de l'enllaç B-N en intentar coordinar el lligand bidentat dihidrobis(1-pirazolil)borat al complex $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{dmsO})_4]$.¹⁵ S'assumeix que el trencament es va produir després de la coordinació del lligand, i és conseqüència, possiblement, d'un gran impediment estèric al voltant del centre metàl·lic. Alobaidi i col·l. també van observar una degradació parcial del lligand tridentat $\text{K[HB(3,5-Me}_2\text{pz)}_3]$, (L), coordinat al complex $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{L})(\text{X})_2]$ (X = OEt, I), en presència de trietilamina i sota dràstiques condicions de reacció (reflux de 72 h).¹⁶ Aquest mateix lligand també es trenca en presència d'un complex de Ru(II), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, en medi acetonitril i reflux de 5 minuts.¹⁷

També existeixen en la literatura exemples de trencament d'enllaços C-N en lligands de tipus poli(pirazoli)alcans. Romero i col·l. van trobar que en intentar la coordinació del lligand monodentat hidroximetil-3,5-dimetilpirazola (*hdmpz*) a tres productes de partida de Ru(II) diferents, $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, (en medi etanol o benzè, i 1 h de reflux) obtenien el mateix producte final, $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})(\text{PPh}_3)_2]$, a on el lligand *hdmpz* pateix un trencament de l'enllaç C-N per obtenir el lligand 3,5-dimetilpirazola coordinat al centre metàl·lic de ruteni.¹⁸ Més recentment, Pombeiro i col·l. han observat un comportament similar en intentar coordinar els lligands tridentats hidrotris(1-pirazolil)metà (HCpz_3) o el seu derivat, hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)metà ($\text{HC(3,5-Me}_2\text{pz)}_3$) a un producte de partida de Re(V) en medi metanol i a reflux durant 28 hores. En ambdues reaccions, el producte final és un complex de Re(III) que conté un o varis anells de pirazola o 3,5-dimetilpirazola, producte del trencament de l'enllaç C-N dels corresponents lligands tridentats.¹⁹

¹⁵ Khan, M.T.; Roy, P.S.; Venkatasubramanian, K.; Khan, N.H. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 176, 49-55.

¹⁶ Alobaidi, N.; Jones, C.J.; McCleverty, J.A. *Polyhedron* **1989**, 8, 1033.

¹⁷ Jones, C.J.; McCleverty, J.A.; Rothin, A.S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 109.

¹⁸ Romero, A.; Vegas, A.; Santos, A.; Cuadro, A.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 183.

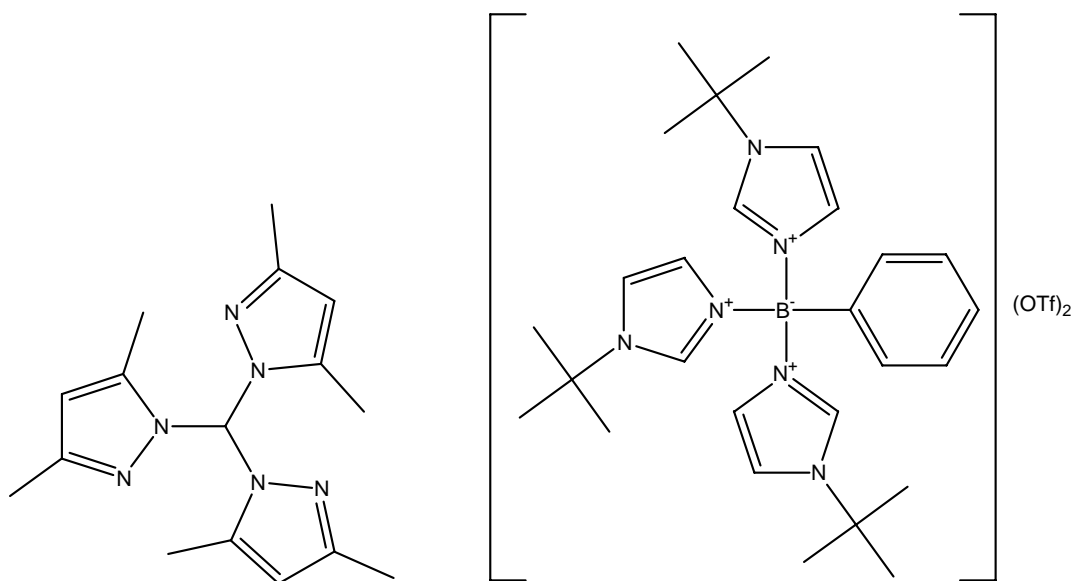
¹⁹ Alegria, E.C.B.; Martins, L.M.D.R.S.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1947.

VI.2 Objectius

Així doncs, es va plantejar la síntesi d'una nova família de cloro i aquocomplexos de Ru(II) contenint els lligands tridentats *tdpm* (tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metà) i $PhB(t-Bulm)_3(OTf)_2$ (fenil-tris(tert-butilimidazola)borat bistriflat) i el lligand quiral bidentat *S,S-box-C* (4,4'-dibenzil-4,4',5,5'-tetrahidro-2,2'-bioxazola). Concretament:

- la síntesi d'un nou complex de Ruteni, producte de la reacció entre el producte de partida $[Ru^{II}Cl_2(dmsO)_4]$ i el lligand N-tridentat facial *tdpm* (tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metà).
- la síntesi d'un nou complex de Ruteni, producte de la reacció entre el producte de partida $[Ru^{III}(bpy)(Cl)_3(CH_3CN)]$ i el lligand tridentat $PhB(t-Bulm)_3(OTf)_2$ (fenil-tris(tert-butilimidazola)borat bistriflat).
- Caracterització mitjançant tècniques estructurals, espectroscòpiques i electroquímiques del complexos resultants.

En el Gràfic VI-2 es representen els lligands tridentats utilitzats al llarg del capítol.

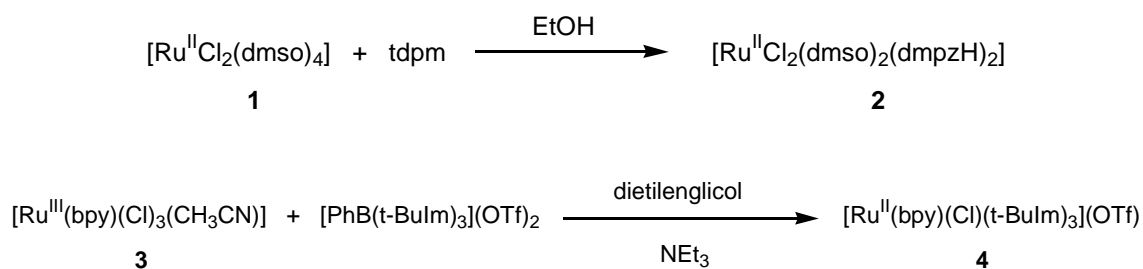


Gràfic VI-2. Dibuix dels lligands tridentats *tdpm* i $PhB(t-Bulm)_3(OTf)_2$.

VI.3 Resultats i Discussió

VI.3.1 Síntesi i Estructura en estat sòlid

La estratègia sintètica seguida per la preparació del complex descrit en aquest capítol es mostra de forma general en l'Esquema VI-1.



Esquema VI-1. Rutes sintètiques seguides en aquest capítol.

La reacció entre el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_4]$, **1**, i el lligand tridentat *tdpm* en etanol, porta al trencament dels enllaços C-N del lligand i la posterior formació del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpzH})_2]$, **2** en forma de sòlid cristal·lí marronós. Les voltamperometries cícliques realitzades al llarg de la reacció indiquen que aquest complex **2** podria ser producte de la descomposició d'un complex intermedi a on el lligand *tdpm* estaria coordinat al Ru en una esfera de coordinació molt impedida estèricament. (Veure apartat VI.3.2.3)

La reacció entre el complex $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{Cl})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$, **3**, i el lligand tridentat $\text{PhB}(\text{t-Bulm})_3(\text{OTf})_2$ es porta a terme en excés de trietilamina. Sota condicions dràstiques, temperatures de 150 °C durant 72 hores de reacció, els enllaços B-N del lligand es trenquen i porten a la formació del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Cl})(\text{t-Bulm})_3](\text{OTf})$, **4**, un sòlid vermell fosc pur.

L'estructura cristal·lina del complex **2** s'ha resolt mitjançant Difracció de Raig-X i les dades cristal·logràfiques així com els angles i distàncies d'enllaç més rellevants es mostren en les Taules VI-1 i VI-2, respectivament. En la Figura VI-1 es mostra el Diagrama Ortep del complex **2** incloent el corresponent esquema de numeració. L'estructura cristal·lina del complex **4** no s'ha pogut resoldre.

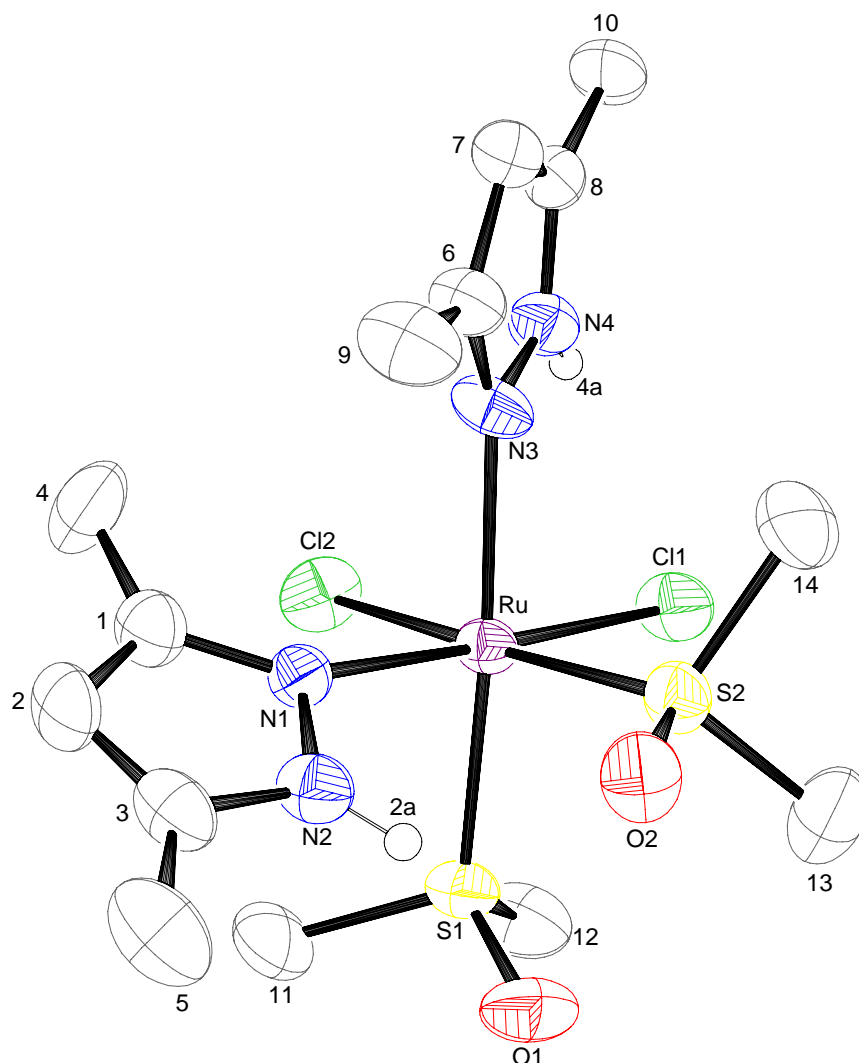


Figura VI-1. Diagrama Ortep (el-lipsoides al 50 % de probabilitat) de l'estructura molecular del complex **2**.

L'estructura molecular del complex **2** mostra l'àtom metàl·lic de Ru en una geometria octaèdrica distorsionada. Els dos anells de dimetilpirazola coordinen a través dels seus àtoms de nitrogen, mentre que els lligands *dmsol* ho fan a través dels àtoms de sofre. Les dues últimes posicions de coordinació lliures estan ocupades per dos lligands cloro. Els lligands dimetilpirazola estan protonats i presenten distàncies similars a altres complexos pirazolínics descrits en la literatura.¹⁵ Les distàncies Ru-N trans a l'àtom de S del lligand *dmsol* són més llargues que les distàncies Ru-N trans al lligand clor (Ru-N3, 2.155 Å; Ru-N1, 2.119 Å), posant de manifest l'efecte trans del *dmsol* coordinat. Les disposicions espacials dels lligands dimetilpirazola individuals són degudes als ponts d'hidrogen formats entre els àtoms H2a i O2 del lligand *dmsol* (H2a-O2, 2.043 Å) i H4a i Cl1 (H4a-Cl1, 2.478 Å).

Taula VI-1. Dades cristal·logràfiques del complex **2**.

2	
Fórmula	C ₁₄ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₂ RuS ₂
Pes molecular	520.49
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	C2/c
a, (Å)	30.348(12)
b, (Å)	12.342(5)
c, (Å)	12.031(5)
α, (deg)	90
β, (deg)	107.042(7)
γ, (deg)	90
V, (Å ³)	4309(3)
Unitats/cel·la	8
Temp, K	300(2)
λ (Mo-Kα), Å	0.71073
ρ _{calc.} , (g·cm ⁻³)	1,605
R ₁ ^a	0.0200
wR ₂ ^b	0.0552

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

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

Taula VI-2. Angles (deg) i distàncies d'enllaç (Å) seleccionats pel complex **2**.

distàncies	2	angles	2
Ru(1)-N(1)	2.1199(15)	N(1)-Ru(1)-N(3)	91.07(5)
Ru(1)-N(3)	2.1549(16)	N(1)-Ru(1)-S(2)	94.95(4)
Ru(1)-S(2)	2.2445(10)	N(3)-Ru(1)-S(2)	92.24(4)
Ru(1)-S(1)	2.2620(10)	N(1)-Ru(1)-S(1)	87.56(4)
Ru(1)-Cl(2)	2.4221(10)	N(3)-Ru(1)-S(1)	175.68(4)
Ru(1)-Cl(1)	2.4407(10)	S(2)-Ru(1)-S(1)	91.960(17)
		N(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.51(4)
		N(3)-Ru(1)-Cl(2)	88.27(4)
		S(2)-Ru(1)-Cl(2)	173.501(16)
		S(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.676(17)
		N(1)-Ru(1)-Cl(1)	177.08(4)
		N(3)-Ru(1)-Cl(1)	88.01(4)
		S(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.845(19)
		S(1)-Ru(1)-Cl(1)	93.166(18)
		Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	85.696(18)

VI.3.2 Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques

VI.3.2.1 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

La combinació dels espectres de RMN 1D i 2D ha permès la completa assignació de tots els protons. Els espectres ^1H -RMN i ^{13}C -RMN del clorocomplex **2**, descrits en la Secció Experimental, s'han enregistrat en cloroform deuterat i són consistents amb l'estructura trobada en estat sòlid. En la Taula VI-S1 del material suplementari es detallen les assignacions de cadascun dels protons i dels carbonis del complex **2** d'acord amb la numeració que es mostra en l'estructura cristal·lina (Figura VI-1). En les Figures VI-2 a VI-5 es mostren els espectres ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i 2D NOESY del complex **2**.

En les Figures VI-S1 a VI-S4 del Material Suplementari es mostren les ampliacions dels espectres de ^1H -RMN així com els espectres 2D COSY, HSQC i HMBC del complex **2**.

En solució, l'espectre ^1H -RMN del complex **2** mostra dues conformacions (1:0.075 aprox.) en què, mitjançant el NOESY, es poden veure els pics d'intercanvi. Les dues conformacions són degudes, probablement, a què l'anell pirazola situat en posició equatorial gira lentament. Aquesta lenta rotació és deguda, possiblement, als impediments estèrics entre els metils de l'anell de pirazola i els del lligand *dmso* axial (Veure Figura VI-1). Aquest fet es veu reflectit en el desdoblament de les senyals de l'espectre de ^1H i en el NOESY ja que el desplaçament corresponent al $\text{N}2\text{-H}_{2a}$ és molt diferent per les dues conformacions. Els dos lligands *dmso* són diferents i estan fixes, per això es poden veure quatre senyals diferents. S'observen quatre efectes NOEs intral·ligand importants, entre $\text{H}_9\text{-H}_{14}$, $\text{H}_{4a}\text{-H}_{14}$, $\text{H}_{12}\text{-H}_{13}$ i $\text{H}_{11}\text{-H}_{2a}$.

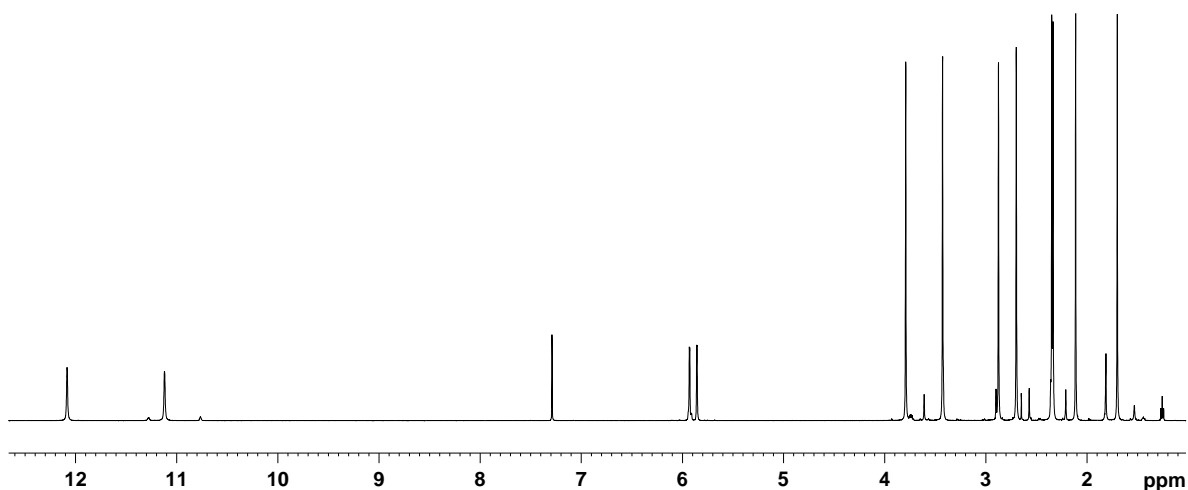


Figura VI-2. Espectre ^1H -RMN del complex **2** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

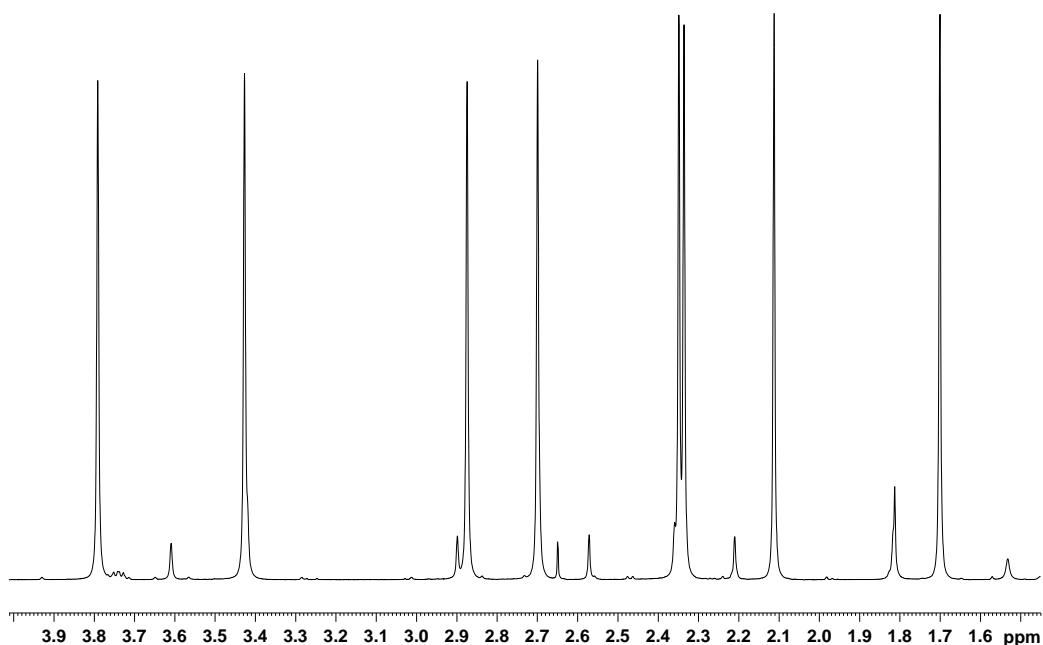


Figura VI-3. Ampliació de la zona alifàtica de l'espectre ^1H -RMN del complex **2**.

En l'ampliació de l'espectre ^1H -RMN es poden veure les 8 senyals corresponents als 8 grups CH_3 del complex **2** que confirmen que el complex no presenta elements de simetria. També es poden veure aquestes mateixes senyals desdoblades corresponents a la conformació minoritària del complex **2**.

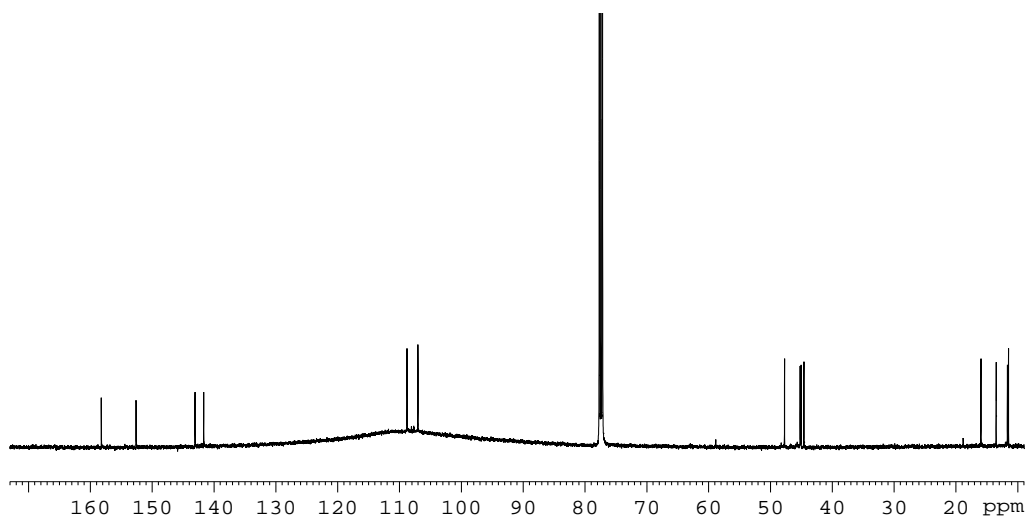


Figura VI-4. Espectre ^{13}C -RMN del complex **2** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

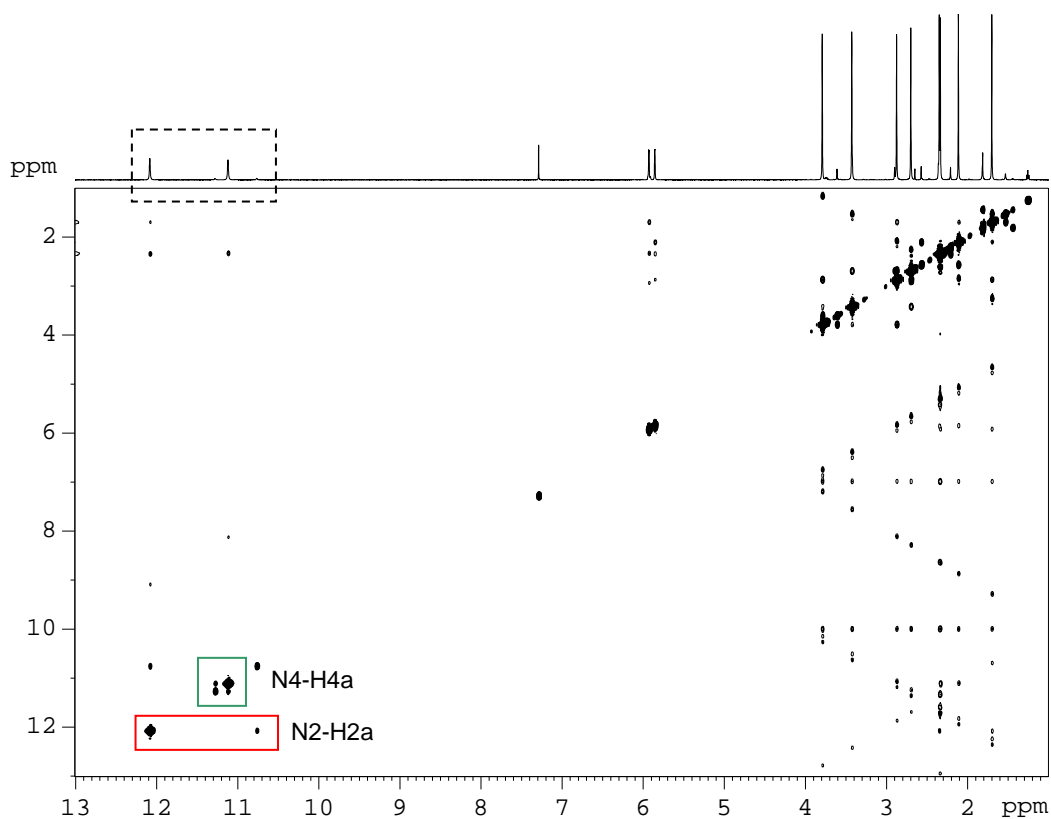


Figura VI-5. Espectre 2D-NOESY del complex **2** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

En l'espectre 2D-NOESY del complex **2** es poden veure els desplaçaments corresponents als pics d'intercanvi dels NH dels anells pirazola, per les dues conformacions trobades.

En el cas del clorocomplex **4** no ha estat possible resoldre la seva estructura cristal·lina de manera que la numeració atòmica seguida es mostra en la Figura VI-6.

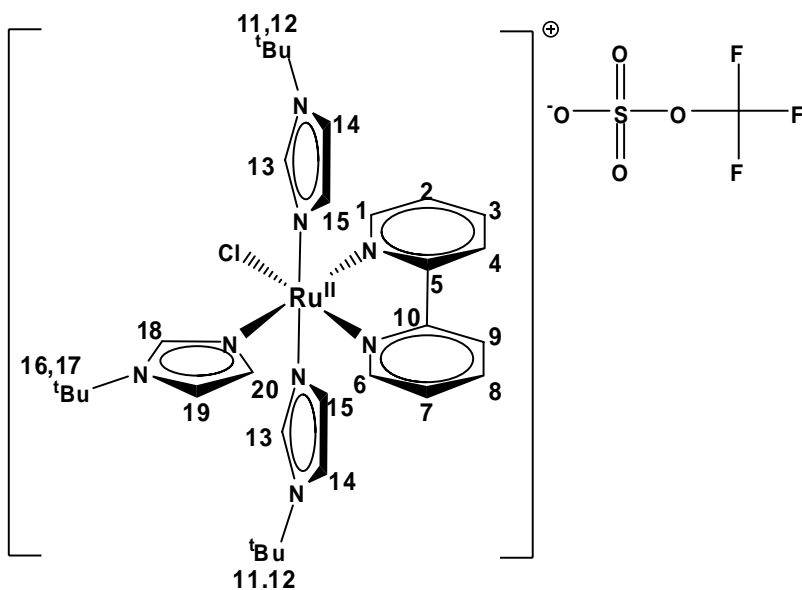


Figura VI-6. Estructura proposada i esquema de numeració atòmica del complex **4**.

Els espectres 1D i 2D ^1H i ^{13}C -RMN del complex **4** es van enregistrar en cloroform deuterat i es descriuen en la Secció Experimental. S'han pogut assignar, inequívocament, totes les senyals, tenint en compte que el complex **4** presenta un pla de simetria que conté el lligand bipyridina, una imidazola i el lligand cloro. Els altres dos lligands imidazoles situats per sobre i sota del pla són químicament idèntics. En les Figures VI-7 i VI-8 es mostren els espectres ^1H i ^{13}C -RMN, respectivament. En la Taula VI-S2 del material suplementari es detallen les assignacions de cadascun dels protons i dels carbonis del complex **4** d'acord amb la numeració que es mostra en la Figura VI-6.

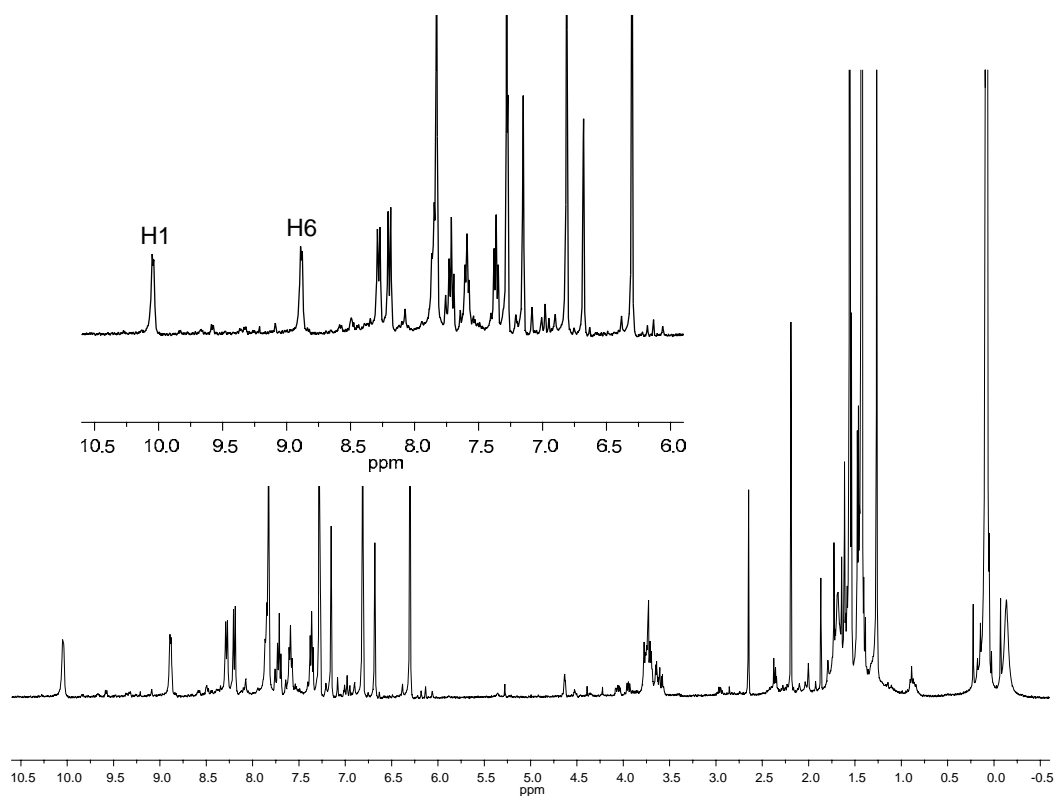


Figura VI-7. Espectre ^1H -RMN del complex **4** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

En la regió aromàtica de l'espectre ^1H -RMN es poden veure tots els pics corresponents als lligands piridina i imidazola. Els dos anells aromàtics del lligand bipyridina no són idèntics perquè el lligand cloro es coordina en posició cis o trans a aquests anells. Així doncs, la senyal del protó H1 està desplaçada fins a 10.05 ppm degut a l'efecte del lligand cloro. Per contra, la senyal del protó similar H6 de l'altre anell de piridina, trans al lligand cloro, apareix a 8.89 ppm.

Els protons dels grups imidazoles es veuen com a sis singlets ben definits, integrant cada un d'ells, un o dos protons. Aquest fet prova la igualtat dels lligands imidazoles situats per sobre i sota del pla de simetria del complex **4**.

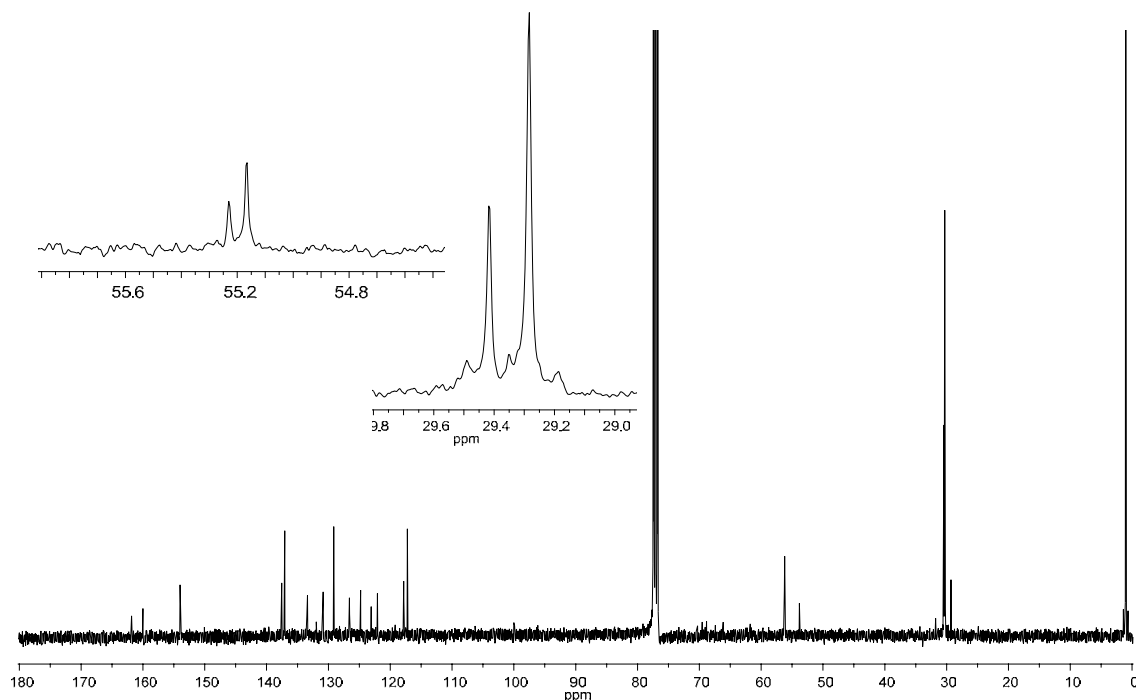


Figura VI-8. Espectre ^{13}C -RMN del complex **4** enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

En l'espectre ^{13}C -RMN del complex **4** es poden veure quatre senyals en la regió de camp alt corresponents als quatre grups tert-butil. Dues corresponen als grups metils (29.28 i 29.41 ppm) i els altres dues als carbonis quaternaris dels grups tert-butil (55.23 i 55.16 ppm). Per tant, dos dels tres grups tert-butil són químicament equivalents. La resta de senyals són les esperades pels tres anells imidazoles i pel lligand bipyridina.

La completa caracterització espectroscòpica RMN demostra que el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Cl})(\text{t-Bulm})_3](\text{OTf})$, **4**, és el proposat.

En les Figures VI-S5 i VI-S6 del Material Suplementari es mostren els espectres 2D COSY i NOESY del complex **4**.

VI.3.2.2 Espectroscòpia d'Infraroig (IR)

L'espectre IR del complex **2**, Figura VI-S7 del material suplementari, mostra unes bandes a 1016 i 1092 cm^{-1} que poden ser assignades a vibracions de tipus stretching de l'enllaç S-O. L'absència de vibracions significants en el rang de 920-930 cm^{-1} indica que els lligands *dmsO* coordinen al complex a través dels àtoms de sofre.

L'espectre IR del complex **4**, Figura VI-S8 del material suplementari, mostra les bandes característiques de les vibracions S-O de l'anió triflat, utilitzat com a contraió, a freqüències 1029, 1148, 1236 i 1258 cm^{-1} .

VI.3.2.3 Propietats Redox

La reacció que porta a la formació del complex **2** ha estat seguida mitjançant voltamperometria cíclica, en medi CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M. En avançar la reacció, en les VCs s'observen dues ones reversibles que podrien indicar la presència de dos complexos diferents, ja que la primera ona decreix i desapareix un cop finalitzada la reacció, a les 10 hores. Les dues ones tenen un potencial d'ona mitja $E_{1/2} = 0.6$ V i 1.13 V vs SSCE, respectivament. El primer procés redox s'ha assignat, provisionalment, a la parella redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ d'un complex a on el lligand *tdpm* podria estar coordinat al metall de manera tridentada, juntament amb dos lligands cloro i un lligand *dms*. Altres complexos similars estudiats en el grup de recerca mostren valors de potencials semblants a l'obtingut.^{2e} El segon procés redox correspondria al complex **2** format després de la ruptura dels enllaços C-N.

En la Figura VI-9 es mostren les diferents VCs corresponents al seguiment de la reacció i al producte final, **2**, cristal·litzat.

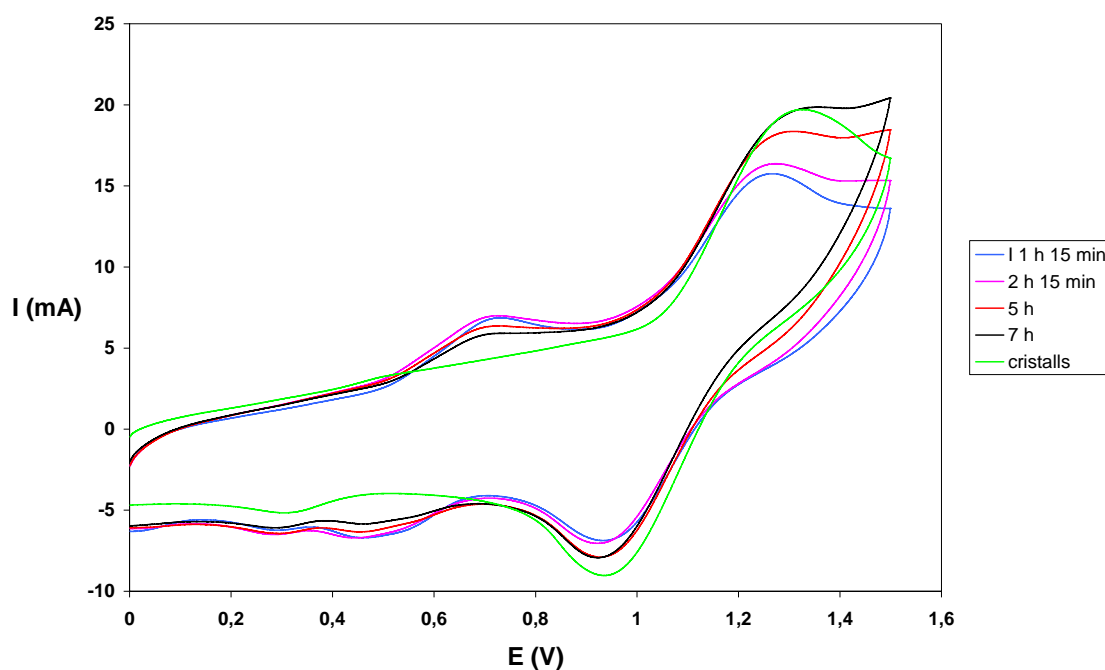


Figura VI-9. Evolució de la reacció de formació del complex **2**, seguida mitjançant VCs.

Les propietats electroquímiques del complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Cl})(\text{t-Bulm})_3](\text{OTf})$, **4**, també han estat estudiades mitjançant voltamperometria cíclica, en medi CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M. El complex **4** mostra una ona químicament reversible per la parella $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$ a 0.46 V vs SCE (Figura VI-10).

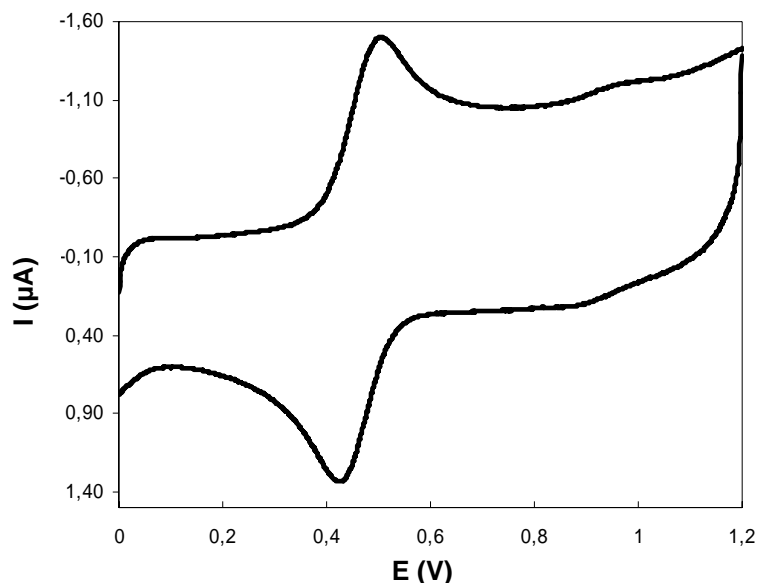


Figura VI-10. VC (vs SCE) del complex 4, en CH₂Cl₂ + TBAH 0.1 M.

Així doncs, ens hem trobat que en el decurs de les reaccions entre els dos complexos de ruteni, [Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄], **1** i [Ru^{III}(bpy)(Cl)₃(CH₃CN)], **3** amb els dos lligands tridentats, *tdpm* i *PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂*, es produeix el trencament dels enllaços C-N i B-N, respectivament, per donar lloc a la formació dels complexos [Ru^{II}Cl₂(dmsO)₂(dmpzH)₂], **2** i [Ru^{II}(bpy)(Cl)(t-Bulm)₃](OTf), **4**.

El complex [Ru^{II}(bpy)(Cl)(t-Bulm)₃](OTf), **4**, és el primer exemple de trencament d'enllaços B-N en lligands escorpionats amb anell heterocíclic de tipus imidazola. En aquest cas, sembla que no és imprescindible la coordinació del Ruteni per provocar el trencament de l'enllaç B-N del lligand *PhB(tBulm)₃(OTf)₂*, ja que el Ru es coordina al lligand per l'àtom de N prèviament enllaçat al Bor.

Aquests resultats, tot i no ser els esperats, no són sorprenents ja que, com s'ha vist en la introducció del capítol, existeixen precedents en la literatura de trencament d'enllaços tant de tipus B-N com C-N en lligands de tipus poli(pirazolil)borats i poli(pirazolil)alcans, respectivament, en intentar la seva coordinació a complexos metàl·lics. Les condicions de reacció així com els productes finals obtinguts es recullen en la Taula VI-3.

Taula VI-3. Exemples de trencaments d'enllaços B-N i C-N en els complexos sintetitzats al llarg del capítol i en la literatura.

Lligand	Producte de partida	Condicions de reacció				Ref.
		Solv.	t_{rx}	T (°C)	Altres	
HC(3,5-Me ₂ pz) ₃	[Ru ^{II} (Cl) ₂ (dmsO) ₄]	EtOH	10 h	80		a
HOC(3,5-Me ₂ pz)	[Ru(CO)ClH(PPh ₃) ₃]	EtOH	1 h	40		18
	[Ru(Cl)(H)(PPh ₃) ₃]	Benzè	1 h	TA		18
	[Ru(Cl) ₂ (PPh ₃) ₃]	Benzè	1 h	TA		18
HC(pz) ₃	[Re{η ² -N,O-N ₂ C(O)Ph}(PPh ₃) ₂]	MeOH	28 h	65		19
HC(3,5-Me ₂ pz) ₃	[Re{η ² -N,O-N ₂ C(O)Ph}(PPh ₃) ₂]	MeOH	28 h	65		19
PhB(t-BuIm) ₃ (OTf) ₂	[Ru ^{III} (bpy)(Cl) ₃ (CH ₃ CN)]	C ₄ H ₁₀ O ₃	72 h	150	NEt ₃ exc.	a
K[H ₂ B(pz) ₂]	[Ru ^{II} (Cl) ₂ (dmsO) ₄]	CH ₃ CN	45 min	60		15
K[HB(3,5-Me ₂ pz) ₃]	[Ru(η ⁶ -C ₆ H ₆)(Cl) ₂]	CH ₃ CN	5 min	60		17
C ₁₃ H ₉ B(3-tBupz) ₃ -Li·THF	ZnCl ₂	Toluè: CH ₂ Cl ₂	8 h	TA		14
C ₁₃ H ₉ B(3-Phpz) ₃ -Li·THF	FeCl ₂	Toluè: CH ₂ Cl ₂	8 h	TA		14
pC ₆ H ₄ (B(tBu)pz ₂ Li) ₂ ·4THF	CuBr ₂	THF	*	TA		14
pC ₆ H ₄ (B(tBu)pz ₂ Li) ₂ ·4THF	Ni(py) ₄ Cl ₂	EtOH	2 h	TA		14

^a resultats obtinguts en aquest treball

* fins completar l'addició gota a gota de la solució del lligand en THF

Com es pot veure en la Taula VI-3, alguns dels lligands es trenquen malgrat que les condicions de reacció utilitzades són suaus, això, tal i com s'indica en la literatura, pot fer concloure que un factor molt important que influencia l'estabilitat d'aquests lligands semblaria ser el grau d'impediment estèric que envolta el centre de bor o carboni.

VI.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha sintetitzat el clorocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpzH})_2]$, **2**, contenint els lligands dmsO i dimetilpirazola, resultat del trencament del lligand tris(3,5-dimetilpirazolil)metà.

S'ha resolt l'estructura cristal·lina del clorocomplex **2** mitjançant Difracció de Raigs-X, confirmant-se que l'estructura d'aquest complex en estat sòlid és la mateixa que en solució, determinada mitjançant RMN 1D i 2D.

S'ha seguit la reacció mitjançant voltamperometria cíclica i s'ha vist que al llarg de la reacció es generen dos complexos, un que correspondria al complex amb el lligand N-tridentat *tdpm* coordinat al centre metàl·lic i un segon complex a on el lligand *tdpm* es trenca per tensions estèriques, formant el complex final **2**.

També s'ha sintetitzat el clorocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Cl})(\text{t-Bulm})_3](\text{OTf})$, **4**, on el lligand tert-butylimidazola és resultat del trencament dels enllaços B-N del lligand fenil-tris(tert-butylimidazolil)borat bistriflat, utilitzat com a producte de partida. Les condicions de reacció, bàsiques (100 % de trietilamina) i temperatures de 150 °C durant 72 h, són, probablement, els factors més importants en aquest trencament.

La completa caracterització mitjançant espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear ha pogut determinar que l'estructura del complex **4** és la proposada.

VI.5 Secció Experimental

VI.5.1 Instrumentació i mesures

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

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

complexos és aproximadament 1 mM i la velocitat d'escombrat 0,1 V/s, excepte quan s'indica un valor diferent.

L'espectroscòpia RMN es va executar en un aparell Bruker 500MHz en cloroform deuterat, amb referències internes (protons residuals o tetrametilsilà).

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

VI.5.2 Materials

Tots els reactius utilitzats en aquest treball s'han obtingut d'Aldrich Chemical Co i s'han utilitzat sense posterior purificació. Els dissolvents, de qualitat per síntesi, s'han obtingut de SDS i Panreac i l'aigua destil·lada s'ha desionitzat fent-la circular a través d'un sistema de purificació nano-pure Milli-Q.

VI.5.3 Preparacions

Els lligands *tdpm*²⁰ (tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metà) i *PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂*²¹ (bistriflat de fenil-tris(tert-butimidazola)borat) i els complexos *fac*-[Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄]²², **1**, (el terme *fac* indica que els tres lligands *dmsO* s'enllacen, a través dels àtoms de S, de manera facial al centre metàl·lic), i [Ru^{III}(bpy)(Cl)₃(CH₃CN)]²³, **3**, s'han preparat segons els procediments descrits a la literatura.

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

VI.5.3.1 [Ru^{II}Cl₂(dmsO)₂(dmpzH)₂], **2**

Sobre una dissolució de [Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄], **1**, (200 mg, 0.365 mmols) en EtOH (25 mL) s'hi afegix el lligand *tdpm* (109 mg, 0.367 mmols). La solució groguenca es porta a reflux durant 10 hores, controlant-se mitjançant voltamperometria cíclica. Es redueix el volum de la solució mitjançant rotaevaporació i s'observa l'aparició d'un precipitat marró. El sòlid es filtra a través d'una placa porosa i es renta amb èter.

²⁰ (a) Julia, S.; del Mazo, J.; Ávila, L.; Elguero, J. *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, 16 (5), 299. (b) Reger, D.L.; Grattan, T.C.; Brown, K.J.; Little, C.A.; Lamba, J.J.S.; Rheingold, A.L.; Sommer, R.D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 120-128.

²¹ Forshaw, A.P.; Bontchev, R.P.; Smith, J.M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3792-3794.

²² (a) Evans, I.P.; Spencer, A.; Wilkinson, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2, 204-209. (b) Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Sava, G.; Zorzet, S. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4099-4106. (c) Alessio, E. *Chem. Rev.* **2004**, 104(9), 4203-4242.

²³ Eskelinen, E.; Da Costa, P.; Haukka, M. *Journal of Electroanal. Chem.* **2005**, 579, 257-265.

2: Rendiment: 123 mg (65%). **Anal. Exp. (calc)** per $C_{14}H_{28}Cl_2N_4O_2S_2Ru$: C, 32.59 (32.31), N, 10.63 (10.76), H, 5.72 (5.42), S, 12.03 (12.32). **1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):** δ , 1.71 (s, 3, H_9), 2.13 (s, 3, H_4), 2.34 (s, 6, H_5 , H_{10}), 2.71 (s, 3, H_{11}), 2.88 (s, 3, H_{14}), 3.43 (s, 3, H_{12}), 3.80 (s, 3, H_{13}), 5.84 (s, 1, H_2), 5.92 (s, 1, H_7), 11.16 (s, 1, N_4 - H_{4a}), 12.11 (s, 1, N_2 - H_{2a}). **^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):** δ , 11.3 (C_5 , C_{10}), 13.0 (C_9), 15.8 (C_4), 44.1 (C_{12}), 44.6 (C_{11}), 44.9 (C_{14}), 47.3 (C_{13}), 106.5 (C_7), 108.2 (C_2), 141.3 (C_8), 142.5 (C_3), 152 (C_6), 157.6 (C_1) ppm. **$E_{1/2}$ (CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M):** 1.13 V vs SSCE. **IR (cm^{-1}):** ν = 1016 i 1092 (SO). **ESI-MS (M/Z):** 485 [M -Cl] $^+$, 526 [M -Cl + CH_3CN] $^+$.

Per l'assignació de RMN s'ha seguit la mateixa numeració atòmica que la utilitzada en l'estructura de Raigs X. (Veure Figura VI-1)

VI.5.3.2 $[Ru^{II}(bpy)(Cl)(t-Bulm)_3](OTf)$, **4**

Es prepara una solució de 50 mg (0.12 mmols) de $Ru^{III}(bpy)(Cl)_3(CH_3CN)$, **3**, 93 mg (0.12 mmol) of $PhB(tBulm)_3(OTf)_2$ i 0.07 ml (0.5 mmol) de trietilamina en 10 ml de dietilenglicol. La solució taronja s'escalfa durant 72 h a 150 °C, controlant-se mitjançant voltamperometria cíclica. Durant la primera hora de reacció la solució es torna vermella fosca. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda obtenint-se un producte oliós el qual és purificat mitjançant cromatografia en columna (sílica, 9:1, CH_2Cl_2 /acetona). S'evapora el dissolvent de la primera fracció obtenint-se un producte vermell pur que s'asseca al buit.

1H -RMN (400MHz, cloroform- d_1 , 298 K): δ = 10.05 (d, 3J = 4.7 Hz, H_1), 8.89 (d, 3J = 5.0 Hz, H_6), 8.29 (d, 3J = 7.7 Hz, H_9), 8.20 (d, 3J = 8.0 Hz, H_4), 7.85 (t, 3J = 7.4 Hz, H_8), 7.93 (s, H_{13}), 7.72 (t, 3J = 7.4 Hz, H_3), 7.60 (t, 3J = 6.3 Hz, H_7), 7.37 (t, 3J = 6.5 Hz, H_2), 7.28 (s, H_{18}), 7.16 (s, H_{19}), 6.82 (s, H_{14}), 6.69 (s, H_{20}), 6.31 (s, H_{15}), 1.56 (s, H_{17}), 1.43 (s, H_{12}). **^{13}C -RMN** (400MHz, cloroform- d_1 , 298 K): δ = 160.82 (C_{10}), 158.99 (C_5), 152.98 (C_1), 152.86 (C_6), 136.53 (C_{18}), 136.06 (C_{13}), 132.46 (C_8), 132.37 (C_3), 129.85 (C_{20}), 128.14 (C_{15}), 125.57 (C_7), 123.78 (C_2), 122.07 (C_9), 121.06 (C_4), 116.81 (C_{19}), 116.21 (C_{14}), 55.23 (C_{16}), 55.16 (C_{11}), 29.41 (C_{17}), 29.28 (C_{12}). **$E_{1/2}$ (CH_2Cl_2 + TBAH 0.1 M):** 0.46 V vs SCE; ΔE = 0.70 V. **IR (cm^{-1}):** ν (S-O) 1029, 1148, 1236, 1258. **MS:** m/z = 665.2 (M^+) \rightarrow pes molecular de $[Ru^{II}(bpy)(Cl)(t-Bulm)_3]^+$ = 665.26.

Per l'assignació de RMN s'ha seguit la mateixa numeració atòmica utilitzada en l'estructura de la Figura VI-6.

VI.5.4 Determinació de l'estructura de Raig-X

Les mesures del complex **2** es van portar a terme en un difractòmetre Bruker Amart Apex CCD, utilitzant radiació monocromada Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures es van fer en un rang de 2.37 a 28.08° per θ . Es van recollir un total de 32913 reflexions de les quals 5211 [R(int) = 0.0206] eren úniques. Programes utilitzats: data collection, Smart versió 5.631 (Bruker AXS 1997-02); data reduction, Saint + versió 6.36A (Bruker AXS 2001); correccions de les absorcions, SADABS versió 2.10 (Bruker AXS 2001). La solució i refinament de l'estructura es van fer utilitzant el programa SHELXTL Versió 6.14 (Bruker AXS 2000-2003).

VI.6 Material Suplementari

Taula VI-S1. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex 2.

nº àtom	^1H -RMN	^{13}C -RMN
1		157.6
2	5.84	108.2
2a (NH)	12.11	
3		142.5
4	2.13	15.8
4a (NH)	11.16	
5	2.34	11.3
6		152.0
7	5.92	106.5
8		141.3
9	1.71	13.0
10	2.34	11.3
11	2.71	44.6
12	3.43	44.1
13	3.80	47.3
14	2.88	44.9

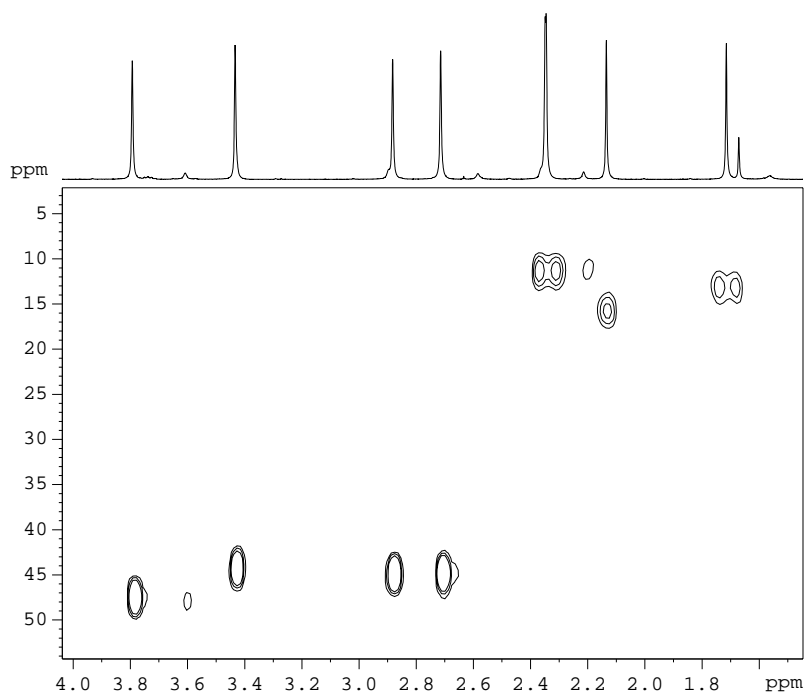


Figura VI-S3. Ampliació de l'espectre 2D ^1H - ^{13}C HSQC del complex 2.

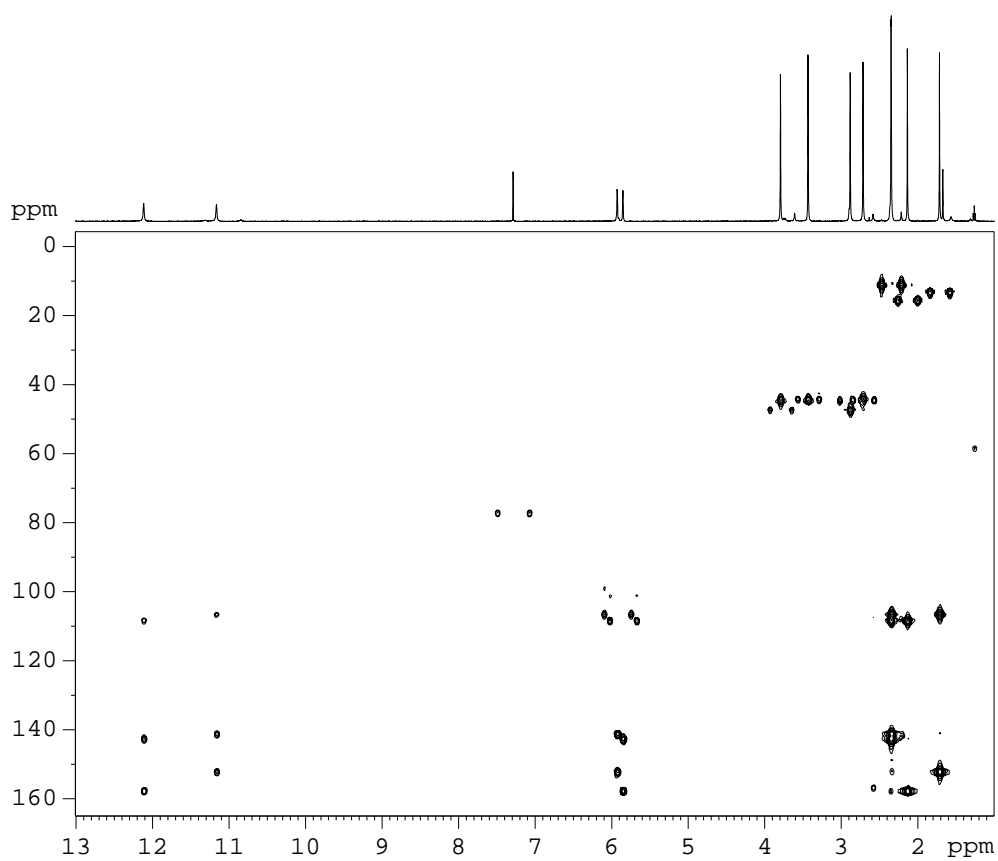


Figura VI-S4. Espectre 2D ^1H - ^{13}C HMBC del complex 2 enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

Taula VI-S2. Desplaçaments químics (ppm) obtinguts en els espectres ^1H i ^{13}C -RMN del complex **4** .

n ^o àtom	^1H -RMN	^{13}C -RMN
1	10.05	152.98
2	7.37	123.78
3	7.72	132.37
4	8.20	121.06
5		158.99
6	8.89	152.86
7	7.60	125.57
8	7.85	132.46
9	8.29	122.07
10		160.82
11		55.16
12	1.43	29.28
13	7.93	136.06
14	6.82	116.21
15	6.31	128.14
16		55.23
17	1.56	29.41
18	7.28	136.53
19	7.16	116.81
20	6.69	129.85

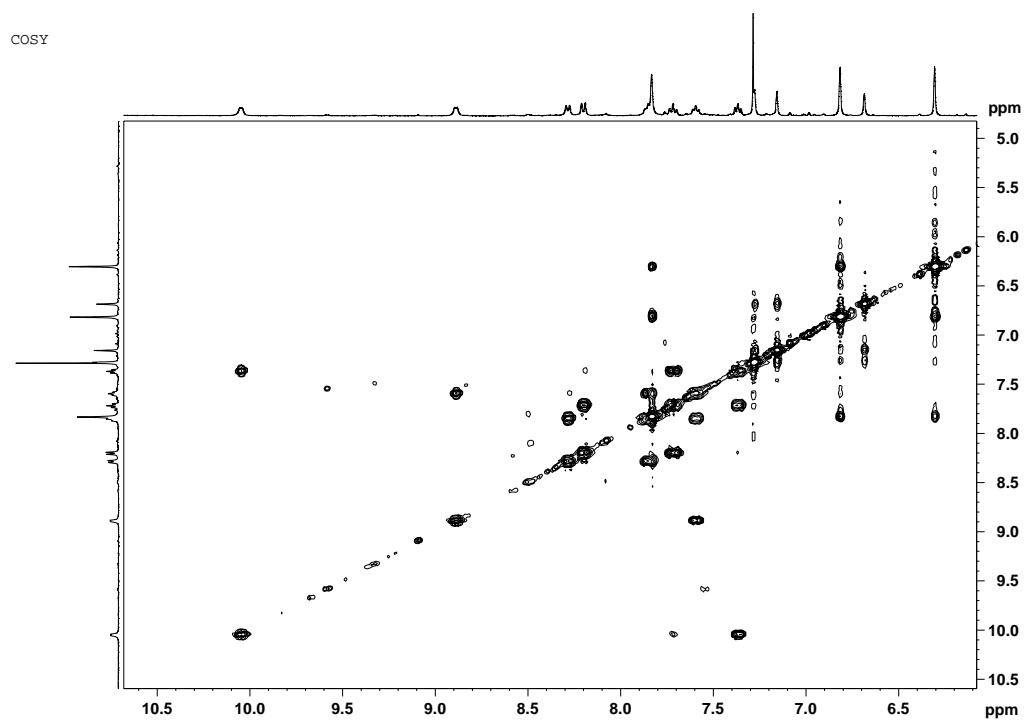


Figura VI-S5. Espectre 2D ^1H - ^1H COSY del complex 4 enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

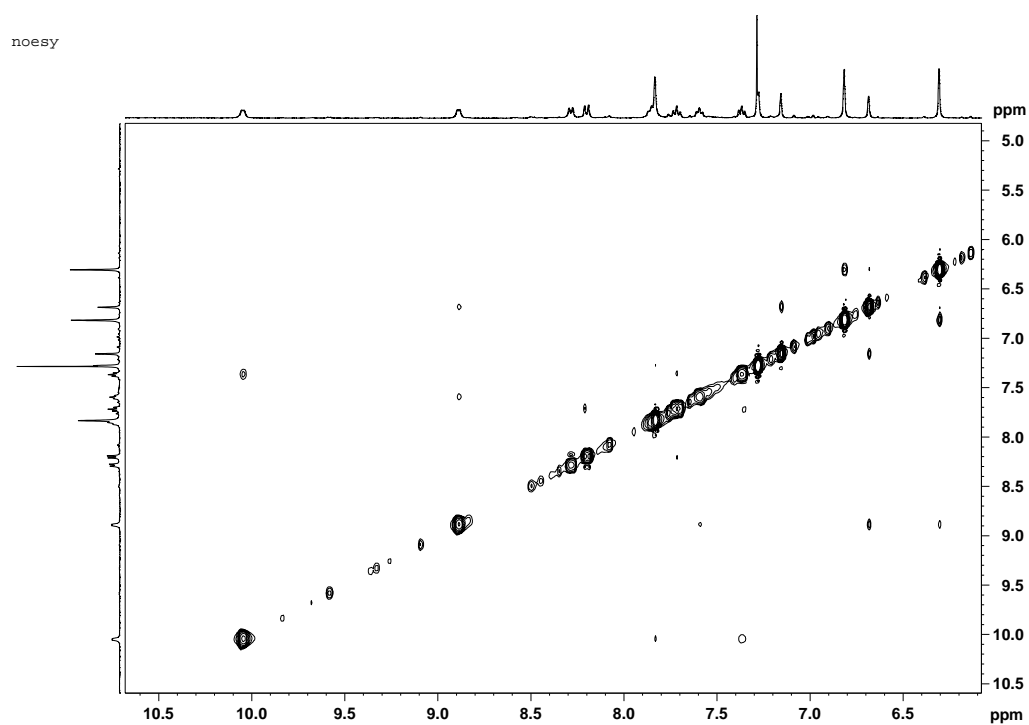


Figura VI-S6. Espectre 2D ^1H - ^1H NOESY del complex 4 enregistrat en CDCl_3 a 298 K.

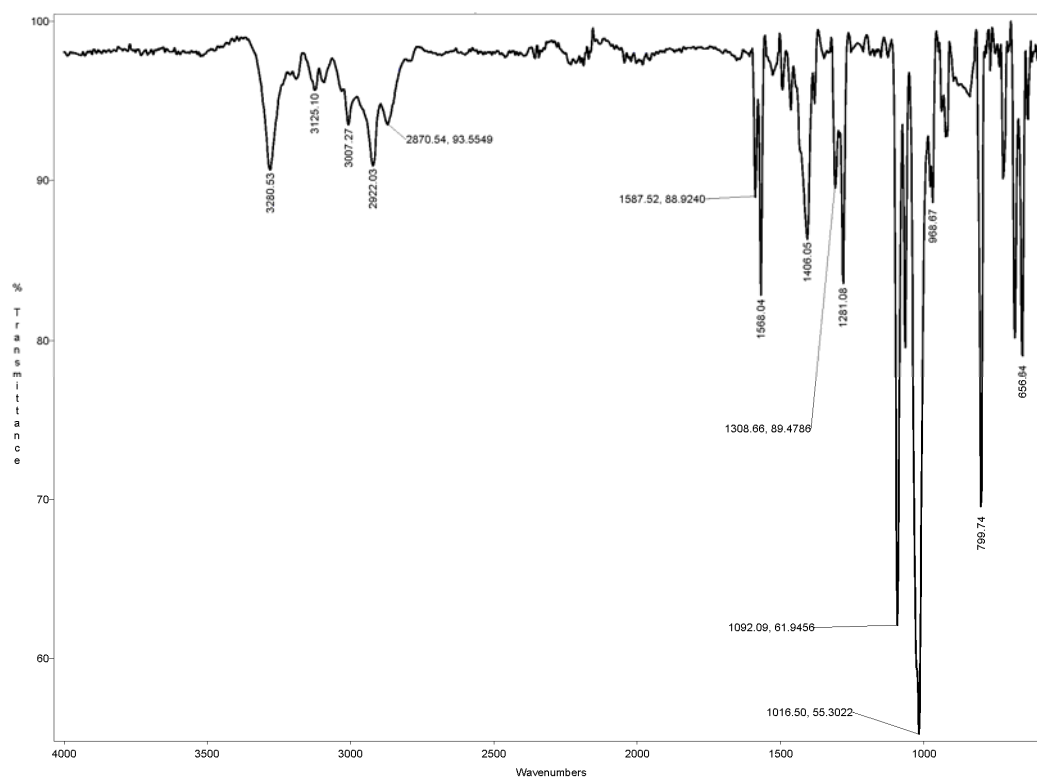


Figura VI-S7. Espectre IR del complex 2.

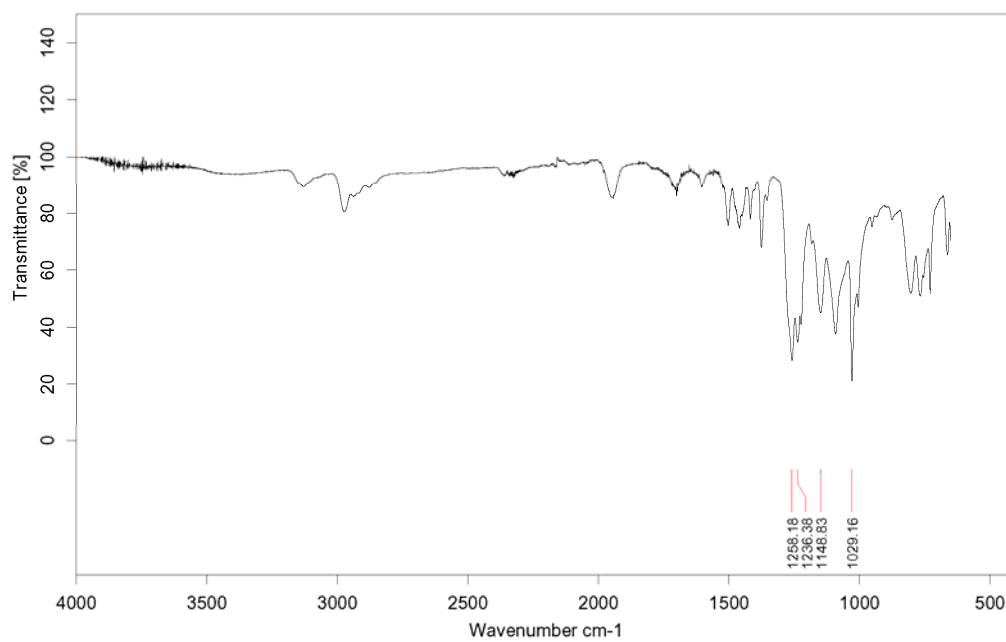


Figura VI-S8. Espectre IR del complex 4.

Capítol VII

Conclusions generals

VII. Conclusions generals

1.- S'ha sintetitzat el complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄). La caracterització estructural, espectroscòpica i electroquímica ha confirmat la presència d'un únic isòmer, el *cis-fac-Δ*-(R)-(S), tant en estat sòlid com en solució. La presència d'un únic isòmer s'ha justificat en base als efectes estèrics provocats pels voluminosos lligands, (S)-BINAP i bpea.

S'ha avaluat l'activitat catalítica d'aquest complex en la reacció d'hidrogenació asimètrica de dobles enllaços olefínics i carbonílics i s'ha comprovat el seu excel·lent comportament com a catalitzador homogeni obtenint-se conversions i excessos enantiomèrics superiors al 99% per tots els substrats olefínics provats. En el cas del substrat carbonílic provat, acetoacetat de metil, disminueix la conversió (71.1%) però es mantenen els excel·lents excessos enantiomèrics.

S'ha determinat el TON del complex després de gairebé 2 mesos d'hidrogenacions successives del substrat olefínic dimetilitaconat arribant a un valor de 6348 cicles catalítics, essent dels millors resultats descrits per aquest substrat, en condicions suaus (P_{H₂} = 6.8 bar i T = 70°C).

També s'ha avaluat l'activitat catalítica del complex envers la hidrogenació asimètrica de substrats més impedits estèricament, com és el cas d'una enamida cíclica trisubstituïda. S'han obtingut excel·lents conversions (94-97%) i ee's de moderats a bons (70-72%), variant dissolvents i temperatures, i a P_{H₂} relativament baixes (30 bar). Aquests resultats han fet, d'aquest complex, un dels més efectius per aquesta hidrogenació descrit fins al moment i l'únic capaç d'arribar a excessos enantiomèrics de fins al 74% treballant sota pressions relativament baixes.

2.- S'ha sintetitzat el complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) immobilitzat sobre els suports sòlids AlPO₄ i AlPO₄-sepiolita funcionalitzats. La completa caracterització mitjançant una gran varietat de tècniques espectroscòpiques ha permès confirmar que el procediment d'immobilització del complex als suports sòlids ha sigut correcte.

S'ha avaluat l'activitat catalítica del complex heterogeneïtzat sobre el suport AlPO₄ envers la hidrogenació asimètrica de dobles enllaços obtenint-se, en tots els casos, conversions i excessos enantiomèrics superiors al 99 %, en CH₂Cl₂ i condicions de P_{H₂} = 6.8 bar i T = 50-70°C. S'han determinat 408 cicles catalítics del complex després de, aproximadament, 2 mesos de treball continu.

S'han fet estudis cinètics del complex *cis-fac-Δ*-[Ru^{II}Cl{(R)-(bpea)}{(S)-(BINAP)}](BF₄) en condicions homogènies i immobilitzat sobre el suport sòlid AlPO₄ obtenint-se uns paràmetres cinètics que permeten afirmar que el complex treballa seguint un mateix mecanisme, tant en condicions homogènies com heterogènies.

També s'ha provat l'activitat catalítica del complex immobilitzat sobre el suport AlPO_4 -sepiolita envers la hidrogenació asimètrica de substrats carbonílics, a alta pressió ($P_{\text{H}_2} = 85$ bar) i temperatures de reacció entre 25-50°C, obtenint-se valors de conversió moderats i excessos enantiomèrics baixos. En aquest cas, el TON determinat ha arribat a un valor de 700.8 cicles catalítics després de gairebé 2 mesos de treball continu.

3.- S'han sintetitzat els clorocomplexos $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})](\text{BF}_4)$, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})](\text{BF}_4)$, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})]$ i $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})]$, essent els dos últims resultat de l'obertura d'un dels anells d'oxazolina per atac nucleofílic d'un grup OH^- . La caracterització estructural i espectroscòpica d'aquests complexos ha permès confirmar que la seva estructura en estat sòlid i en solució és la mateixa, consistent en un complex amb geometria de tipus octaèdrica distorsionada.

S'han sintetitzat els corresponents aquocomplexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{BF}_4)$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-C})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPr-box-O})(\text{tpm})\text{OH}_2](\text{PF}_6)$ i caracteritzat mitjançant tècniques espectroscòpiques i electroquímiques.

Amb aquests aquocomplexos, i uns altres prèviament sintetitzats en el grup contenint el lligand N-tridentat meridional *trpy* ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-C})(\text{trpy})\text{OH}_2]^{+2}$ i $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S,S-box-O})(\text{trpy})\text{OH}_2]^+$), s'han realitzat estudis per determinar-ne l'activitat catalítica en la reacció d'epoxidació del trans-estilbè.

Es va observar que en utilitzar catalitzadors amb propietats electròniques semblants s'obtenien resultats catalítics molt diferents, concloent que són els factors geomètrics i no els electrònics els que governen l'activitat catalítica d'aquests catalitzadors. També es va observar que s'obtenen millors resultats catalítics amb els aquocomplexos contenint el lligand facial *tpm* que amb els que contenen el lligand meridional *trpy*.

En comparar l'activitat catalítica dels aquocomplexos amb el lligand N-tridentat facial *tpm* es va observar que el catalitzador que conté el lligand bidentat oxazolínic *S,S-box-C* presenta millors conversions i rendiments a epòxid que els obtinguts pels catalitzadors amb el lligand bidentat *S,S-box-O* o amb els lligands *iPr-box-C* i *iPr-box-O*. Aquest fet s'explica per la diferent geometria que adopten els lligands oxazolínics al coordinar-se al metall, que fa possible que existeixin interaccions de tipus π -stacking entre l'anell fenílic oxazolínic que es troba proper al grup $\text{Ru}=\text{O}$ i el sistema aromàtic del substrat trans-estilbè. La lliure rotació, a través de l'enllaç C-N, d'aquest mateix anell fenílic en el lligand *S,S-box-O* impedeix aquest tipus d'interacció entre el complex i el substrat. En el cas dels aquocomplexos amb els substituents isopropílics, no és possible aquest tipus d'interacció entre el substrat i el complex.

4.- S'han sintetitzat els lligands tridentats *tdpm* (tris(3,5-dimetilpirazolil)metà) i *PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂* (fenil-tris(tert-butilimidazolil)borat bistriflat), essent el lligand *tdpm* resultat de la introducció de dos grups metilens en els anells pirazolítics del lligand *tpm* (trispirazolilmetà).

En els dos casos la reactivitat d'aquests dos lligands amb el Ru ha conduït al trencament dels mateixos i a la formació de dos complexos de Ru(II) amb nous lligands.

Quan s'utilitza el lligand *tdpm* s'obté el complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpzH})_2]$, on el lligand *dmpzH* (3,5-dimetilpirazola) és el resultat del trencament de l'enllaç C-N del lligand tridentat *tdpm* (tris(3,5-dimetilpirazolil)metà). L'estructura cristal·lina i l'espectroscòpia RMN del complex confirmen que l'estructura en estat sòlid és la mateixa que en solució.

El seguiment de la reacció mitjançant tècniques electroquímiques ha permès veure que al llarg de la reacció es generen dos complexos, un que podria correspondre al complex amb el lligand N-tridentat *tdpm* coordinat al centre metàl·lic i un segon complex a on el lligand *tdpm* es trenca per tensions estèriques, donant lloc al complex final.

En el cas del lligand *PhB(t-Bulm)₃(OTf)₂* s'obté el clorocomplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Cl})(\text{t-Bulm})_3](\text{OTf})$, on el lligand tert-butilimidazola és resultat del trencament dels enllaços C-B del lligand fenil-tris(tert-butilimidazolil)borat bistriflat. S'ha pogut caracteritzar completament el complex mitjançant espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear 1D i 2D.

La realització d'aquesta tesi doctoral ha estat possible gràcies al suport econòmic del *Ministerio de Educación y Ciencia* i del *Consell Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica* (CIRIT) de la Generalitat de Catalunya pels projectes concedits al grup de recerca de la Universitat de Girona, al *Programa Consolider Ingenio 2010* (CSD 2006-003) i a la *Universitat de Girona* per la concessió d'una beca per a la mobilitat d'investigadors, la qual m'ha permès realitzar una estada predoctoral a la Universidad de Córdoba.



