



Síntesis y caracterización de complejos moleculares de rutenio que incorporan el ligando Py4Im en su estructura. Aplicación en catálisis de oxidación de agua y de epoxidación de olefinas.

Directores

Dr. Lluís Escriche y Dr. Roger Bofill
Unitat de Química Inorgànica
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Selene Gil Moreno

Memòria presentada per aspirar al títol de Màster en Experimentació Química

Selene Gil Moreno

Vist i plau,

Dr. Roger Bofill

Dr. Lluís Escriche

Bellaterra, 3 de Desembre de 2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al Dr. Lluís Escriche y al Dr. Xavi Sala la oportunidad de entrar a formar parte de este grupo de investigación, y también el asesoramiento y la dedicación que han tenido en ayudarme a realizar este trabajo de máster. También a los demás profesores del grupo, al Dr. Jordi García Antón por ayudarme y apoyarme cada día y al Dr. Roger Bofill por dirigirme con tanto esfuerzo a la hora de escribir este trabajo. Gracias a los cuatro por los consejos y por orientarme. Ha sido un placer trabajar con vosotros.

También agradecer al Dr. Antoni Llobet y a su grupo del ICIQ por los consejos y sugerencias aportadas durante las reuniones UAB-ICIQ, y por permitirme trabajar en su grupo durante algunos días. Fue una breve estancia, pero me permitió conocer otro ambiente de trabajo diferente.

En especial agradecer al futuro Dr. Joan Aguiló, que tanto me ayudó en mis inicios. Me enseñaste como trabajar en un laboratorio y también muchas otras cosas. Me has guiado en mi investigación y sin tu ayuda realizar este trabajo hubiese sido mucho más difícil. Para mí has sido un gran profesor que me ha ayudado mucho a formarme como química, y espero que siempre sigamos en contacto, porque te aprecio mucho.

Por otra parte agradecer a todos los compañeros de Química Inorgánica de la UAB, por el día a día, Katia, Alba, Silvia, Leo, Joan... y también a los compañeros de planta con los que paso más tiempo en los descansos, Dani P., Dani H., Jordi, Merche, Joao, Karen... que hacen que cada medio día pueda desconectar y pasarlo realmente bien, y entre los cuales se incluyen también mis compañeros de laboratorio. A Fernando que cuando lo conoces más descubres que puedes pasar muy buenos ratos con él, y a Aldo, que tanto me ha apoyado y tan bien me lo ha hecho pasar con buenos momentos de risas. También a Hai Jie, con el que también he pasado muy buenos ratos y me ha ayudado a mejorar mi inglés, y a Rosa. Y por último a Jonathan, que ha sido mi gran apoyo dentro del laboratorio y la persona que más me ha ayudado a que consiga sacar adelante este trabajo junto con todo lo demás. Me has apoyado en los momentos buenos, y también en los peores, hemos pasado juntos días de risas, días

duros de trabajo, de descanso, de diversión, y espero que sigamos pasando muchos momentos más juntos. Muchísimas gracias John.

Y dejando aparte el ambiente de trabajo, también agradecer a Ester y Martí, a los que he conocido estos últimos meses, pero con los que ya he pasado muy buenos momentos en este breve periodo de tiempo, y que me han animado en la fase final de este trabajo de máster. Y por supuesto también a mis compañeras del C.F. Ripollet, que hacen que cada tarde tenga ganas de ir a entrenar y que cada domingo vaya al campo con una sonrisa. A todas muchas gracias por animarme día tras día.

Por último agradecer a las tres personas más importantes. Primero a mis padres, porque sin ellos yo no existiría, y sin ellos y la educación que me han inculcado de valores y esfuerzo durante todos estos años, no habría podido estudiar nada ni llegar hasta aquí, ni tampoco realizar este trabajo. Y por último a mi Jordi, por aguantarme mis alegrías y mis penas siempre apoyándome pase lo que pase y por quererme y estar a mi lado día tras día, dándome palabras de ánimos en los malos y en los buenos momentos. Me ayudas cada día a que siga adelante.

¡A todos saludos y muchas gracias por hacer que este año haya sido toda una aventura!

CONTENIDOS

ABSTRACT	1
ABREVIATURAS.....	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 RUTENIO: CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES	3
1.2 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIPIRIDÍLICOS	4
1.3 OXO Y AQUOCOMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTENIO	4
1.4 FOTOSÍNTESIS Y A LA OXIDACIÓN DEL AGUA	6
1.5 COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTENIO CAPACES DE OXIDAR EL AGUA	8
1.6 LOS COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RU COMO CATALIZADORES EN SÍNTESIS ORGÁNICA. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN	9
1.7 CARBENOS. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS	12
1.8 CARBENOS DE METALES DE TRANSICIÓN	13
1.9 LIGANDOS PY5H ₂ , PY5R ₂ Y PY4IM	15
2. OBJETIVOS	18
3. EXPERIMENTAL	19
3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS	19
3.2 SÍNTESIS DEL PRECURSOR [Py4ImAg]Br	21
3.2.1 <i>Síntesis de la 2-(2-piridilmetil)piridina</i>	21
3.2.2 <i>Síntesis del bis(2-piridil)bromometano</i>	22
3.2.3 <i>Síntesis de [Py4ImH]Br (L1)</i>	23
3.2.4 <i>Síntesis de [Py4ImAg]Br (L2)</i>	24
3.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)	25
3.4 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Ru(Py4Im)H ₂ O](BF ₄) ₂ (C2)	26
3.5 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS	26
3.6 CATÁLISIS	27
3.6.1 <i>Oxidación de agua</i>	27
3.6.2 <i>Epoxidación del cis-β-metilestireno</i>	28

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR [Py4ImAg]Br	30
4.1.1 <i>Síntesis del bis(2-piridil)bromometanos</i>	31
4.1.1.1 Vía 1	31
4.1.1.2 Vía 2	33
4.1.1.3 Vía 3	35
4.1.2 <i>Síntesis de [Py4ImH]Br (L1)</i>	38
4.1.3 <i>Síntesis del precursor [Py4ImAg]Br (L2)</i>	38
4.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)	39
4.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Ru(Py4Im)H ₂ O](BF ₄) ₂ (C2)	42
4.3.1 <i>Caracterización del complejo C2 por difracción de rayos X en monocrystal</i>	43
4.3.2 <i>Estudio geométrico comparativo de los complejos C1 y C2 y comparación de los respectivos espectros de ¹H-RMN</i>	45
4.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2	46
4.4.1 <i>[Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)</i>	46
4.4.2 <i>[Ru(Py4Im) H₂O](BF₄)₂ (C2)</i>	47
4.5 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2 EN LA OXIDACIÓN DE AGUA	50
4.5.1 <i>[Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)</i>	50
4.5.2 <i>[Ru(Py4Im) H₂O](BF₄)₂ (C2)</i>	52
4.6 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2 EN PROCESOS DE EPOXIDACIÓN	54
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	57

ABSTRACT

Síntesis y caracterización de complejos moleculares de rutenio que incorporan el ligando Py4Im en su estructura. Aplicación en catálisis de oxidación de agua y de epoxidación de olefinas.

El ligando Py4Im contiene 4 grupos piridina y 1 grupo imidazol, y se puede considerar un miembro de la familia de ligandos Py5H₂ y de sus derivados Py5R₂. Este tipo de ligandos tienen la particularidad de aumentar la estabilidad de los estados de oxidación altos de los metales de la segunda y tercera serie de transición a los que se coordinan y a su vez favorecer cambios de estados de oxidación dielectrónicos .

En este trabajo se pretende sintetizar complejos de rutenio que incorporen el ligando Py4Im en su estructura, con el objetivo de utilizar sus propiedades como catalizadores en los procesos de oxidación del agua, a partir de los cuales se produce oxígeno molecular, y también en los procesos de epoxidación de olefinas

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviaturas referentes a conceptos, disolventes y productos comerciales

PCET	<i>Proton Coupled Electron Transfer</i>	ddd	Doblete de doblete de dobletes
PSII	Fotosistema II	dt	Doblete de tripletes
RMN	Resonancia magnética nuclear	TABH	Heafluorofosfato de tetrabutilamonio
CV	Ciclovoltamperograma	MS	Espectrometría de Masas
VC	Voltamperometría cíclica	Rf	Factor de Retención
VPD	Voltamperometría de pulso diferencial	dmsO	Dimetilsulfóxido
SSCE	Electrodo de Calomelanos saturado con NaCl	COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
ESI-MS	Espectrometrías de masas de ionización por electrospray	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
PI	Patrón Interno	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>
THF	Tetrahidrofurano	Epa	Potencial Anódico
s	Singlete	Epa	Potencial Catódico
m	Multiplete	ΔE	Diferencia entre potencial anódico y catódico
d	Doblete	E _{1/2}	Potencial de onda media
td	Triplete de dobletes	TN	<i>Turnover Number</i>
dd	Doblete de dobletes		

Abreviaturas referentes a productos preparados en este trabajo

L1	ligando [Py4ImH]Br
L2	ligando precursor [Py4ImAg]Br
C1	complejo [Ru(Py4Im)Cl]Cl
C2	complejo [Ru(Py4Im)H ₂ O](BF ₄) ₂

1. INTRODUCCIÓN

1.1 RUTENIO: CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

El rutenio es un metal de transición situado en el grupo 8 de la Tabla Periódica. Fue descubierto por Karl Ernst Claus en 1844 y es un metal de transición seminoble poco abundante y que presenta unas características físicas y químicas que lo permiten clasificar dentro del denominado grupo del platino, que incluye los elementos Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt.

Su configuración electrónica es [Kr] 4d⁷ 5s¹, y una de sus propiedades más importantes es la amplia variedad de estados de oxidación que puede presentar, puesto que es uno de los pocos metales capaces de adoptar once estados de oxidación, desde -2 (en el compuesto $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$) hasta el +8 (en el compuesto RuO_4).¹

Los complejos que forma este metal en los diversos estados de oxidación son muy interesantes debido a la estabilidad cinética que presentan. Este hecho, unido a su versatilidad electroquímica, permite su utilización en muchos ámbitos. Así, complejos de rutenio que contienen ligandos que permiten una cierta deslocalización electrónica tienen aplicaciones en óptica no lineal,² sensores moleculares³ y magnetismo.⁴ Otros complejos con ligandos N-heterocíclicos son usados como agentes de reconocimiento y rotura de ADN en terapias antitumorales.⁵ Asimismo, complejos con ligandos polipiridílicos son usados en campos biomédicos y bioinorgánicos, y como sensores en la conversión fotoquímica de la energía solar.⁶ Finalmente complejos de rutenio con ligandos tipo fosfina han sido aplicados con éxito como catalizadores en reacciones de hidrogenación, de transferencia de hidrógeno, de adición y metátesis.

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

² T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2175.

³ a) K. Chang, J. Liao, C. Chen, B.K. Metha, P. Chou, J. Fang, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2026 b) J. Fillaut, J. Andries, R.D. Marwaka, P. Laone, O. Lohio, L. Toupet, W.J. Gareth, *Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 228.

⁴ J. Larionova, B. Mombielli, J. Sanchíz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 679.

⁵ a) S.K. Singh, S. Joshi, A.R. Singh, J.K. Saxena, D.S. Pandey, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10869. b) J. Fillaut, J. Andries, R.D. Marwaka, P. Laone, O. Lohio, L. Toupet, W.J. Gareth, *Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 228.

⁶ Y. Saito, T. Azechi, T. Kitamura, Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *Coor. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1469.

1.2 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIPIRIDÍLICOS

Los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos han sido muy estudiados debido a sus propiedades espectroscópicas, fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas. Una de las aplicaciones más importantes de esta familia de compuestos es su utilización como agentes catalíticos en reacciones de transformación de sustratos orgánicos,⁷ como por ejemplo la formación de grupos epóxidos a partir de olefinas, y también en algunas con substratos inorgánicos.⁸

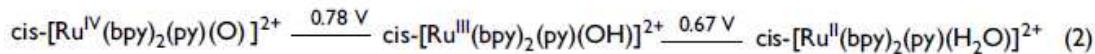
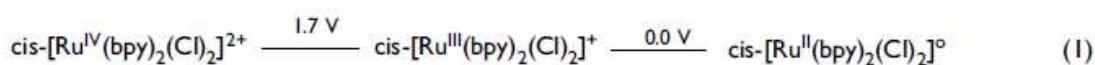
1.3 OXO Y AQUOCOMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTENIO

Los ligandos polipiridínicos presentan elevada capacidad coordinante gracias al efecto quelato y a una alta estabilidad e inercia químicas, que proporcionan una buena resistencia frente a la oxidación del metal. Por ello, si además de coordinar el Ru a estos ligandos, existe un grupo aquo en la esfera de coordinación del rutenio (obteniéndose los llamados aquocomplejos de rutenio), se obtienen compuestos con propiedades realmente interesantes, capaces de alcanzar estados de oxidación elevados y estables a potenciales relativamente bajos.⁹ Este efecto se aprecia claramente en la Figura 1, donde se muestra el diagrama de Latimer correspondiente a dos complejos polipiridínicos de rutenio conteniendo un grupo aquo directamente unido (2) y sin contenerlo (1). Como se observa, al contener el grupo aquo, los potenciales redox Ru(III)/Ru(II) y Ru(IV)/Ru(III) son claramente más cercanos entre sí, lo que permite alcanzar y estabilizar el más alto, a potenciales relativamente bajos.

⁷ (a) M. Rodriguez; I. Romero; A. Llobet. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4150. (b) M.L. Marmion; K.J. Tadeuchi; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1472; **1986**, 108, 510. (c) M.S. Thompson; W.F. De Giovani; B.A. Moyer; T.J. Meyer. *J. Org. Chem.* **1984**, 25, 4972. (d) V.J. Catalano; R.A. Heck; C.E. Immoos; M.G. Hill. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2150. (e) C-M. Che; C. Ho; T-C. Lau. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 24, 1901. (f) C-M. Che; K-W. Cheng; M.C.W. Chan; T-C. Lau; C-K. Mak. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7996. (g) L.K. Stultz.; H.V. Huynh.; R.A Binstead,; M Curry,; T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5984.

⁸ (a) W.A. Nugent; J.M. Mayer. *Metal-Ligand Multiple Bonds*; Wiley: New York, **1988**. (b) T.J. Meyer. *In Metal Oxo Complexes and Oxigen Activation*; Martell, A.E., Ed.; Plenum: New York, **1988**; 33. (c) R.H. Holm; *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1401. (d) D.J. Gulliver; W. Levason. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 1. (e) R.A. Sheldon; J.K. Kochi. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic: New York, **1981**.

⁹ T. Meyer; M.H.V. Huynh. *Inorg. Chem. Rev.* **2007**, 251, 726.



(V versus NHE, $\mu = 0.1$ at pH = 7)

Figura 1: Diagrama de Latimer de los equilibrios entre las especies monoméricas de rutenio del tipo cloro (1) y aquo (2)

Los aquocomplejos, además, poseen la peculiaridad de que sus potenciales redox dependen del pH del medio.¹⁰ Esto es debido a la transferencia electrónica y protónica acoplada (*Proton Coupled Electron Transfer, PCET*) que se da en estos sistemas y que se muestra en la Figura 2, como consecuencia de la cual la carga global del complejo se mantiene constante.

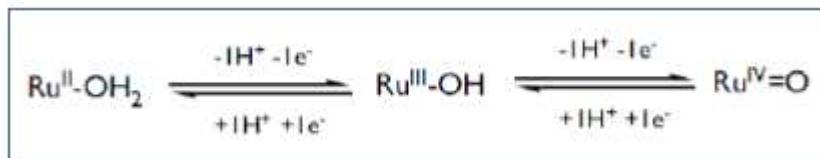


Figura 2: transferencia electrónica y protónica acoplada (PCET) para los sistemas tipo Ru(II)-OH₂/Ru(IV)=O

En esta transferencia acoplada, las sucesivas oxidaciones del rutenio van acompañadas de la pérdida de un protón favorecida por el carácter ácido del grupo aquo, la cual aumenta al hacerlo el estado de oxidación. La ecuación de Nernst nos demuestra como este aumento de pH provoca que los potenciales de los pares Ru(III/II) y Ru(IV/III) disminuyan. De hecho, una unidad más de pH implica una disminución de 59 mV en el potencial de onda media ($E_{1/2}$).

La representación de la correlación entre el pH y los potenciales de los diferentes procesos redox en los que están involucrados los aquo/oxo-complejos de rutenio se da

¹⁰ T. Meyer; R.A. Binstead. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3287.

en los llamados diagramas de *Pourbaix*, donde están representadas las diferentes especies en función del pH y del potencial de onda media ($E_{1/2}$).

1.4 FOTOSÍNTESIS Y LA OXIDACIÓN DEL AGUA

Es bien conocido que las fuentes energéticas de uso habitual, como el petróleo, tienen una vida limitada. Además, en los últimos años la demanda energética de la sociedad ha aumentado mucho y se estima que en 2050 ésta se habrá duplicado,¹¹ con lo que no será posible cubrir la demanda con los recursos energéticos convencionales. Por tanto, es necesario la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables, no contaminantes y con métodos de almacenaje cada vez más eficientes.

Mirando a nuestro alrededor enseguida encontramos un ejemplo al que imitar. Desde hace millones de años el proceso bioquímico a partir del cual las plantas verdes transforman la energía solar en energía química, conocido como fotosíntesis, muestra el camino a seguir, puesto que las plantas verdes realizan la oxidación del agua, liberando electrones y protones, los cuales podrían ser empleados para producir H₂. Este es el proceso a mimetizar en las investigaciones actuales para conseguir una fuente de energía limpia, renovable, eficiente, útil y de fácil almacenaje.

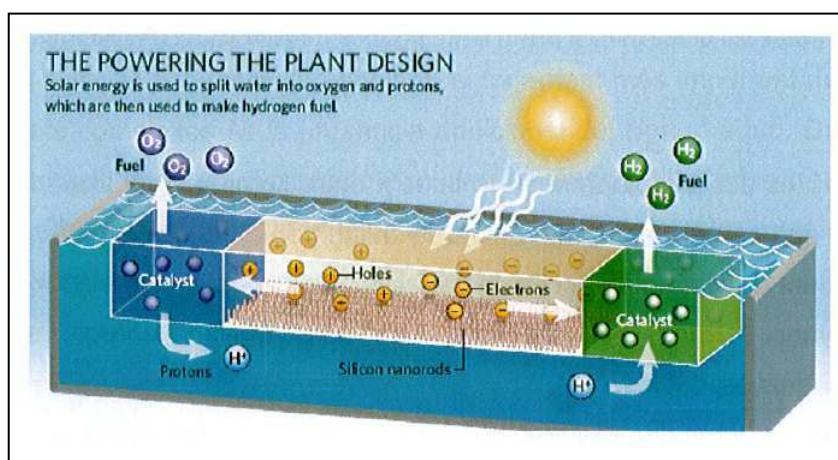


Figura 3: Esquema del dispositivo ideal para la obtención de hidrógeno

¹¹ I. Romero, M. Rodríguez, C. Sens, J. Mola, M.R. Kollipara, L. Francàs, E. Mas-Marza, L. Escriche, A. LLobet, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1824.

Un dispositivo químico capaz de producir la descomposición catalítica del agua (Figura 3) deberá contener tres componentes principalmente: un sistema capaz de absorber luz, un catalizador capaz de oxidar el agua a oxígeno, y un catalizador capaz de obtener hidrógeno a partir de los protones y electrones liberados en el proceso anterior (Figura 4). De los tres procesos, el más difícil es sin duda alguna la catálisis de oxidación del agua. Por este motivo, y desde hace varios años existen diferentes grupos de investigación dedicados en conseguir la catálisis artificial de oxidación de agua.

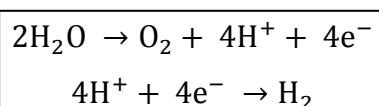


Figura 4: Reacción de oxidación del agua y de formación de hidrógeno

La reacción de oxidación del agua es termodinámicamente favorable, pero costosa enérgicamente debido a su elevado potencial redox ($E^\circ = 1,23\text{V}$ a $\text{pH}=0$). Además, por otro lado es una reacción muy compleja desde el punto de vista mecanístico, dado que implica la sustracción de 4 H^+ y 4 e^- del agua y la formación de un enlace doble oxígeno-oxígeno.¹²

En las plantas verdes este proceso tiene lugar en un sistema proteico conocido como fotosistema II (PSII) que contiene el clúster de Mn y Ca ($\text{Mn}_4\text{-Ca}$), del cual se ha descrito recientemente con precisión la estructura cristalina (Figura 5).¹³

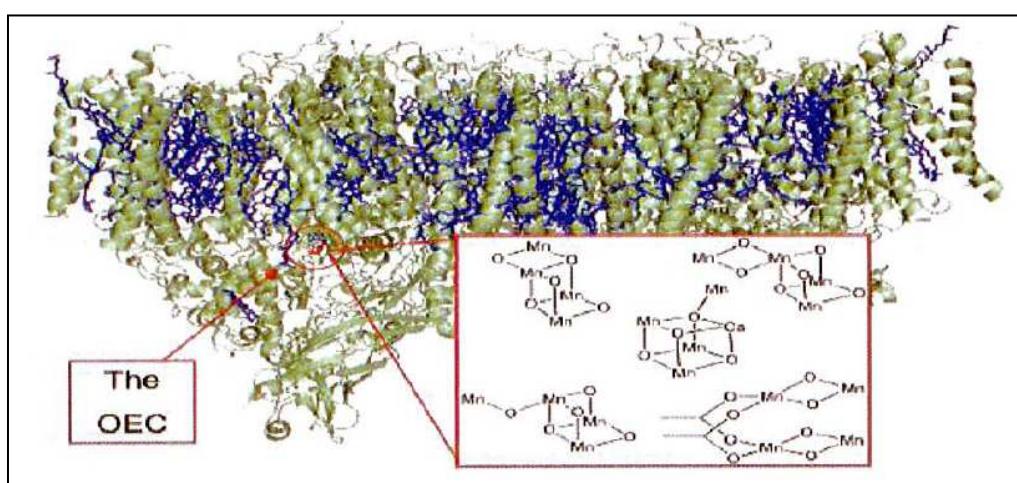


Figura 5: Estructura cristalina del PSII y de las distintas estructuras posibles del clúster $\text{Mn}_4\text{-Ca}$

¹² R.A. Binstead, C.W. Chronister, J. Ni, C.M. Hartshorn, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8464.

¹³ J. Barber, J.W. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 233.

1.5 COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTENIO CAPACES DE OXIDAR EL AGUA

Existen algunos ejemplos de sistemas moleculares que imitan correctamente la reactividad del PSII. Si bien se conocen muy pocos complejos de manganeso capaces de oxidar agua,¹⁴ sí hay bastantes complejos polipiridínicos de rutenio con capacidad para realizar este proceso. También existen algunos trabajos en los que la oxidación de agua es catalizada por sales de cobalto.¹⁵

En 1982 el grupo del Dr. Meyer describió el primer complejo de rutenio capaz de oxidar agua a oxígeno.¹⁶ Este complejo, conocido como *blue dimer*, $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4$ (Figura 6), ha sido sometido a varios estudios mecanísticos,¹⁷ y aunque en su día dio lugar a toda una familia de complejos dinucleares de rutenio unidos por un puente oxo, su eficiencia en medio homogéneo nunca ha sido muy alta.

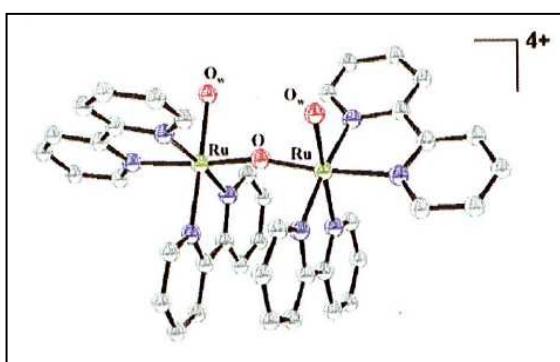


Figura 6: Estructura cristalina del *blue dimer* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4$

Veinte años más tarde, el grupo del Dr. Llobet describió la especie $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{bpp}(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (Figura 7). Este complejo dinuclear de rutenio no contenía el puente oxo, y mostró ser tremadamente activo frente a la generación de oxígeno.¹⁸

¹⁴ a) Y. Naruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 98. b) R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 423. c) McKenzie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 6916.

¹⁵ Y. Surendranath, M. Dinc, D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(7), 2615.

¹⁶ T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4029.

¹⁷ J.H. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9786.

¹⁸ A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7798.

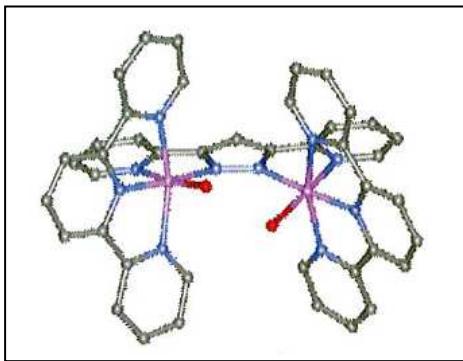


Figura 7: Estructura cristalina del complejo $[{\{Ru^{II}\}}_2(H_2O)_2bpp(trpy)_2]^{2+}$

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estado trabajando en la síntesis de complejos del estilo del complejo anterior, y también en complejos mononucleares de rutenio, con el fin de catalizar la oxidación del agua.

1.6 LOS COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS DE RU COMO CATALIZADORES EN SÍNTESIS ORGÁNICA. REACCIONES DE EPOXIDACIÓN.

Además de la oxidación del agua, los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos son potencialmente aplicables en la oxidación catalítica de substratos orgánicos, con el fin de optimizar procesos de preparación de compuestos orgánicos de interés industrial. Una de estas reacciones de interés es la epoxidación de olefinas.

Epóxidos y sus aplicaciones

Los epóxidos son éteres cíclicos que forman un anillo de tres miembros con ángulo de 60°, altamente tensionados y, consecuentemente, muy reactivos. Tradicionalmente y en condiciones estequiométricas se suelen preparar a partir de alquenos por reacción con peroxoácidos (Figura 8).¹⁹

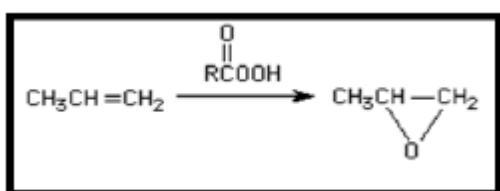


Figura 8: Preparación de un epóxido a partir de un alqueno

¹⁹ T. W. Graham Solomons, C. Fryhle. *Organic Chemistry*; Wiley, 10th Edition, 2009. ISBN-10: 0470401419 | ISBN-13: 978-0470401415.

La alta reactividad de estos compuestos los hace muy susceptibles a los ataques nucleofílicos y por lo tanto, hace de los epóxidos unos intermedios muy versátiles para muchas reacciones orgánicas comunes en la industria química y farmacéutica.

Algunas de las reacciones más importantes de los epóxidos se producen por interacción de hidrógenos activos de compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos e inorgánicos, alcoholes y compuestos de azufre con el anillo de oxiránico. Otras reacciones de importancia son las de polimerización pero para ello es necesaria la previa apertura del dicho anillo.

Uno de los epóxidos más usados en la industria es el óxido de etileno u oxirano, que como su nombre indica procede de la oxidación del etileno, y se usa en la industria automotriz para la fabricación de resinas y líquido de frenos, y como desinfectante en la esterilización de material quirúrgico. Otro epóxido importante es el óxido de propileno que es la base de muchos procesos industriales, como por ejemplo la producción de poliuretanos, glicoles y éteres de glicol (Figura 9).

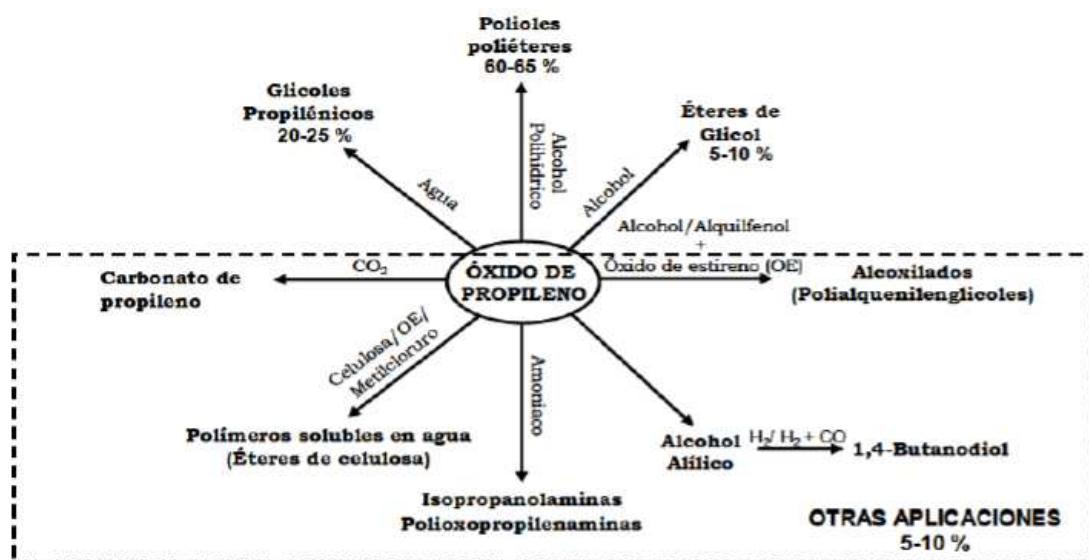


Figura 9: Aplicaciones del óxido de propileno en la industria química

La epoxidación asimétrica es también una de las aplicaciones industriales más importantes, sobre todo en química fina y farmacéutica, siendo los epóxidos quirales altamente utilizados en la fabricación de productos naturales y otros fármacos.

Algunas de las reacciones más importantes en esta área son:

- Epoxidación de alcoholes de Sharpless (Figura 10).²⁰

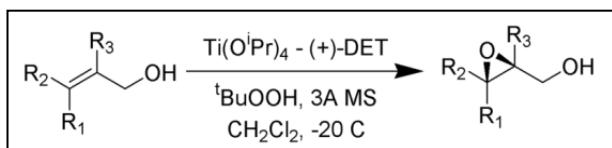


Figura 10: Epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos

- La dihidroxilación asimétrica de Sharpless: es un paso clave para la formación del Taxol y de los iminoazúcares o aza-azúcares (Figura 11).²¹

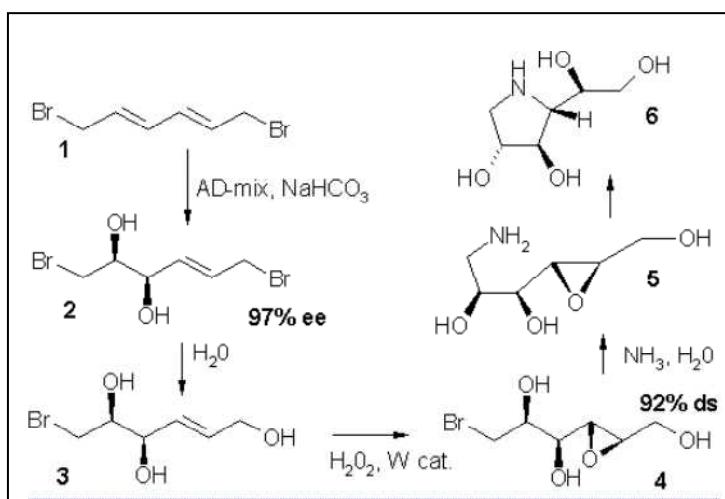


Figura 11: Síntesis de aza-azúcares

- Epoxidación de alquenos de Jacobsen: en esta epoxidación se emplea un catalizador quiral de manganeso (Figura 12) con ligandos tetradentados de tipo Salen.²²

²⁰ T. Katsuki, K.B. Sharpless .J. Am. Chem. Soc. **1980**, *102*, 5974.

²¹ (a) H.C. Kolb, M.S. Van Nieuwenhze, K.B. Sharpless. Chem. Rev. **1994**, *94*, 2483. b) J. Gonzalez, C. Aurigemma, L. Truesdale, Org. Syn., Coll. Vol.10, **603**, **2004**; Vol.79, **93**, 2002.

²² W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen. J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 2801.

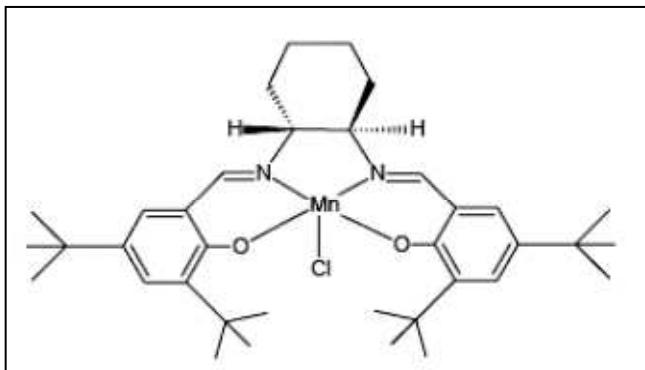


Figura 12: Catalizador quiral de manganeso de tipo Jacobsen

1.7 CARBENOS. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS.

Los carbenos son compuestos neutros divalentes en los que el átomo de carbono posee tan solo seis electrones en su capa de valencia (Figura 13).²³ Debido a esta peculiar característica durante mucho tiempo fueron considerados como intermedios de reacción muy reactivos, hasta que finalmente consiguieron aislarse y caracterizarse como compuestos estables.²⁴

Los carbenos pueden adoptar estados de espín singlete o triplete y presentar diferentes geometrías moleculares dependiendo del tipo de hibridación. Así, se pueden encontrar especies lineales (hibridación sp) o angulares (sp^2). Las dos principales configuraciones electrónicas de los orbitales no enlazantes son: i) capa abierta con un electrón en cada orbital con espines paralelos o estado triplete y ii) capa cerrada con dos electrones en el nivel de más baja energía (orbital σ) dejando un orbital vacío (p_π), generando un estado singlete. La diferencia energética entre estas dos configuraciones define el estado de espín del carbeno y está condicionada por las características esteroelectrónicas de los sustituyentes.

Los carbenos de tipo singlete angulares se estabilizan con grupos fuertemente electronegativos y dadores de densidad electrónica (-NR₂, -OR, -SR...), mientras que la combinación de un sustituyente π dador y otro π aceptor (PR₂, SiR₃) estabiliza los carbenos singlete con geometría casi lineal (Figura 13).

²³ D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.

²⁴ A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.

Los ligandos muy voluminosos estabilizan cinéticamente todo tipo de carbenos y hasta la fecha éste es el único modo de estabilizar carbenos en estado triplete.²⁵

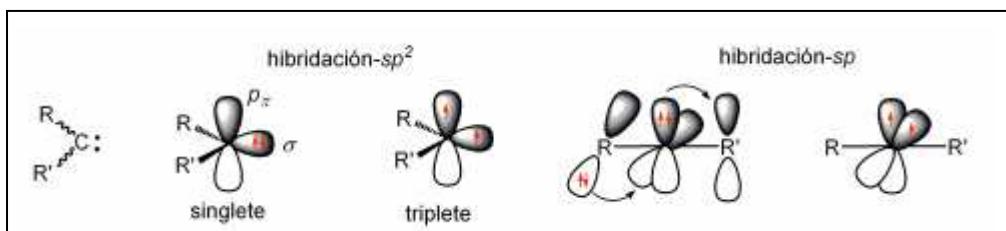


Figura 13: Estructura electrónica de los carbenos y de algunos carbenos angulares y lineales estables

1.8 CARBENOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Además de la estabilización aportada por los sustituyentes, los carbenos también se pueden estabilizar mediante la formación de complejos de metales de transición.²⁶ La sinergia entre estas dos especies es casi perfecta ya que el metal posee orbitales ocupados y vacantes con simetría idónea para interaccionar con los orbitales frontera de los carbenos. Se han descrito gran cantidad de complejos organometálicos con ligandos carbono y metales en diferentes estados de oxidación con características y reactividades muy variadas.²⁷

Tradicionalmente, se han dividido los carbenos metálicos en dos grandes grupos, los de tipo Fischer y los de tipo Schrock. Los carbenos de tipo Fischer,²⁸ en los que el carbeno está estabilizado por un heteroátomo, tienen carácter electrófilo en el átomo de carbono, mientras que los carbenos de tipo Schrock²⁹ son nucleófilos (Figura 14). El tipo de enlace metal-carbeno en estos complejos es muy diferente. Los carbenos de Fischer presentan una doble donación electrónica ligando→metal metal→ligando que involucra la donación desde el orbital σ del carbeno en estado singlete y la retrodonación desde un orbital d ocupado del metal al orbital p_z vacante similar a la encontrada en los ligandos carbonilo o en las especies η^2 -olefina. Por otro lado, en el carbeno de tipo Schrock tiene lugar la formación de dos enlaces covalentes entre fragmentos de capa abierta del metal y el carbeno.

²⁵ E. Iwamoto, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14664.

²⁶ R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 145.

²⁷ J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 227, 1.

²⁸ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1964**, 3, 580.

²⁹ R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6796.

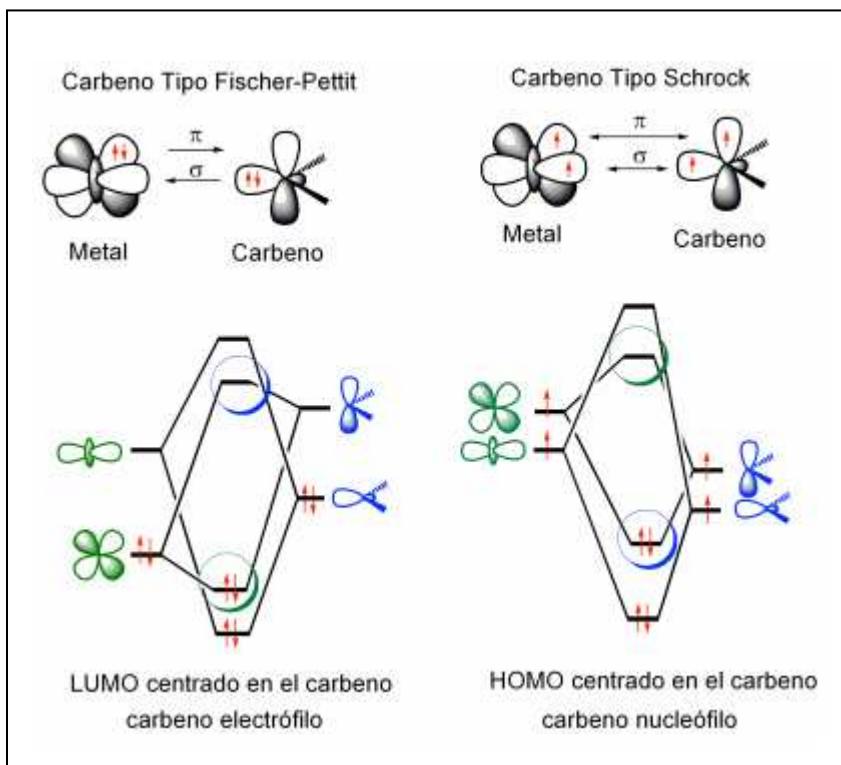


Figura 14: Descripción del enlace metal-carbeno.

Para explicar la diferente naturaleza electrónica del átomo de carbono de estos complejos debemos fijarnos en sus orbitales frontera. En el caso de los carbenos de tipo Fischer, el orbital ocupado de máxima energía (HOMO) se encontraría más centrado en el metal y con ello el orbital desocupado de más baja energía (LUMO) se localizaría en el carbono, lo que explicaría el carácter electrófilo de este tipo de especies, mientras que para el carbeno de tipo Schrock el HOMO se situaría centrado en el carbono, confiriéndole naturaleza nucleófila.

Hemos visto que existen dos modelos de enlace para los carbenos metálicos. El modelo de tipo Fischer implica interacciones de capa cerrada ligando-metal con donación σ y retrodonación π , por lo que el ligando se considera neutro. El caso es diferente para los carbenos de Schrock, ya que el doble enlace se interpreta como la interacción entre dos grupos en estado triplete, por lo que el ligando carbeno se considera dianiónico. Por tanto, ¿cómo se consideran los carbenos intermedios entre estos dos extremos? La respuesta es que por regla general se consideran como ligandos neutros para metales de las últimas series de transición y se reserva el carácter dianiónico para complejos de metales de las primeras series de transición, cuya estructura se asocia con un metal en alto estado de oxidación.

Por tanto, en el caso de carbenos unidos a rutenio, el carbeno será considerado como neutro y no tendrá carácter marcado electrófilo ni nucleófilo.

1.9 LIGANDOS Py5H₂, Py5R₂ y Py4Im

El diseño estructural y electrónico de los ligandos que se unen a un centro metálico es muy importante a la hora de determinar las propiedades y reactividad de los compuestos obtenidos. Por ejemplo, los ligandos pentadentados coordinan el metal por cinco posiciones formando una geometría de pirámide de base cuadrada, dejando un sitio libre de coordinación en posición apical. Estos ligandos son útiles para controlar la reactividad y labilidad de los metales a los que se coordinan.

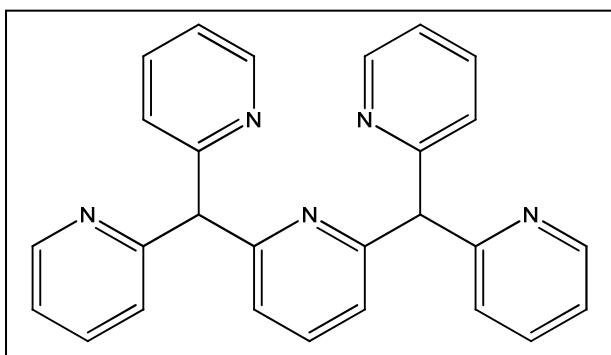


Figura 15: Estructura del ligando Py5H₂

Un ligando importante de este tipo es el Py5H₂ (Figura 15) y sus derivados Py5R₂. Estos ligandos coordinan normalmente el metal a través de una piridina en posición axial y cuatro en ecuatorial,³⁰ aunque existen otras formas de coordinación.³¹ La flexibilidad estructural y electrónica de los ligandos de esta familia les permite coordinarse con gran variedad de metales distintos, y por tanto ser utilizados en diferentes áreas, como el modelaje de sitios activos de metaloenzimas,³² la construcción de moléculas magnéticas³³ y la reducción de agua por electrocatalisis.³⁴

³⁰ a) M.E. de Vries, R.M. La Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A.L. Spek, R. Hage, B.L. Feringa, *Chem. Commun.*, **1997**, 1549. b) R.J.M. Klein Gebbink, R.T. Jonas, C.R. Goldsmith, T.D.T. Stack, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4633.

³¹ a) A.J. Canty, N.J. Minchin, B.W. Skelton, A.H.J. White, *Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2205. b) R.J.M. Klein Gebbink, R.T. Jonas, C.R. Goldsmith, T.D.T. Stack, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4633.

³² R.T. Jonas, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8566.

³³ D.E. Freedman, D.M. Jenkins, A.T. Iavarone, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2884.

³⁴ H.I. Karunadasa, C.J. Chang, J.R. Long, *Nature*, **2010**, *464*, 1329.

Recientemente se ha descrito la preparación y caracterización del aquo complejo de cobalto con el ligando Py5H₂, del que se han estudiado las propiedades como catalizador en la oxidación del agua.³⁵

A partir de este ligando se han sintetizado muchos más con la misma forma pero con grupos coordinantes diferentes, por ejemplo el pz₄lut (Figura 16), en el que los cuatro grupos donadores ecuatoriales son grupos pirazolil,³⁶ u otros con grupos imidazol, amino-hidróxido o fosfina.

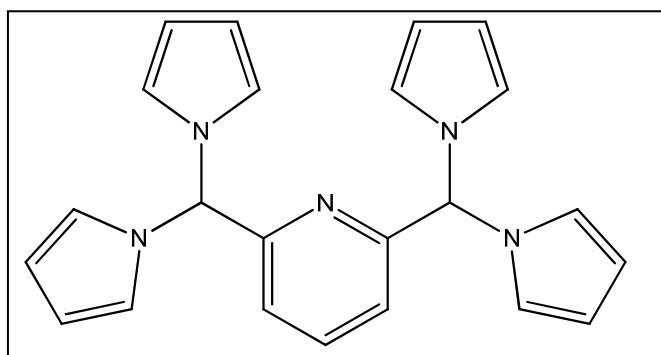


Figura 16: Estructura del ligando pz₄lut

Son menos comunes los ligandos de este tipo con otros grupos coordinantes diferentes en la posición apical, pero aun así existe algún, como por ejemplo con el grupo tiofeno en esta posición.³⁷

Este último tipo de ligandos suelen estabilizar los estados de oxidación altos de los metales de la primera serie de transición, y favorecen los cambios de estados de oxidación dielectrónicos en los complejos formados con metales de la segunda y tercera serie de transición.³⁸

Una estrategia para aumentar el carácter dador del ligando Py5H₂ consiste en substituir la piridina en posición apical por un carbeno heterocíclico, con el fin de estabilizar aún más los estados de oxidación altos de los metales. Un ejemplo sería el ligando Py4Im, del que se ha descrito su síntesis y estructura cristalina (Figura 17), y que se ha utilizado para complejar una gran cantidad de metales de la primera,

³⁵ D.J. Wasylewko, R.D. Palmer, E. Schott, C.P. Berlinguette, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2107.

³⁶ T.J. Morin, B. Bennett, S.V. Lindeman, J.T.R. Gardiner, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7468.

³⁷ O. Fazio, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, W. Frank, W. Klaui, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2891.

³⁸ E.C. Volpe, P.T. Wolczanski, E.B. Lobkovsky, *Organometallics*, **2010**, *29*, 364.

segunda y tercera series de transición, con el objetivo de comparar las características de los compuestos obtenidos con los análogos que contienen el ligando Py5H₂.³⁹

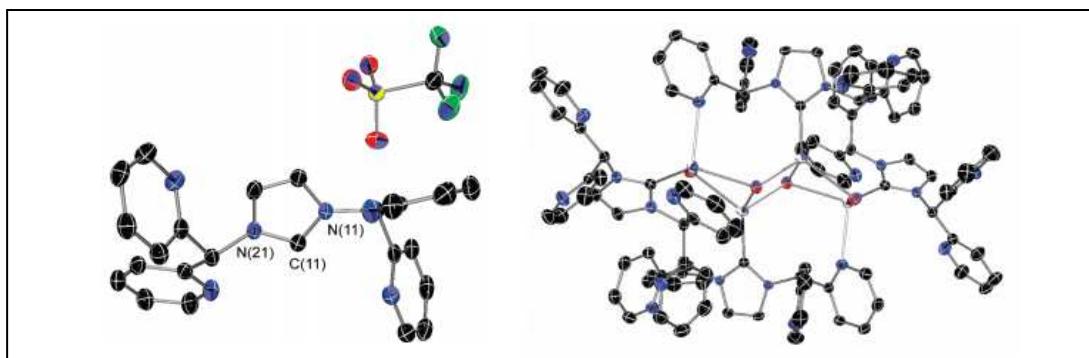


Figura 17: Estructura cristalina de [Py4ImH](CF₃SO₃) (izquierda) y de (Py4ImH)AgBr (derecha)

La incorporación del grupo carbeno de Imidazol provoca un cambio importante en las propiedades estéricas y electrónicas del ligando. La geometría de coordinación, igual que en el caso de Py5H₂ (Figura 18), es también octaédrica, pero ahora la cavidad enlazante es más pequeña, por lo que existirán metales que no se podrán coordinar (aumentará la selectividad). Hasta el momento presente no se han descrito otros complejos metálicos con este ligando, aparte del citado complejo de Ag.

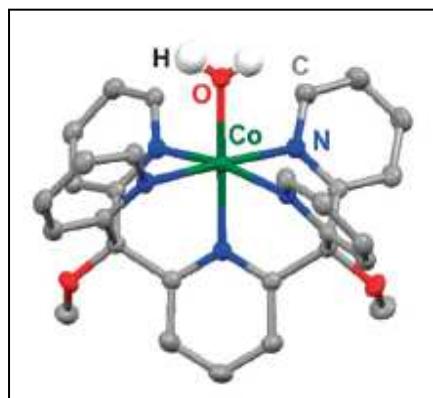


Figura 18: Estructura del Ligando Py5H₂ coordinado a Co

³⁹ J.M. Smith; J.R. Long; *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11223.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo, basado en los antecedentes expuestos en la introducción, es la síntesis de un complejo de rutenio que contenga el ligando Py4Im, ligando que se cree que será capaz de conferir estabilidad a los estados de oxidación altos del rutenio. Se pretende unir el rutenio con el ligando de manera que se coordine en las cuatro posiciones de coordinación ecuatoriales con los nitrógenos de las piridinas, y en la posición axial con el carbeno heterocíclico del imidazol. Una vez obtenido un complejo de este tipo, se tratará de introducirle un grupo aqua en la posición libre, y así crear un complejo con unas características que se cree que pueden ser óptimas para catalizar el proceso de oxidación de agua.

Para poder llevar a cabo este objetivo principal, ha sido necesario elaborar una serie de objetivos secundarios:

1. Síntesis del precursor [Py4ImAg]Br.
2. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ y caracterización mediante diferentes técnicas. Optimización del proceso de síntesis.
3. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$ partiendo del complejo $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ con el objetivo de introducir un grupo aqua en la posición de coordinación libre del Ru. Caracterización del compuesto con diferentes técnicas y optimización del proceso de síntesis.
4. Realización de ensayos en el proceso de oxidación de agua utilizando como catalizadores ambos complejos, $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$. Una vez realizados los ensayos, determinación de la eficiencia de los catalizadores y del número de ciclos catalíticos conseguidos.
5. Realización de ensayos en el proceso de epoxidación de cis-β-metilestireno, utilizando como catalizadores ambos complejos, $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$. Una vez realizados los ensayos, determinación de la eficiencia de los catalizadores y del número de ciclos catalíticos efectuados.

3. EXPERIMENTAL

3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS

Todos los reactivos comerciales utilizados en este trabajo han sido comprados en Sigma-Aldrich y Panreac. Los disolventes usados son de grado de síntesis y han sido obtenidos de SDS y Scharlab.

El registro de los espectros de RMN ha sido realizado con los equipos de Bruker de 250MHz, 360MHz y 400MHz pertenecientes al *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)*, y también con los equipos Bruker de 400MHz de el *Institut Català d'Investigació Química*.

La caracterización electroquímica se ha realizado con el potenciómetro SP-150 de BioLogic y todos los ciclovoltamperogramas (CV) y voltamperometrías de pulso diferencial (VPD) se han registrado en una celda con tres electrodos: el electrodo de trabajo (de grafito de 3 mm de diámetro), el de referencia (electrodo de Calomelanos saturado con NaCl, SSCE) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (hilo de platino). El programa utilizado para el funcionamiento del potenciómetro ha sido el EC-Lab.

Los análisis elementales y espectrometrías de masas de ionización por electrospray (ESI-MS) se han realizado en los equipos del *Servei d'Anàlisi Química* de la UAB.

Las manometrías realizadas han sido llevadas a cabo con un manómetro de presión diferencial de 0 a 100 hPa, modelo Testo 521.

El análisis de los productos de reacción correspondientes a la epoxidación catalítica de olefinas se ha realizado mediante cromatografía de gases en un equipo HP/5890 serie II con detector de llama FID, y con una columna Agilent J&W GC (30 m x 0,320 mm x 0,25 µm) HP-5. Las muestras (1 µL) son inyectadas manualmente con una jeringa Hamilton 701 en el modo inyección con Split (ratio: 1:100). Como gas portador se utiliza helio con una presión de 69,6 KPa, un flujo de 2,1 mL/min y una velocidad de 35 cm/seg. Para permitir la suficiente separación de los compuestos de interés, la temperatura inicial es de 80 °C durante 2 minutos, y a partir de ese momento se

incrementa continuamente a una velocidad de 10 °C/min hasta los 140 °C, donde se mantiene durante 3 minutos, para al final subir a una velocidad de 30 °C/min hasta alcanzar los 280 °C. La temperatura del inyector y del detector es de 250 °C y 280 °C, respectivamente. El software para la obtención y tratamiento de los cromatogramas es HP GC ChemStation.

La identificación de los productos de reacción se realiza mediante la comparación con los tiempos de retención de los productos puros injectados en las mismas condiciones. Para el análisis de los datos proporcionados por los cromatogramas se realizaron rectas de calibrado a partir de soluciones patrón de concentración conocida para cada producto participante en la reacción y el patrón interno (PI), representando el área de pico del producto/área PI vs. concentración producto/concentración PI. De esta manera, mediante interpolación del área experimental en las rectas se obtiene la cuantificación de los productos.

Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X en monocrystal

Los cristales del complejo $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$ se han obtenido mediante la lenta evaporación de una disolución del complejo en una mezcla agua/acetona en proporción 4:1 a temperatura ambiente.

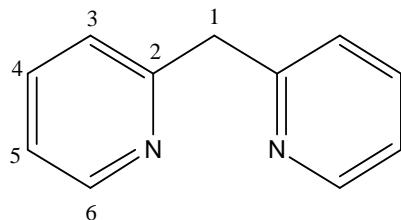
Recopilación de datos: la determinación de la estructura de rayos X se llevó a cabo usando un difractómetro Bruker-Nonius equipado con un detector de area APPEX-2 4K CCD, un ánodo de rotación FR591 con radiación MoK_α (0.7107 \AA), espejos Montel como monocromadores y un dispositivo de baja temperatura Kryoflex ($T=-173 \text{ }^\circ\text{C}$). Fue usada una esfera completa de recogida de datos con escaneos de ω y φ .

Programas usados: para recopilación de datos APEX-2, para reducción de datos Bruker-Saint V/.60A y para corrección de la absorción SADABS.

Resolución de la estructura y refinamiento: la resolución de la estructura cristalina se logró usando métodos directos aplicados en SHELXTL y visualizados usando el programa XP. Los átomos fueron secuencialmente situados por las diferentes síntesis de Fourier y añadidos a la lista de átomos. El refinamiento por mínimos cuadrados de F^2 , usando todas las medidas de intensidad, se llevó a cabo con el programa SHELXTL. Todos los átomos diferentes del hidrógeno fueron refinados incluyendo los parámetros de desplazamientos anisotrópicos.

3.2 SÍNTESIS DEL PRECURSOR [Py4ImAg]Br

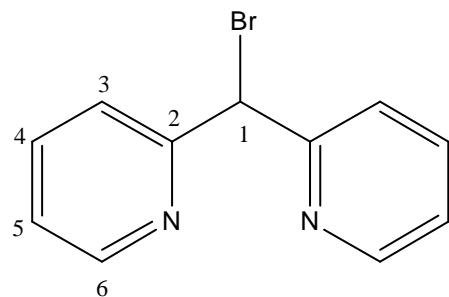
3.2.1 Síntesis de la 2-(2-piridilmetil)piridina



En un balón limpio y seco con un agitador, y bajo atmósfera de nitrógeno se añade una solución de 7,91 mL de 2-metilpiridina (80 mmol) en THF seco (80 mL). Se tapa el balón y se enfriá la solución hasta una temperatura de -78 °C con una mezcla refrigerante de nitrógeno y acetona. Una vez fría, se añaden 32 mL de n-butillitio 2,5 M en hexano (80 mmol) gota a gota, y se observa que la solución inicialmente incolora cambia a color naranja. Cuando se ha acabado de añadir todo el n-butillitio se deja la mezcla agitando durante 45 minutos manteniendo la temperatura a -72 °C. Pasado este tiempo se sube la temperatura de la solución hasta -20 °C con ayuda de un baño de hielo y sal, y entonces se añaden 1,01 mL de 2-fluoropiridina (40 mmol) también gota a gota. Durante esta adición la disolución naranja cambia a color granate. Una vez añadida toda la 2-fluoropiridina, la mezcla se pone a reflujo durante 25 minutos. Cuando retiramos el reflujo, se vierte el crudo de reacción sobre hielo (75 g), formándose una fase orgánica y una acuosa. Se separa la fase orgánica y se realizan extracciones de la fase acuosa con CH_2Cl_2 (5 x 50 mL) que se combinan con la fase orgánica inicial. Posteriormente se seca la fase orgánica combinada con Na_2SO_4 anhidro, y se evapora el disolvente. Queda un residuo aceitoso de color marrón, que se destila en un horno de bolas obteniendo un aceite de color amarillo correspondiente a la 2-(2-piridilmetil)piridina. Rendimiento: 5,92 g obtenidos (87%).

1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ = 4,34 (s, 2H, H_1), 7,12 (m, 2H, H_5), 7,26 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H_3), 7,60 (td, J = 7,8, 1,8 Hz, 2H, H_4), 8,55 (dd, J = 4,9, 1,8 Hz, 2H, H_6).

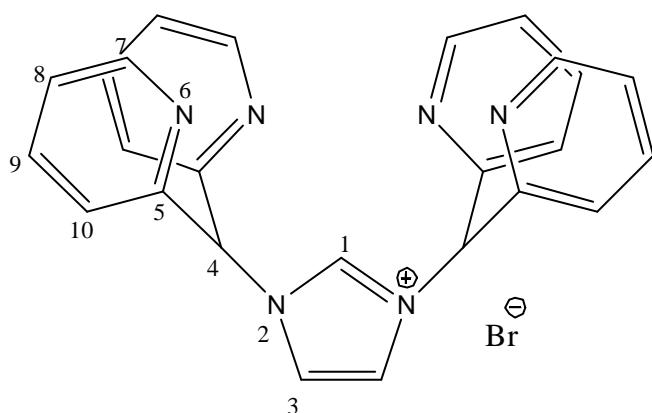
3.2.2 Síntesis del bis(2-piridil)bromometano



En un balón limpio y seco con un agitador, y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 4 g de N-bromosuccinimida (NBS, 22 mmol) y 50 mL de tetracloruro de carbono seco. Se agita la mezcla, se añaden 3,40 g de 2-(2-piridilmethyl)piridina (20 mmol) y se pone a reflujo. El reflujo se ha de parar pasados unos 7-8 minutos, cuando la NBS presenta un color marrón oscuro y flota en la superficie. Se filtra a través de algodón en caliente para eliminar la NBS que ha quedado en suspensión. El residuo que queda en las paredes del balón se recoge con 10 mL más de tetracloruro de carbono seco caliente y se filtra también por algodón. Cuando la solución filtrada está fría, se lava con una disolución de carbonato de sodio al 5% (5 x 50 mL) para eliminar toda la NBS, y después se seca con Na_2SO_4 anhídrico. Finalmente se evapora el disolvente y se obtiene un aceite marrón, que si se pone al vacío toda la noche se seca totalmente y se obtiene un sólido marrón que es el bis(2-piridil)bromometano. Rendimiento: 3,98 g obtenidos (80%).

1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ = 6,27 (s, 1H, H_1), 7,21 (ddd, J = 7, 4,6, 2 Hz, 2H, H_5), 7,67-7,78 (m, 4H, $\text{H}_{3,4}$), 8,58 (dt, J = 4,6, 1,4 Hz, 2H, H_6).

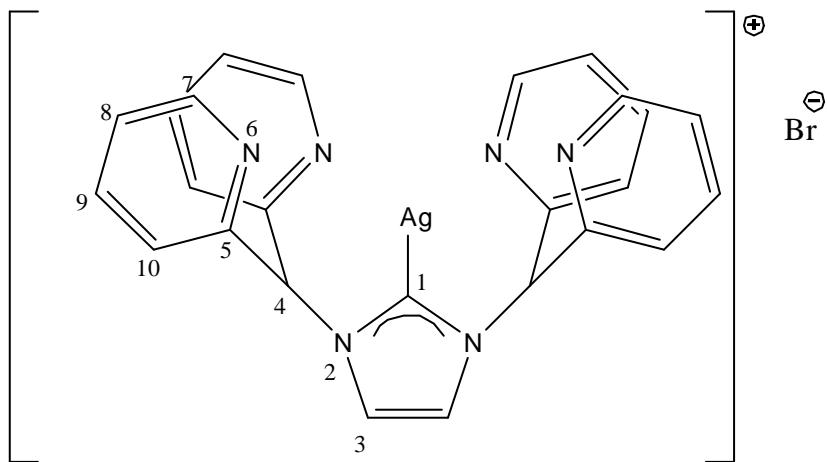
3.2.3 Síntesis de [Py4ImH]Br (L1)



En un balón con un agitador se añaden 382 mg de imidazol (9,55 mmol) , 650 mg de NaOH (9,55 mmol) disueltos en una mezcla de agua (4 mL) y acetona (10 mL), y se agita durante 20 minutos. Pasado este tiempo se añaden 2,5 g de bis(2-piridil)bromometano (10,05 mmol) y se calienta a reflujo durante toda la noche. Pasada toda la noche, se enfriá la mezcla, se añade otra fracción de 2,5 g de bis(2-piridil)bromometano (10,05 mmol) y se vuelve a calentar a reflujo toda la noche. Al día siguiente se para el reflujo, se enfriá la solución a temperatura ambiente y se evapora el disolvente totalmente, quedando un aceite marrón. Se añaden 10 mL de agua y 50 mL de CH_2Cl_2 , y se separa la fase orgánica. La fase acuosa se extrae con más CH_2Cl_2 (5 x 10 mL), se juntan todas las fases orgánicas y se secan con Na_2SO_4 anhidro. Después se reduce el disolvente hasta tener aproximadamente unos 25 mL y entonces se le añade 15 mL de éter observándose la aparición de un precipitado de color crema. Se enfriá a -25 °C para precipitar lo máximo posible el producto, se filtra y se seca con más éter, obteniendo así L1. Rendimiento: 1,08 g obtenidos (40%).

1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ = 7,23 – 7,30 (m, 4H, H_9), 7,64 – 7,74 (m, 8H, $\text{H}_{8,10}$), 7,77 (s, 2H, H_4), 7,99 (s, 2H, H_3), 8,57 (d, J = 4,9 Hz, 4H, H_7), 10,64 (s, 1H, H_1).

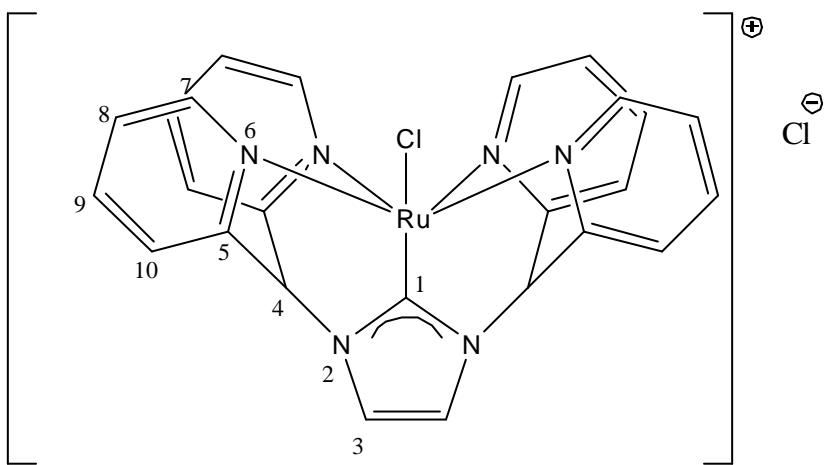
3.2.4 Síntesis de [Py4ImAg]Br (L2)



En un balón con un agitador se añaden 595 mg de Ag₂O (2,58 mmol), 2,5 g de [Py4ImH]Br (5,15 mmol) y 15 mL de acetonitrilo. Se tapa bien el balón con papel de aluminio para evitar la reducción de la plata a plata metálica, y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas. Aparece un precipitado de color grisáceo, que se separa por filtración, se lava con éter y se seca al vacío. Las aguas madres se recogen y se les añade 15 mL de éter, precipitando un sólido de color crema. Se pone en el congelador una noche para obtener la máxima precipitación posible, y se filtra el precipitado. Este sólido también se lava con éter y se seca al vacío. Las dos fracciones corresponden al producto, pero con impurezas diferentes. Rendimiento: 2,65 g obtenidos (87%).

1H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ= 7,01 (s, 2H, H₄), 7,24 – 7,32 (m, 8H, H_{8, 10}), 7,53 (s, 2H, H₃), 7,71 (td, J = 7,9, 1,7 Hz, 4H, H₉), 8,60 (d, J = 4,5 Hz, 4H, H₇).

3.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)



En un balón con un agitador se añaden 120 mg de [Py4ImAg]Br (202 mmol), 62 mg de Ru(p-cymen)Cl₂ dimérico (0,101 mmol) y 25 mL de acetonitrilo. Se pone el balón a reflujo durante toda la noche. Al día siguiente se observa la precipitación de un sólido amarillo. Este precipitado es el complejo C1 y se puede separar por filtración y secar al vacío. Rendimiento: 94,6 mg obtenidos (81%).

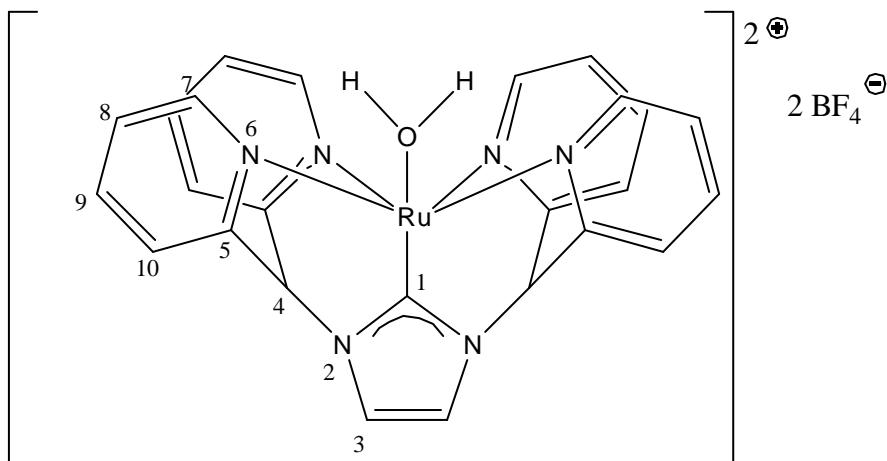
1H NMR (400 MHz, dmso-d) δ= 7,43 - 7,49 (m, 6H, H_{4,8}), 7,77 (s, 2H, H₃), 7,89 - 7,98 (m, 8H, H_{9,10}), 9,42 (d, J = 5,8 Hz, 4H, H₇).

13C NMR (400 MHz, dmso-d) δ= 65,45 (C₄), 120,85 (C₃), 124,72 (C₈), 125,98 (C₉), 137,55 (C₁₀), 155,21 (C₅), 156,01 (C₇), 195,03 (C₁).

CV (MeOH/TABH): onda Ru(II)/Ru(III) a E_{1/2}= 0,84

MS-ESI (MeOH): m/z 541,05

3.4 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$ (C2)



En un balón con un agitador se añaden 60 mg de $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]$ (103 mmol), 309 mg de AgBF_4 (309 mmol) y una mezcla de 2 mL de acetona y 8 mL de agua. Se tapa bien el balón con papel de aluminio para evitar la reducción de la plata, y se pone a reflujo durante toda la noche. Al día siguiente se para la reacción, y una vez frío el balón se filtra a través de celita para eliminar todo el AgCl formado. Dejando en reposo a temperatura ambiente el balón, con una pequeña obertura, el acetona se va evaporando y el complejo C2 precipita en forma de cristales amarillos. Estos cristales se pueden filtrar y secar al vacío. Rendimiento: 60,5 mg obtenidos (85%).

1H NMR (400 MHz, D_2O) δ = 7,05 (s, 2H, H_4), 7,35 (m, 4H, H_8), 7,53 (s, 2H, H_3), 7,76 – 7,83 (m, 8H, $\text{H}_{9,10}$), 9,11 (d, J = 5,7 Hz, 4H, H_7).

13C NMR (400 MHz, D_2O) δ (ppm) = 65,45 (C_4), 120,02 (C_3), 124,38 (C_8), 125,84 (C_9), 137,53 (C_{10}), 153,64 (C_5), 154,62 (C_7), 195,56 (C_1).

CV (MeOH/TABH): onda Ru(II)/Ru(III) a $E_{1/2}= 0,89$

3.5 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Los compuestos a estudiar eran disueltos en una solución de MeOH con TABH como electrolito de soporte, y la solución se introducía en la celda cubriendo completamente los electrodos, y procurando que no se tocasen entre ellos.

Una vez preparado el montaje, mediante el programa EC-Lab se controlaba el potenciómetro eligiendo las velocidades de barrido entre 50 y 200 mV/s y el rango de potencial a estudiar, que en nuestro caso suele ser de 0 a 1 o 1,5V.

3.6 CATÁLISIS

3.6.1 Oxidación de agua

La evaluación de las capacidades catalíticas en el proceso de oxidación del agua se realizó por dos métodos distintos: manometrías, para observar si se producía formación de gas durante el proceso, y MS online, para detectar el tipo de gas formado.

- Manometrías

Para realizar las manometrías se disponía de dos celdas de volumen calibrado, con circuito de refrigeración y conectadas a un manómetro que medía la diferencia de presión entre las dos celdas.

Se realizaban las catálisis con el catalizador (complejos C1 y C2) disuelto en ácido trílico diluido a pH 1 y con nitrato de amonio y cerio como agente oxidante.

Primero se realizaron los cálculos para preparar una disolución del catalizador y nitrato de amonio y cerio en 2 mL de solución de ácido trílico diluido a pH 1 con una relación catalizador/cerio 1:100 mmolar.

El peso de nitrato de amonio y cerio necesario era de 109,6 mg, y para C1 y C2 era de 1,15 mg y 1,40 mg respectivamente.

Una vez conocidos los pesos, en una de las celdas se añadía 1,5 mL de ácido trílico, y en la otra el catalizador disuelto también en 1,5 mL de ácido trílico. Se tapaban las dos celdas con séptums y se igualaban las presiones con ayuda de una jeringuilla. Una vez igualadas se añadía, a la vez, en la primera celda 0,5 mL más de ácido trílico, y en la segunda el nitrato de amonio y cerio disuelto en 0,5 mL de ácido trílico. A partir de ese momento se empezaban a realizar las medidas.

- MS-online

Las espectrometrías de masas del proceso se realizaban en un vial, en el cual se colocaba una cánula que se conectaba al espectrómetro. Dentro del vial se introducía el catalizador con las mismas cantidades usadas para las manometrías (1,15 mg para C1 y 1,40 mg para C2) y, después de crear dentro una atmósfera de nitrógeno, se añadía 1,5 mL de ácido tríflico diluido a pH 1 y desgasado en atmósfera de nitrógeno, con una aguja también ambientada en atmósfera de nitrógeno. Una vez hecho esto se añadía el nitrato de amonio y cerio (109,6 mg) disueltos en 0,5 mL de ácido tríflico, todo con material en las mismas condiciones de atmósfera anteriores, y ya se podía comenzar a realizar las medidas con el espectrómetro.

3.6.2 Epoxidación del cis-β-metilestireno

Para la realización de la epoxidación del cis-β-metilestireno, las condiciones de reacción ensayadas fueron las siguientes:

Primero se realizó la incubación a temperatura ambiente durante 2 h del catalizador con el oxidante, patrón interno, agua y disolvente en las proporciones adecuadas. Una vez pasado este tiempo de incubación se añadió el substrato, manteniendo una relación catalizador/substrato en 1:1000, y se comenzó a tomar muestras.

Los reactivos utilizados y sus cantidades fueron:

- Catalizador: C1 (1,441 mg) o C2 (1,745 mg)
- Patrón interno (PI): bifenilo (154,2 mg, 400 equiv.)
- Oxidante: diacetato de iodobenceno (1,610 g, 2000 equiv)
- Substrato: cis-β-metilestireno (323 µL, 1000 equiv)
- H₂O (90 µL, 2000 equiv)
- Disolvente: 1 mL de 1,2-dicloroetano desoxigenado con N₂

El método que se usó para la extracción de las muestras fue el siguiente:

Se extraen las muestras a cada tiempo "x" con una jeringa larga y se hacen pasar por una pipeta Pasteur preparada con algodón y celita. Con la misma jeringa se cogen 0,1 mL de éter dietílico y se pasan por la pipeta. Se repite la acción con 1 mL de éter dietílico más. Se filtra todo a través de celita, quedando de esta manera el catalizador

precipitado en ella y pasando a través solo los productos de reacción, solubles en éter. La solución obtenida se inyecta en un cromatógrafo de gases el cual nos analiza cada componente del medio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se detallarán los resultados obtenidos durante los procesos experimentales, las diversas dificultades que han ido apareciendo en el avance de la realización del proyecto y como se han ido solucionando para alcanzar los objetivos propuestos.

4.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR [Py4ImA]Br

La realización de los objetivos propuestos requiere sintetizar el ligando Py4Im como paso previo para obtener los complejos mononucleares $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ (C1) y $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$ (C2) y comprobar sus propiedades catalíticas. Sin embargo, las reacciones de complejación se han realizado a partir del complejo de plata $[\text{Py4ImAg}]\text{Br}$ de dicho ligando.

La preparación del precursor $[\text{Py4ImAg}]\text{Br}$ ha sido previamente descrita por parte del grupo del Profesor Long del *Department of Chemistry*, de la *University of California, Berkeley*, con quien se ha establecido recientemente una colaboración (Figura 19).⁴⁰

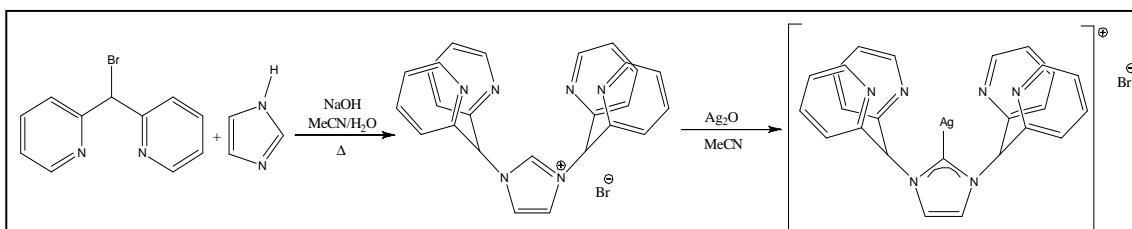


Figura 19: Ruta sintética para la obtención del precursor (Py4Im)AgBr

Para poder realizar esta síntesis, se necesita disponer previamente del reactivo bis(2-piridil)bromometano, el cual es comercial, pero excesivamente caro, así que la primera parte del trabajo ha consistido en conseguir sintetizar este compuesto.

⁴⁰ J.M. Smith, J.R. Long, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11223.

4.1.1.1 Síntesis del bis(2-piridil)bromometano

Para obtener este compuesto se han intentado varias vías sintéticas diferentes (Figura 20):

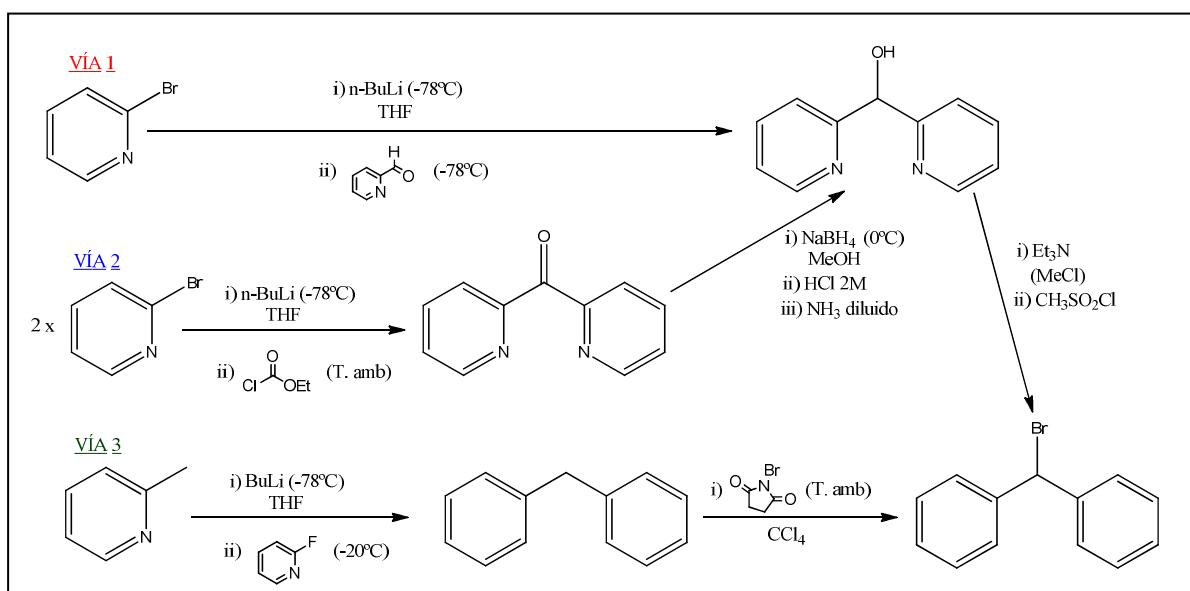


Figura 20: Esquema de las diferentes rutas seguidas para sintetizar el bis(2-piridil)bromometano.

4.1.1.1 Vía 1

La primera vía sintética que se probó fue la vía 1 (véase Figura 20), cuya primera reacción consistió en la litiación de la 2-bromopiridina y la posterior adición del 2-piridincarboxaldehido para formar el bis(2-piridil)metanol.⁴¹ Se probó dos veces esta ruta, siempre con resultados insatisfactorios, puesto que al acabar la síntesis y realizar todas las extracciones pertinentes, el bis(2-piridil)metanol contenía muchas impurezas, por lo que era necesario purificarlo mediante una cromatografía sobre sílica-gel. Previamente se ensayaron en cromatografía de capa fina de sílica varias combinaciones de disolventes polares y apolares en diferentes proporciones. De todas ellas, la mejor combinación resultó ser una fase móvil de acetato de etilo/hexano (30:70). En ella se podían ver varios frentes de productos separados (Figura 21)

⁴¹ J. Uenishi , T. Tanaka , K. Nishiwaki, S. Wakabayashi , S. Oae , H. Tsukube; *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4382.

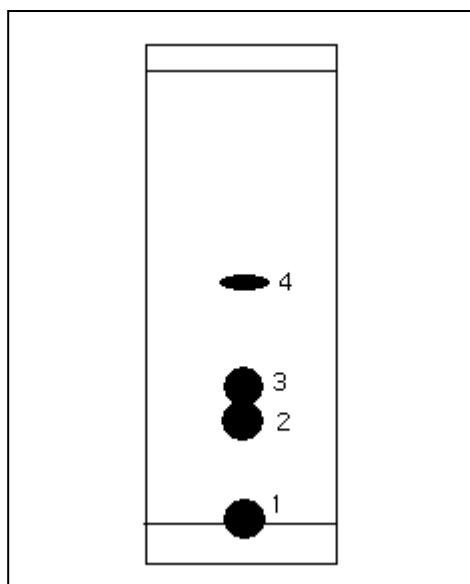


Figura 21: Cromatografía de capa fina (no hecha a escala) del crudo final de reacción de la síntesis del bis(2-piridil)metanol con fase móvil acetato de etilo/hexano (30:70).
 $Rf_1 = 0$, $Rf_2 = 0,32$, $Rf_3 = 0,36$, $Rf_4 = 0,70$.

La cromatografía en una columna de aproximadamente 50 x 3,5 cm con fase estacionaria sílica-gel y como fase móvil el mismo disolvente usado anteriormente en la capa fina, permitió la separación de tres fracciones. La primera y la última de las fracciones eluidas pertenecían a productos no identificados, cuyos datos espectroscópicos no se correspondían con el producto deseado. La fracción intermedia, analizada por $^1\text{H-RMN}$, contenía el producto de interés, pero con una gran cantidad de impurezas (Figura 22).

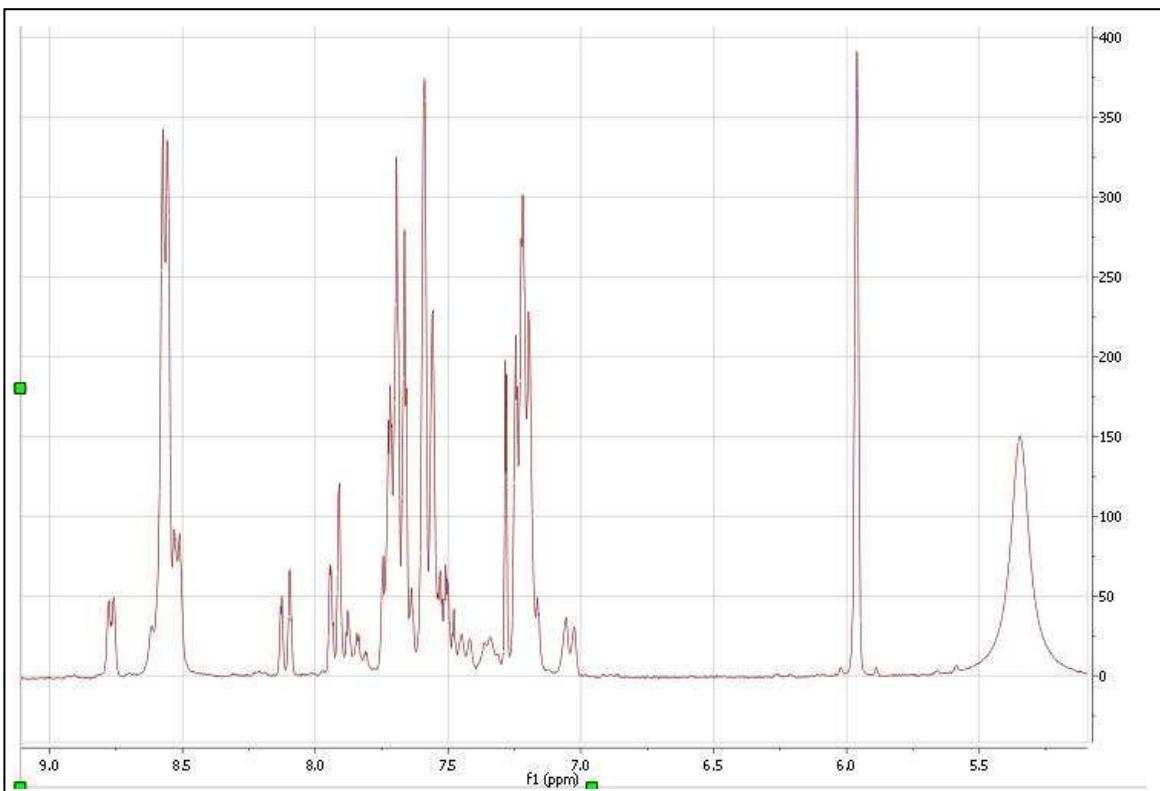


Figura 22: Espectro de ^1H -RMN del bis(2-piridil)metanol con impurezas.

Se intentó purificar la segunda fracción redisolviéndola en hexano caliente, con la intención de eliminar por recristalización las impurezas presentes, pero al realizar el análisis por ^1H -RMN de nuevo se vio que el producto continuaba conteniendo las mismas impurezas.

Al ver que esta separación era ineficiente se descartó esta vía sintética y se probaron otras potencialmente más efectivas.

4.1.1.2 Vía 2

En este caso se realizaron dos pasos de reacción (véase Figura 20), de los cuales el primero consiste en la síntesis como intermedio de la bis(2-piridil)metanona.⁴² Se comenzó con la litiación de la 2-bromopiridina y acto seguido se adicionó cloroformiato de etilo. Después de las extracciones necesarias, se obtenía una mezcla que también era necesaria separar por cromatografía, igual que en la vía anterior. En este caso después de ensayar varios disolventes, solos o combinados, la mejor fase móvil fue un

⁴² I.A. Gass, C.J. Gartshore, D.W. Lupton, B. Moubaraki, A. Nafady, A.M. Bond, J.F. Boas, J.D. Cashion, C. Milsmann, K. Wieghardt, K.S. Murray; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3052.

100% de acetato de etilo. Con esta fase móvil se observaba la clara separación de tres productos distintos (Figura 23).

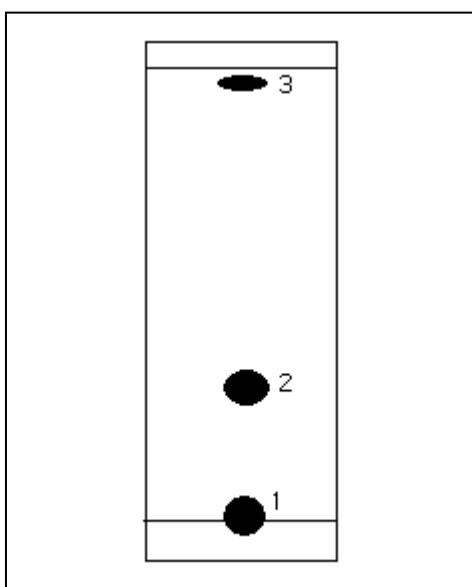


Figura 23: Cromatografía de capa fina (no hecha a escala) del crudo final de reacción de la síntesis de la bis(2-piridil)metanona con fase móvil acetato de etilo 100%. $Rf_1 = 0$, $Rf_2 = 0,35$, $Rf_3 = 0,98$.

Se realizó la cromatografía en una columna 50 x 3,5 cm aproximadamente con fase estacionaria sílica-gel y fase móvil acetato de etilo 100%. La segunda fracción eluida correspondió a la bis(2-piridil)metanona pura, la cual se obtuvo con un rendimiento del 46%.

El segundo paso de reacción para obtener el bis(2-piridil)metanol consistía en realizar una reducción de la cetona a alcohol con NaBH_4 y ácido clorhídrico.⁴³ Una vez realizadas las extracciones necesarias, se obtuvo un producto puro, con un rendimiento del 55%, el cual mostraba en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ las señales esperadas, pero a desplazamientos químicos ligeramente diferentes que se atribuyó a la presencia de grupos piridina protonados. Posteriormente se observó el mismo comportamiento con otros productos, por lo que se dedujo que era a consecuencia del cloroformo deuterado utilizado, el cual estaba estabilizado con ácido clorhídrico. Este contratiempo fue resuelto utilizando como disolvente cloroformo deuterado estabilizado con plata.

⁴³ G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R.Y.N. Ho, J. Rohde, C. Zondervan, R.M. la Crois, E.P. Schudde, M. Lutz, A.L. Spek, R. Hage, B.L. Feringa, E. Münck, L. Que, Jr.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2639.

El siguiente paso de esta vía consistía en la bromación del alcohol para obtener el bis(2-piridil)bromometano. En ese momento encontramos otra posible vía de síntesis del compuesto anterior, únicamente con dos pasos, por lo que dejamos la vía 2 temporalmente aparcada.

4.1.1.3 Vía 3

La tercera vía (véase Figura 20) consistía en realizar primero la síntesis de la 2-(2-piridilmetil)piridina.⁴⁴ Esta síntesis se iniciaba litiando la 2-metilpiridina, y después añadiendo 2-fluoropiridina, proceso descrito más detalladamente en el apartado 3.2.1. El producto se purificó mediante destilación al vacío, obteniendo un rendimiento del 87%.

Una vez obtenida la 2-(2-piridilmetil)piridina, se realizó la reacción de bromación radicalaria del grupo metileno mediante NBS,⁴⁵ con el fin de obtener el producto final deseado, el bis(2-piridil)bromometano, proceso detallado en el apartado 3.2.2. Esta reacción hubo que ser realizada varias veces, ya que el tiempo de reacción resultó ser un factor muy importante a la hora de obtener un producto monobromado o dibromado. La primera vez seguimos el procedimiento descrito en la bibliografía, según el cual se tenía que refluxar la reacción durante 15-30 minutos. El producto que se obtuvo usando ese tiempo reacción fue el dibromado, en lugar del monobromado, puesto que en el espectro de ¹H-RMN se observa la falta de la señal a 6,3 ppm correspondiente al protón que debería haber en el carbono puente entre las dos piridinas (Figura 24).

⁴⁴ G. Dyker, O. Muth; *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4319.

⁴⁵ A.N. Vedevnikov, J.C. Fettinger, F. Mohr; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11160.

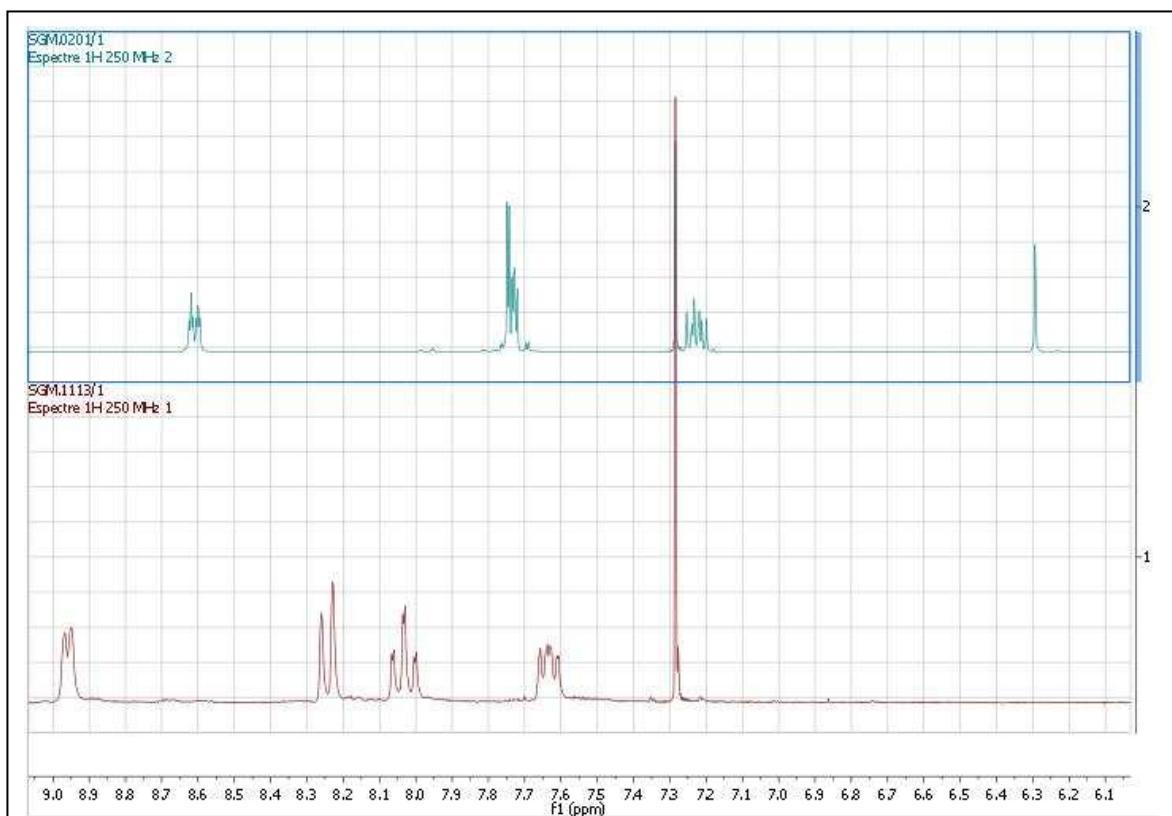


Figura 24: Espectros de ^1H -RMN del bis(2-piridil)bromometano (arriba) y del bis(2-piridil)dibromometano (abajo). Se puede ver que en el dibromado no aparece el singlete a 6,3 ppm que correspondería al protón del carbono puente.

Se realizó un nuevo intento dejando la reacción en agitación durante un día y añadiéndole un precursor de radicales (peróxido de benzoilo), pero en este caso sin aplicar reflujo. Al realizar un análisis de ^1H RMN se vio que había una mezcla de varios productos en la cual el producto deseado estaba ausente, así que se puso a reflujo esta mezcla en las mismas condiciones de reacción que la prueba anterior, pero acortando el tiempo de reflujo a 5-10 minutos. Después de esto y de los procesos de "work-up" necesarios se obtuvo el producto monobromado, pero conteniendo asimismo una gran cantidad de impurezas, probablemente debidas al tiempo excesivo (un día) durante el cual se estuvo agitando la reacción sin reflujo.

Posteriormente comprobamos si era posible separar esta mezcla de productos mediante una cromatografía en sílica gel. Se probaron varias combinaciones de disolventes en cromatografías de capa fina, hasta comprobar que la fase móvil más adecuada era el acetato de etilo puro (Figura 25).

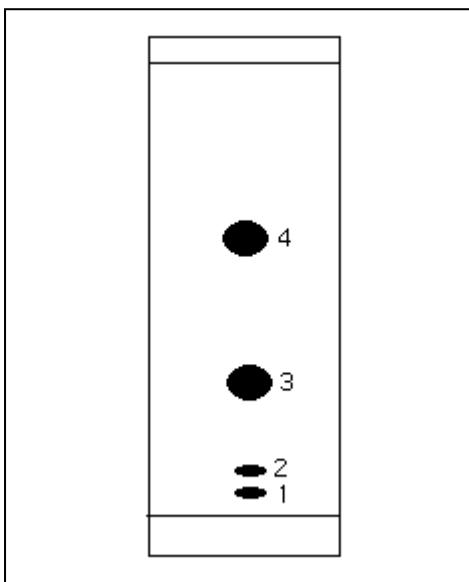


Figura 25: Cromatografía de capa fina (no hecha a escala) del crudo final de reacción de la síntesis del bis(2-piridil)bromometano con fase móvil acetato de etilo 100%. $Rf_1=0,06$, $Rf_2=0,13$, $Rf_3=0,31$, $Rf_4=0,75$

Se realizó la cromatografía en una columna de aproximadamente 50 x 3,5 cm, con fase estacionaria sílica-gel y como fase móvil acetato de etilo al 100%, de la que se eluyeron dos fracciones, de las cuales la primera era el producto que nos interesaba puro.

El rendimiento final mediante este proceso fue del 35%, así que se repitió de nuevo la reacción, pero esta vez poniéndola directamente a reflujo durante 5-10 minutos, sin precursores. Con estas condiciones y después de hacer todos los procesos de "work-up" necesarios, se obtuvo el producto que queríamos sin impurezas, con un rendimiento del 80% y por consiguiente sin necesidad de tener que ser purificado por cromatografía.

En resumen, como estas dos reacciones de la vía 3 proceden con rendimientos de 87% la primera y del 80% la segunda, rendimientos más altos que los obtenidos en las primeras reacciones de la vía 2, se descartó finalmente esta vía, y se eligió la vía 3 como la mejor vía de síntesis del bis(2-piridil)bromometano.

Una vez se sintetizado el bis(2-piridil)bromometano, se procedió a la síntesis del ligando [Py4ImH]Br (L1) y del complejo precursor [Py4ImAg]Br (L2).

4.1.2 Síntesis de [Py4ImH]Br (L1)

La síntesis de L1 se siguió de la misma forma descrita en la bibliografía,¹ y se obtuvo con éxito (véase apartado 3.2.3) con la única diferencia que de acuerdo con el artículo, el producto debería ser de color blanco roto, mientras que el que obtuvimos nosotros era de color crema. No obstante, en los espectros de ¹H-RMN vimos que las señales coincidían perfectamente con las descritas en la bibliografía para el ligando L1, sin evidencias de la presencia de otros subproductos, por lo que decidimos usar el producto sin más purificaciones.

4.1.3 Síntesis del precursor [Py4ImAg]Br (L2)

Esta síntesis se realizó a partir del ligando L1 y Ag₂O en acetonitrilo, proceso descrito con detalle en el apartado 3.2.4, aunque fue necesario optimizar el proceso de síntesis para obtener el producto deseado. La primera reacción se realizó con plena exposición a la luz ambiente y con diclorometano como disolvente, con lo cual la plata presente se redujo a plata metálica, impidiendo la reacción con L1. Este efecto se evidenció por la presencia en el fondo del balón de un precipitado fino de color negro.

Se volvió a realizar la síntesis en el mismo medio pero tapando el balón con papel de aluminio. No obstante, volvió a ocurrir el mismo fenómeno que en el caso anterior, apareciendo un precipitado negro al fondo del balón, el cual también era plata que se había reducido, y que por tanto no había reaccionado.

Así pues, se repitió la síntesis de nuevo, esta vez cambiando el disolvente del medio de reacción que se indicaba en el artículo. En lugar de diclorometano se usó acetonitrilo. Utilizando este disolvente la reacción tuvo éxito. Primero precipitó una fracción del producto, de color gris, y después al añadirle éter y dejarlo reposar en el congelador, precipitó otra fracción de producto de color crema.

Al intentar caracterizar mediante ¹H-RMN estos compuestos se obtenían espectros con señales anchas y mal definidas debido a la coprecipitación de plata coloidal. Para eliminarla se filtró el compuesto disuelto en metanol a través de celita, pero los espectros de ¹H-RMN seguían sufriendo mala definición.

Para intentar eliminar la plata completamente se centrifugó el producto disuelto en metanol (Figuras 26 y 27). Con este método los resultados sí fueron satisfactorios, ya

que se eliminó toda la plata en suspensión y se consiguió registrar espectros de ^1H -RMN con señales bien definidas.



Figuras 26 y 27: Imagen de la centrifugadora utilizada (izquierda), y del tubo de centrífuga, donde se observa la plata pegada en la pared del tubo después de la centrifugación del crudo de reacción correspondiente a la síntesis del precursor L2 (derecha).

4.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{Cl}]\text{Cl}$ (C1)

La síntesis del complejo C1 no estaba descrita en la bibliografía, así que fue necesario realizar una gran cantidad de pruebas antes de encontrar el procedimiento de síntesis adecuado. Las diferentes pruebas realizadas se resumen en la Tabla 1 y consistieron en intentar realizar la síntesis con el precursor L2 en diferentes disolventes y con diferentes reactivos de rutenio, todas a reflujo durante un día.

Tabla 1: tabla resumen de las pruebas realizadas para la síntesis del complejo C1.

Prueba	disolvente	reactivo de rutenio	Producto obtenido	Color producto
1	metanol	RuCl ₃	L1 (grupo imidazol protonado)	marrón
2	dmso	RuCl ₂ (dmso) ₄	C1 (5% rendimiento)	negro
3	acetonitrilo	RuCl ₂ (dmso) ₄	L1 (grupo imidazol protonado)	marrón
4	acetona	Ru(p-cymen)Cl ₂	L1 (grupo imidazol protonado)	marrón
5	acetonitrilo	Ru(p-cymen)Cl ₂	C1 (81% rendimiento)	amarillo

La mayoría de las veces, al realizar la síntesis, el precursor L2 no reaccionó de manera satisfactoria con el reactivo de rutenio y se produjo la protonación del grupo imidazol, aislando el ligando L1. Este producto se obtuvo unas veces por precipitación directa en el medio de reacción y otras por precipitación después de añadir éter.

En el caso de la prueba 2 se obtuvo el complejo C1, pero a causa de su solubilidad y la dificultad para eliminar el disolvente utilizado (dmso) la cantidad de producto obtenido fue muy baja. Además, a causa de las altas temperaturas usadas durante la síntesis y la evaporación, el poco producto obtenido resultó ser de color negro, con aspecto de haberse descompuesto parcialmente.

En la prueba 5 también se obtuvo el complejo C1, pero esta vez con un buen rendimiento (81%). Por tanto, el mejor método de síntesis resultó ser el 5, tal y como se describe en el apartado 3.3 de esta memoria.

La primera vez que se obtuvo el complejo C1 se pensó que, debido al medio de reacción en el cual se realizó la síntesis, en lugar de tener un átomo de cloro en la posición libre del rutenio se podía haber introducido una molécula de acetonitrilo. Para descartar esta hipótesis se realizó un análisis por espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS), y se comparó el espectro experimental con los espectros simulados.⁴⁶

⁴⁶ Los espectros simulados se realizaron con el programa *Molecular Weight Calculator*.

Realizando esta comparación se observó de forma clara que en la posición libre había realmente un átomo de cloro y no un acetonitrilo, y que por tanto el producto correspondía al complejo C1 deseado (Figura 28).

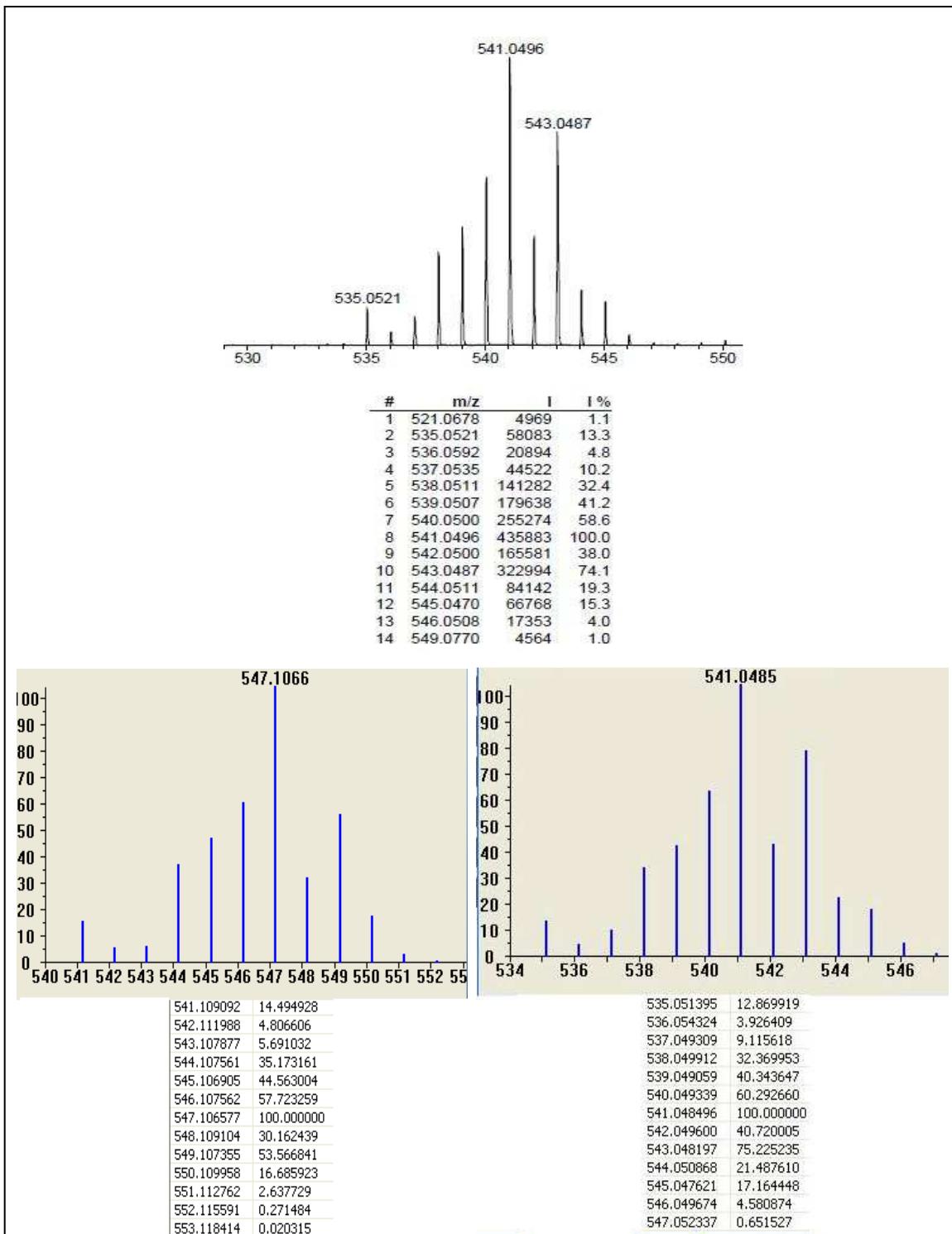


Figura 28: Arriba, espectro de masas experimental del complejo C1 obtenido. Abajo a la izquierda, simulación del espectro de masas del complejo C1 con un acetonitrilo en la posición libre del átomo de Ru. Abajo a la derecha, simulación del espectro de masas del complejo C1 con un átomo de cloro en la posición libre del Ru.

Finalmente, para caracterizar con más detalle el complejo C1 se registraron los espectros de ^1H -RMN, ^{13}C RMN, COSY, HSQC y HMBC, gracias a los cuales se pudieron asignar las señales correspondientes a cada protón y cada átomo de carbono (véase apartado 3.3).

4.3 SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Ru}(\text{Py4Im})\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$ (C2)

Esta síntesis se pretendía llevar a cabo a partir del complejo C1, creando un medio de reacción apto para intercambiar el átomo de cloro en C1 por una molécula de agua, con el objetivo de intentar mejorar la actividad catalítica del complejo.

El método de síntesis utilizado se basó en el descrito en la bibliografía para especies análogas.⁴⁷ Este método consiste en refluxar durante 12 h el complejo C1 en presencia de AgBF_4 en un medio acetona:agua 2:8, con el fin de que el átomo de cloro de C1 precipite en forma de AgCl y una molécula de agua del disolvente se coordine al átomo de Ru.

En los primeros intentos, después de parar el refluxo y filtrar el cloruro de plata formado, se evaporó disolvente hasta aparecer un precipitado amarillo. Este precipitado, analizado por ^1H -RMN, consistía en una mezcla del complejo C2 con la proporción del complejo C1 que había quedado sin reaccionar. Aunque era posible separar ambos compuestos a partir de la disolución del complejo C2 en agua (puesto que C1 no es soluble en este medio), el rendimiento final después de reprecipitar C2 era tan solo del 40%. Afortunadamente, de forma fortuita en una de las ocasiones se dejó reposar el crudo de reacción un fin de semana a T ambiente antes de realizar el proceso de evaporación del disolvente, y al cabo de ese tiempo se observó que gracias a la existencia de una pequeña obertura a través de la cual la acetona se había evaporado lentamente, habían aparecido cristales del complejo C2 puro. El rendimiento obtenido con este proceso fue mucho mayor (85%), con lo cual este método fue considerado el óptimo para la obtención del complejo C2 (véase apartado 3.4).

A continuación se describe la caracterización estructural del complejo C2 por cristalografía de rayos X.

⁴⁷ N.C. Pramanik, S. Bhattacharya; *Transition Met. Chem.* **1997**, 22, 524.

4.3.1 Caracterización del complejo C2 por difracción de rayos X en monocrista

De acuerdo con el método descrito en el apartado 3.1, se realizó la caracterización estructural de los cristales obtenidos para el complejo C2. En la Tabla 2 se resumen, los datos cristalográficos más significativos.

Tabla 2: Datos cristalográficos para el complejo C2

Fórmula empírica	RuC ₂₅ H ₂₂ N ₆ B ₂ F ₈
Peso fórmula	684,03
Temperatura (K)	100
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
a, Å	12,7189
α, grados	90
b, Å	13,6489
β, grados	108,488
c, Å	18,6789
γ, grados	90
R	0,0701

La estructura molecular obtenida se muestra en la Figura 29. No está refinada y los protones del grupo aquo no aparecen en la figura, ni tampoco se muestran los contraiones. En ella se puede ver en el centro el átomo de rutenio, con coordinación octaédrica ligeramente distorsionada. Esta distorsión es debida a la tensión que crean los puentes CH que unen dos anillos de piridina, la cual produce que el ángulo formado por los dos átomos de nitrógeno de las piridinas en disposición *trans* y el rutenio no sea de 180°, sino que sea de 174°, y también que el ángulo entre los nitrógenos de las dos piridinas unidas por el puente y el rutenio en lugar de ser de 90° sea de 81°. Por tanto, realmente los cuatro nitrógenos de las piridinas no están en el mismo plano que el rutenio, sino que están desplazados hacia abajo, y tampoco forman un cuadrado, sino un rectángulo. Por otro lado, el carbeno del imidazol, el rutenio y el oxígeno sí que forman un ángulo de 180°, y por lo tanto los tres átomos forman están en el mismo plano y en el mismo eje.

En la estructura también se puede observar que las distancias de enlace entre el rutenio y los cuatro átomos de nitrógeno de las piridinas son prácticamente iguales, pero en

cambio la distancia entre el oxígeno y el rutenio es más larga, y entre el carbeno y el rutenio es más corta.

También se ha observado que hay un protón de cada piridina muy cercano al oxígeno, los cuatro están a aproximadamente 2,8 Å de distancia del oxígeno, y orientados de forma que podrían estar formando puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno.

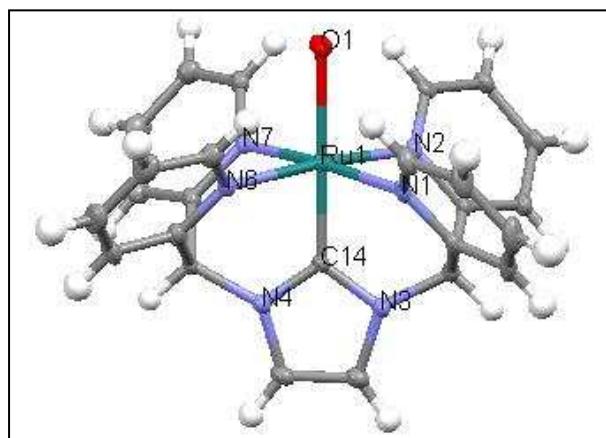


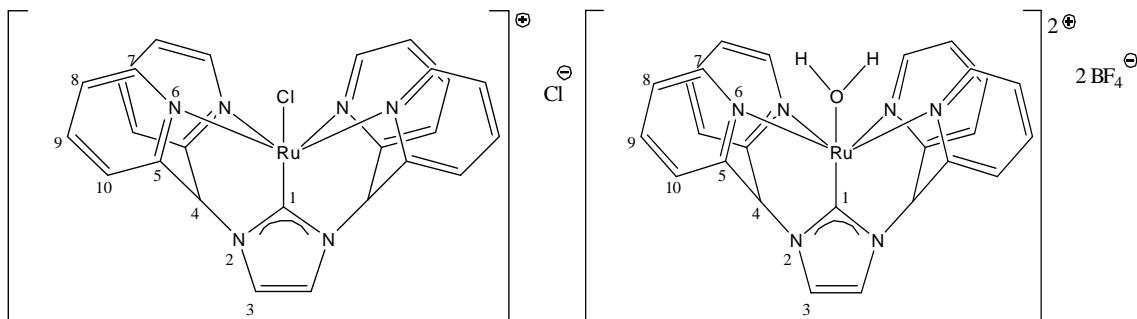
Figura 29: Estructura molecular del complejo C2 obtenida por difracción de rayos X en monocristal (en forma catiónica)

En la Tabla 3 se resumen las distancias y los ángulos de enlace entre el rutenio y los seis átomos coordinados .

Tabla3: Distancias de enlace y ángulos de enlace entre el Rutenio y los 6 átomos coordinados

Distancias de enlace (Å)	Ángulos de enlace (grados)					
Ru-N1	2,092	N1-Ru-N2	81,29	N1-Ru-O	93,29	N1-Ru-C 87,22
Ru-N2	2,081	N2-Ru-N7	96,98	N2-Ru-O	93,01	N2-Ru-C 87,31
Ru-N6	2,097	N6-Ru-N7	81,53	N6-Ru-O	92,49	N6-Ru-C 87,17
Ru-N7	2,086	N1-Ru-N6	99,67	N7-Ru-O	92,12	N7-Ru-C 87,37
Ru-O	2,192	N2-Ru-N6	174,35			
Ru-C	1,890	N1-Ru-N7	174,40			

4.3.2 Estudio geométrico comparativo de los complejos C1 y C2 y comparación de los respectivos espectros de $^1\text{H-RMN}$



La parte catiónica de ambos complejos contiene un eje de simetría C_2 que atraviesa el grupo imidazol y los átomos de Ru y Cl (complejo C1) o de Ru y O (complejo C2). Existen, además, dos planos verticales de simetría que contienen este eje. El primero contiene el grupo imidazol, el átomo de Ru, los átomos de carbono puente entre piridinas y el átomo de cloro (complejo C1) o la molécula de agua (complejo C2). El otro plano atraviesa perpendicularmente el grupo imidazol por el centro y contiene el Ru y el Cl (complejo C1) o bien divide por la mitad la molécula de agua (complejo C2). Así pues, el grupo puntual de simetría de la parte catiónica en el caso de los dos complejos es C_{2v} .

En cuanto a los respectivos espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los dos complejos (Figura 30), se pueden observar algunas variaciones. En general todos los picos de C2 muestran cierta disminución en el desplazamiento químico respecto a C1. Este efecto en parte puede ser debido a los diferentes disolventes utilizados (ya que el espectro de C1 está registrado en dmso deuterado y el de C2 en agua deuterada). Además de por la variación de disolvente, esta disminución también puede estar influida por el cambio en la esfera de coordinación del Ru, puesto que introduciendo un grupo aqua en lugar de un grupo cloro se producen variaciones en el efecto inductivo. Este efecto se ha podido observar de igual forma en otros complejos similares al intercambiar el grupo cloro por uno aqua.

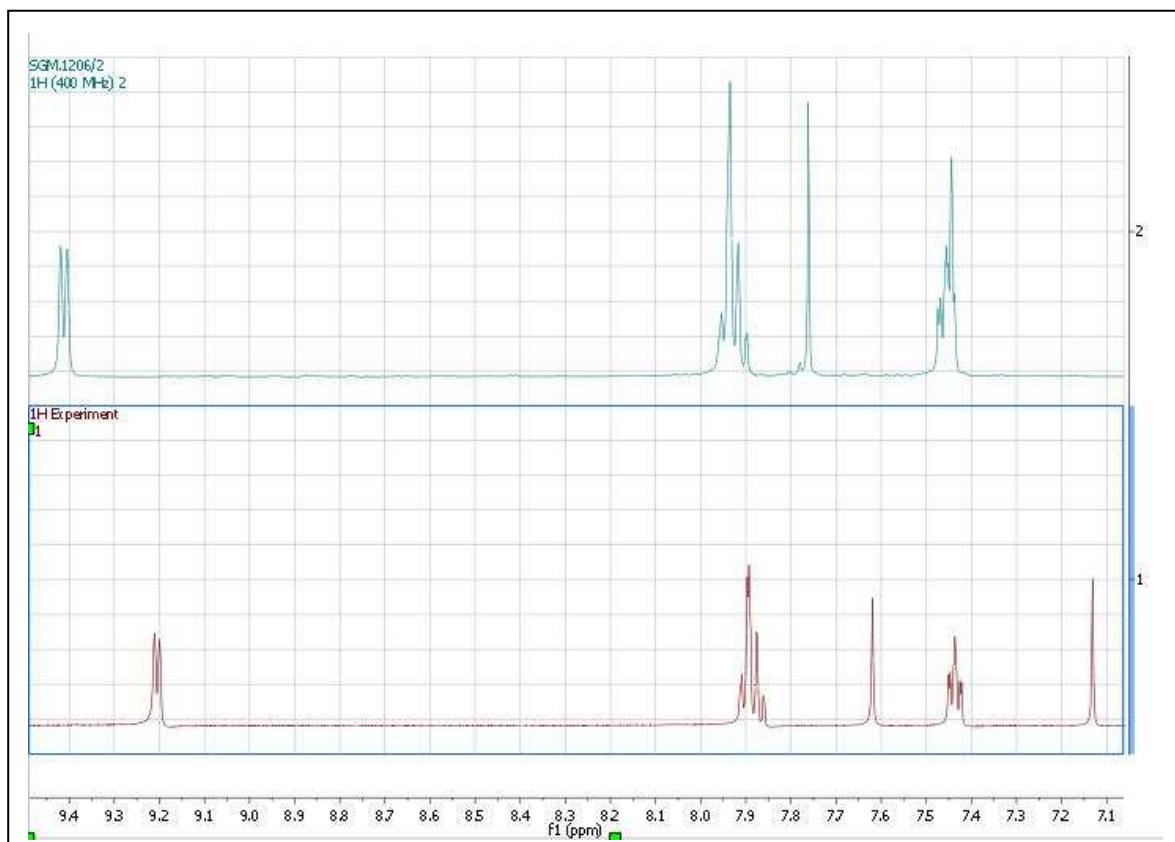


Figura 30: Espectro de ¹H-RMN de los complejos C1 (arriba) y C2 (abajo)

4.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2

4.4.1 [Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)

Las propiedades electroquímicas de C1 se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (VC) en MeOH usando TABH como electrolito de soporte para mantener una fuerza iónica constante de 0,1 M. En la Figura 31 se muestra el ciclovoltamperograma (CV) de C1 tomado a varias velocidades de barrido diferentes (50, 100 y 200 mV/s).

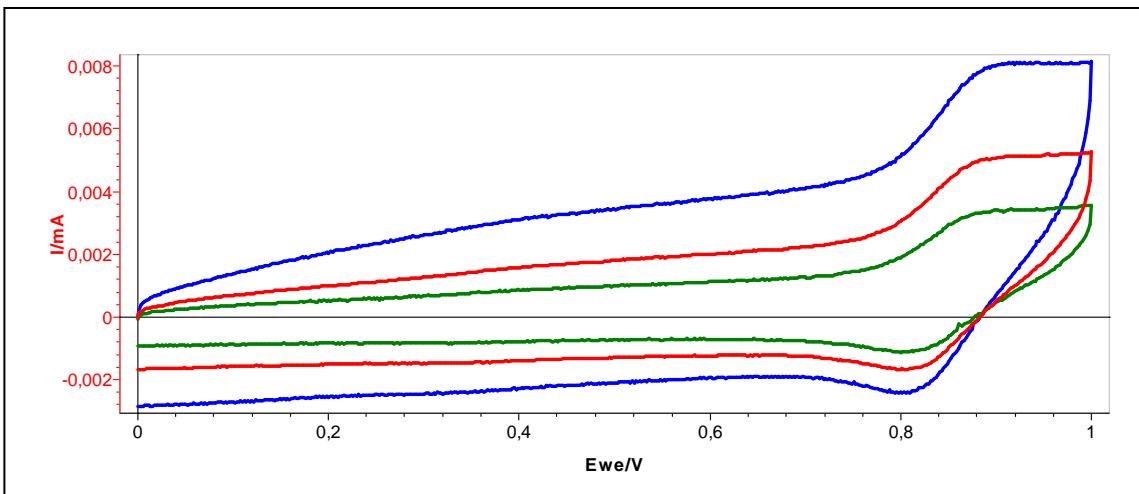


Figura 31: Ciclovoltamperograma de C1 en MeOH a diferentes velocidades de escaneo, 50 mV/s (verde), 100 mV/s (rojo), 200 mV/s (azul).

Como se puede observar en la Figura 31, C1 muestra una onda reversible correspondiente al par redox Ru(III/II) sobre a $E_{1/2}= 0,84$ V.

4.4.2 $[Ru(Py4Im)H_2O](BF_4)_2$ (C2)

Las propiedades electroquímicas de C2 fueron estudiadas en las mismas condiciones que en el apartado anterior. En la Figura 32 se muestra el ciclovoltamperograma de C2 tomado a dos velocidades diferentes (50 y 100 mV/s).

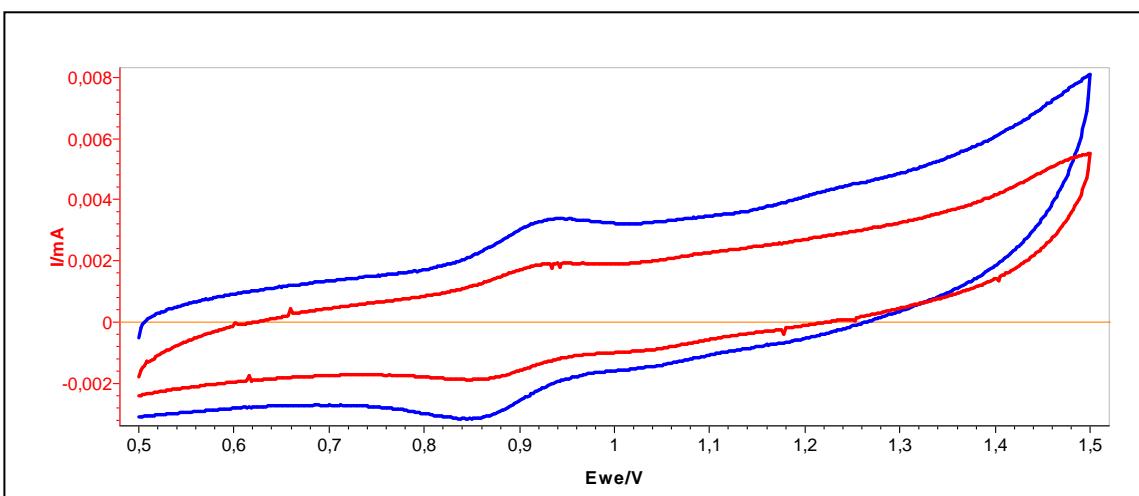


Figura 32: Ciclovoltamperograma de C2 en MeOH a diferentes velocidades de escaneo, 50 mV/s (rojo), 100 mV/s (azul).

En este CV se podía apreciar vagamente un pico ancho sobre 1,2 V, así que volvimos a realizar otra VC reduciendo el barrido hasta 1,3 V a 100 mV/s (Figura 33).

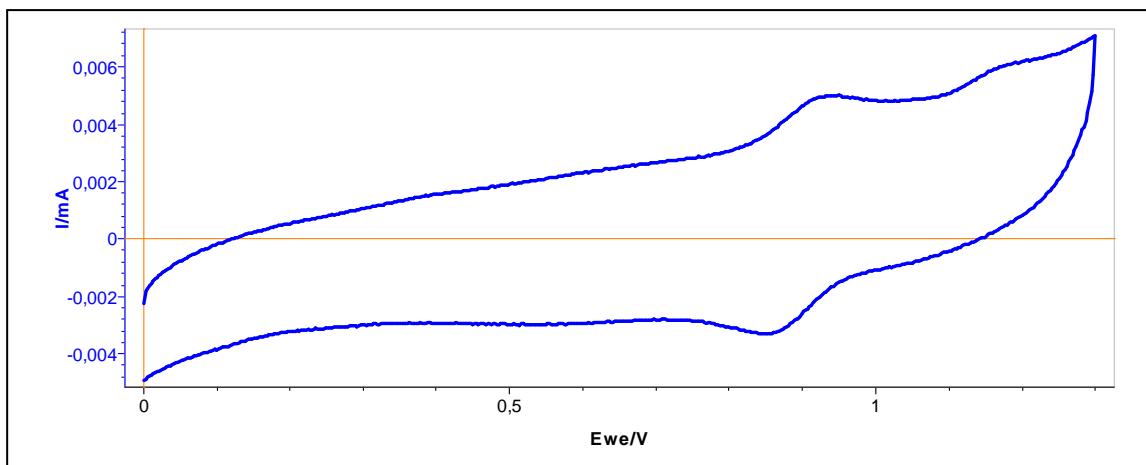


Figura 33: Ciclovoltamperograma de C2 en MeOH con reducción del barrido de potencial a 1,3 V registrado a 100 mV/s.

Al realizar la VC con esta escala, se pueden observar claramente todas las ondas. Vemos que C2 muestra una onda cuasi reversible correspondiente al par redox Ru(III/II) a $E_{1/2} = 0,89$ V. Además, también se puede observar la presencia de un proceso de oxidación irreversible correspondiente al par redox Ru(IV/III) centrada a 1,17 V.

Para este complejo, además de los ciclovoltamperogramas en metanol, también se registró otro en agua a pH 8 (Figura 34).

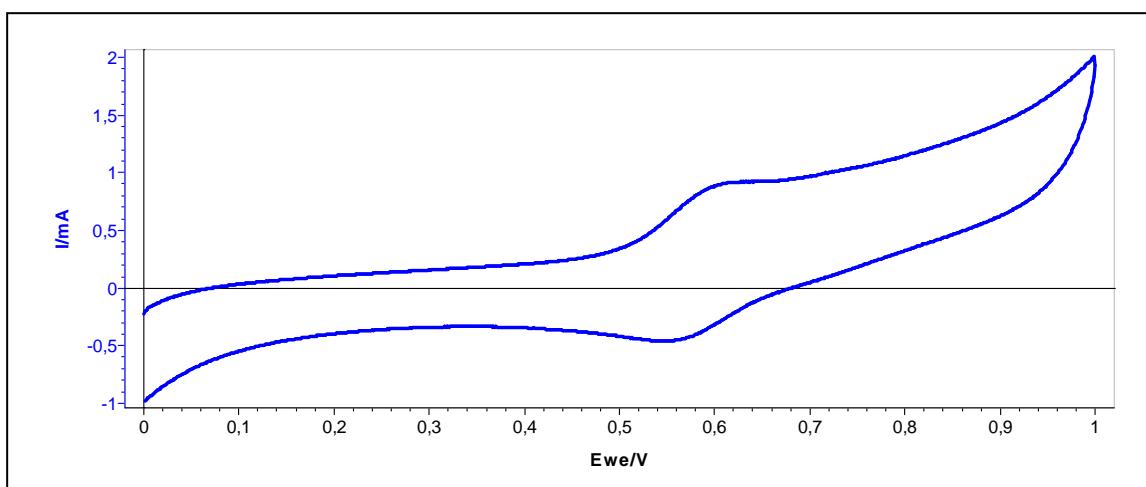


Figura 34: Ciclovoltamperograma de C2 en agua a pH 8 registrado a 100 mV/s.

En este ciclovoltamperograma se puede ver claramente la onda cuasi reversible correspondiente al par redox Ru(III/II) que se veía en metanol, pero a un $E_{1/2}$ diferente, 0,58 V, debido a la diferencia del medio en el que se encuentra el complejo disuelto.

En este mismo medio de disolución se realizó también una voltametría de pulso diferencial (VPD), tal y como se muestra en la Figura 35. Con esta técnica las señales correspondientes a procesos redox aparecen más intensas y definidas.

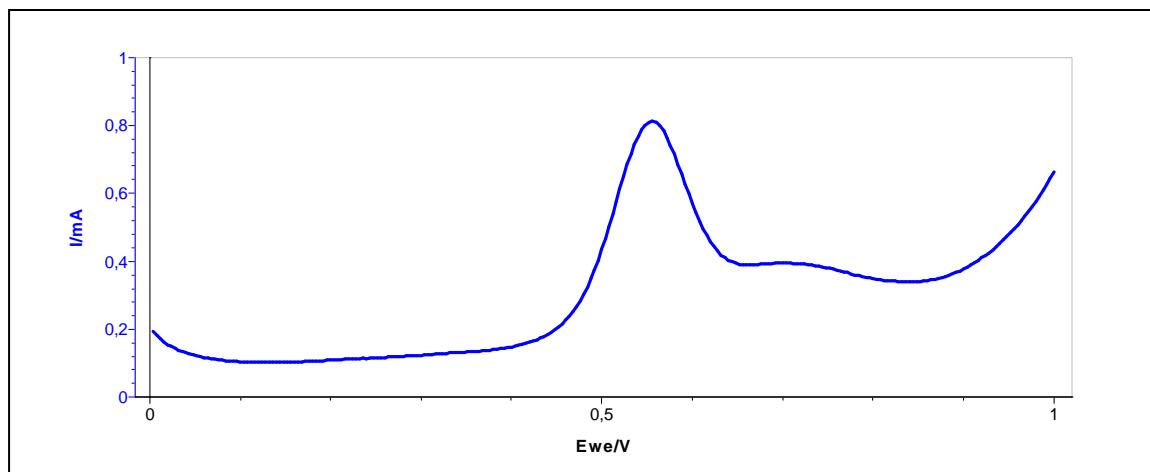


Figura 35: Voltamperograma de pulso diferencial de C2 en agua a pH 8.

En dicho VPD podemos ver mucho más definida la onda correspondiente al proceso de oxidación Ru(II/III) y también se observa la onda correspondiente a la oxidación Ru(III/IV) como una espalda superpuesta a la primera onda y que en el caso de la voltamperometría cíclica no se detectaba.

Comparación del comportamiento electroquímico de C1 y C2

La tabla siguiente muestra conjuntamente los valores de los potenciales anódico y catódico, la diferencia de potencial entre ellos, y los potenciales de onda media de los complejos C1 y C2 en MeOH (Tabla 4).

Tabla 4: Tabla resumen de los potenciales anódico, catódico, de la diferencia entre ellos, y de los potenciales de onda media de C1 y C2 en MeOH

Ru(III) / Ru(II)	Epa (V)	Epc (V)	ΔE (V)	E _{1/2} (V)
C1	0,876	0,817	0,059	0,84
C2	0,924	0,858	0,066	0,89

Con estos valores podemos ver que la onda para C1 es reversible, ya que muestra un valor igual a 0,059 V, en cambio para C2 es quasi reversible, ya que su valor es mayor de 0,060 V.

4.5 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2 EN LA OXIDACIÓN DE AGUA

Para evaluar la actividad catalítica de los complejos C1 y C2 en el proceso de oxidación de agua, en una primera aproximación se realizaron manometrías con la finalidad de observar si había formación de gas durante el proceso y así poder calcular el número de vueltas (TN) que realizaba el catalizador durante el proceso. Una vez observado en las manometrías que había formación de gas, se realizaron las catálisis con un espectrómetro de masas en línea, el cual permitió determinar qué tipo de gas se estaba formando durante el proceso.

4.5.1 [Ru(Py4Im)Cl]Cl (C1)

La actividad catalítica de C1 en la oxidación de agua se midió inicialmente por manometría, de acuerdo con el método descrito en el apartado 3.5.1 de esta memoria. Al añadir el nitrato de amonio y cerio, la solución que contenía el complejo, que inicialmente era amarilla, cambió durante unos segundos a verde, para volver posteriormente a amarillo de nuevo. Este fenómeno parecía indicar que el complejo estaba siendo oxidado gracias al oxidante añadido (el nitrato de amonio y cerio). Además, durante el proceso se observó un incremento de la diferencia de presión medida por el manómetro, con lo cual se pudo concluir que se desprendía gas del medio de reacción. A partir de este incremento de presión se pudieron calcular los moles de gas producidos, ya que las celdas estaban calibradas, y relacionándolos con los moles de catalizador se calculó el TN indicado en la Figura 36.

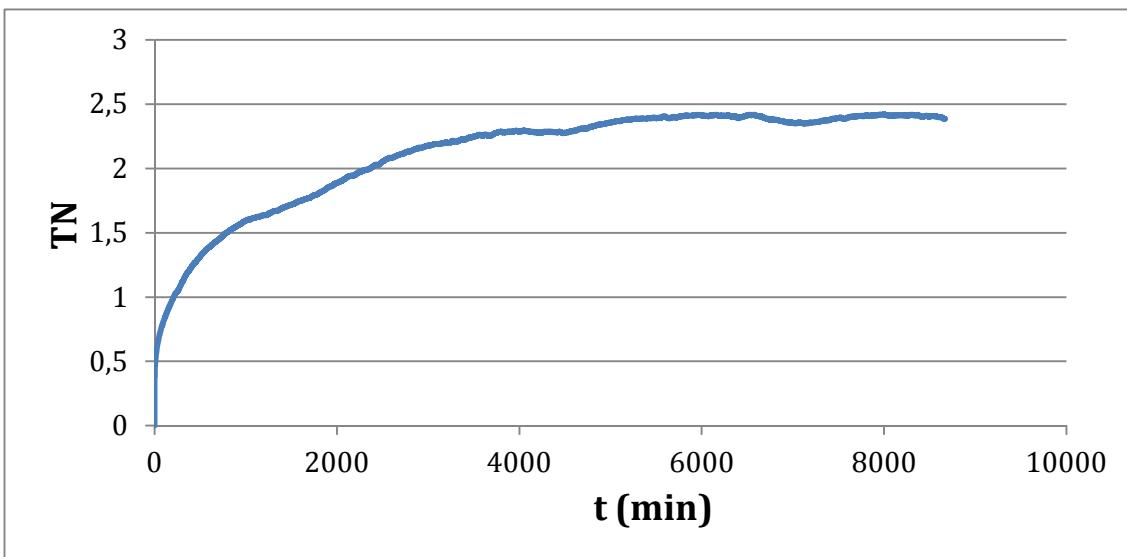


Figura 36: Gráfico del TN realizado por el complejo C1 durante el proceso de catálisis de oxidación del agua y calculado a partir de medidas manométricas.

Como se puede ver en el gráfico, el TN de C1, comparado con un máximo de 25 de acuerdo con la cantidad de Ce(IV) añadida -100 equivalentes-, es todavía bajo.

A pesar de la baja actividad observada, queríamos conocer qué tipo de gas era el que se formaba durante el proceso. Si el gas producido era O₂, era indicativo de que el complejo estaba realizando el proceso de catálisis de oxidación de agua, pero si por el contrario se trataba de CO₂, era indicativo de que C1 estaba siendo descompuesto y que el proceso de catálisis de oxidación del agua no tenía lugar.

Por tanto, se procedió al análisis del proceso mediante un espectrómetro de masas *online*, capaz de detectar el gas formado (Figura 37).

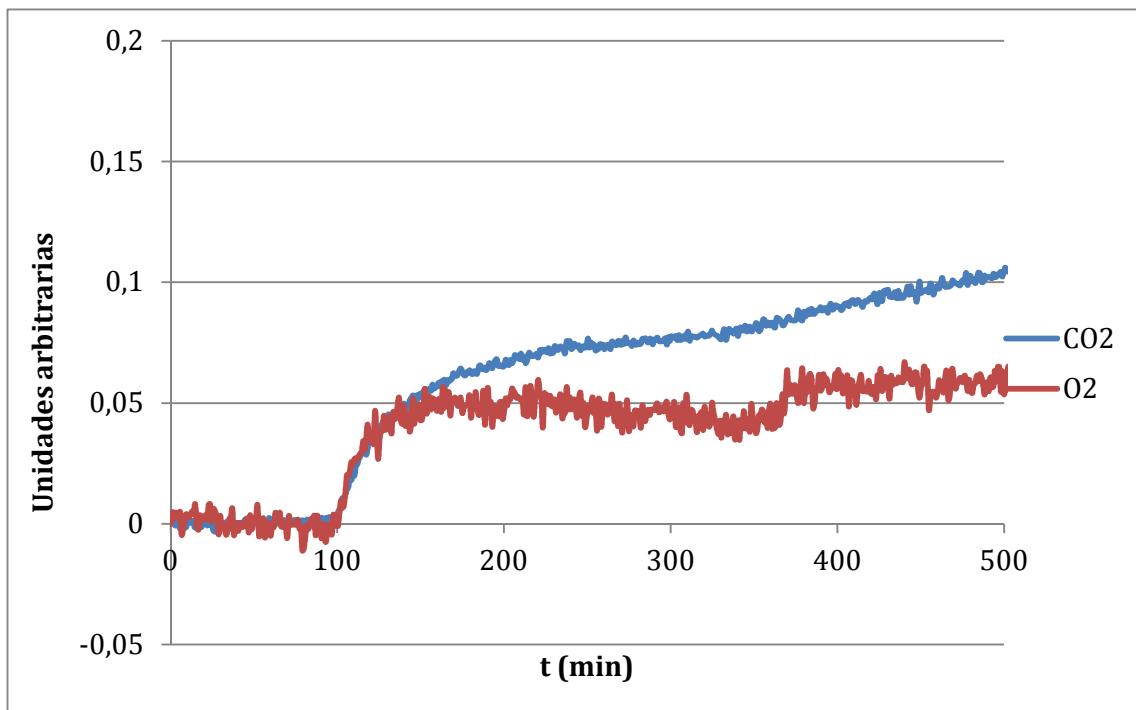


Figura 37: Gráfico de la formación de O_2 y CO_2 medido por MS online durante el proceso de catálisis de oxidación del agua por parte del complejo C1.

En el gráfico se puede observar que la formación de los dos gases durante el proceso es baja, y que además la cantidad de CO_2 formado es superior y crece más rápidamente que la del oxígeno. Este hecho es indicativo de que el complejo C1 presenta actividad catalítica baja en la oxidación del agua, y que además en las condiciones estudiadas se produce su descomposición lenta.

4.5.2 $[Ru(Py4Im)H_2O](BF_4)_2$ (C2)

La actividad catalítica de este complejo como catalizador en la oxidación de agua también se evaluó, como en el caso anterior, mediante diversas manometrías. En este caso, igual que en el caso de C1, al añadir el nitrato de amonio y cerio, la solución que contenía el complejo, inicialmente amarilla, también cambió durante unos segundos a verde, para volver posteriormente a amarillo de nuevo.

Con este complejo también se observó que durante el proceso se producía un incremento de la diferencia de presión medida por el manómetro, con lo cual se pudo concluir que se desprendía gas del medio de reacción, y después de realizar los cálculos se pudo obtener nuevamente un gráfico con el TN alcanzado (Figura 38).

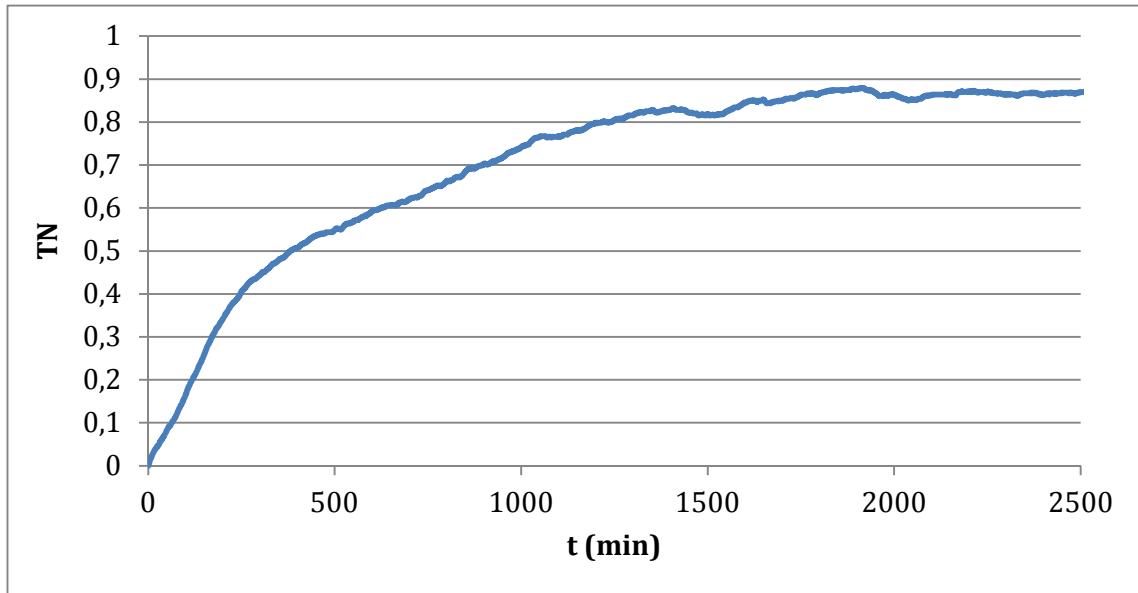


Figura 38: Gráfico del TN realizado por el complejo C2 durante el proceso de catálisis de oxidación del agua y calculado a partir de medidas manométricas..

Igual que en el caso de C1, en el gráfico se puede ver que el TN realizado por C2, comparado con el máximo de 25, también es demasiado bajo.

A pesar de la baja actividad observada, también se procedió al análisis del gas o gases formados mediante un espectrómetro de masas *online* (Figura 39).

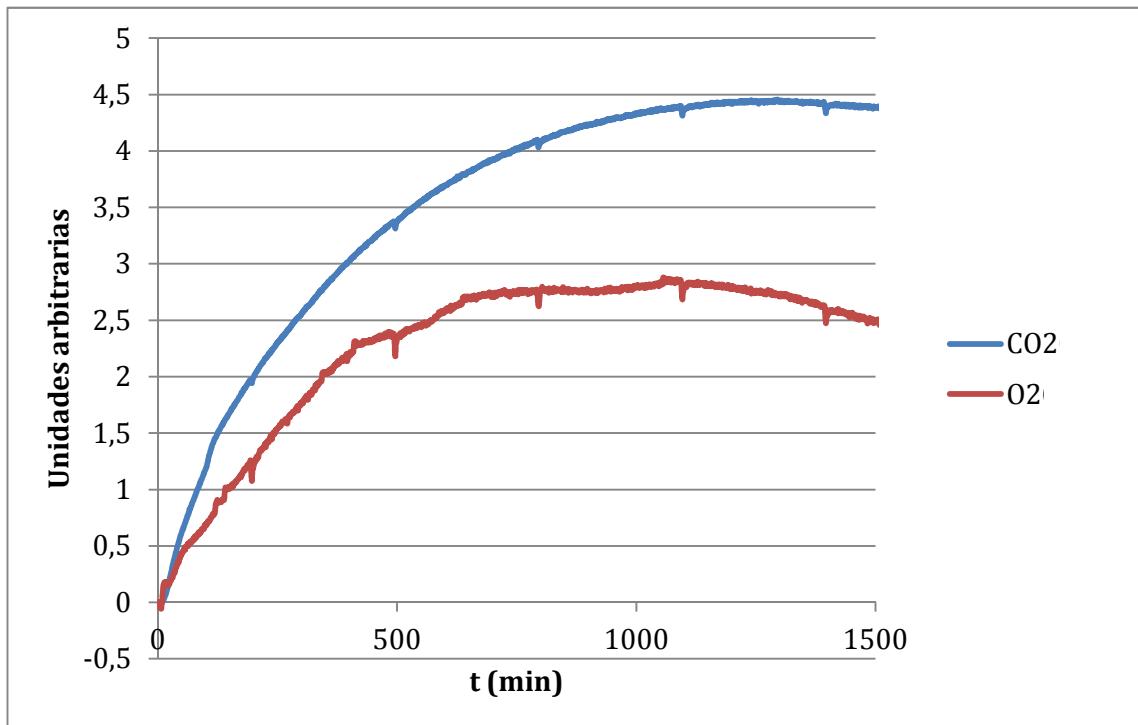


Figura 39: Gráfico de la formación de O₂ y CO₂ medido por MS online durante el proceso de catálisis de oxidación del agua por parte del complejo C2.

En el anterior gráfico se ve, igual que en el caso de C1, que la formación de los dos gases durante el proceso es baja, y también que la cantidad de CO₂ formado es en todo momento superior a la de oxígeno liberado. Por lo tanto, el complejo C2, análogamente a lo ocurrido con C1, presenta también baja actividad catalítica en la oxidación del agua, y además se vuelve a producir su descomposición lenta en las condiciones ensayadas.

Puesto que los complejos C1 y C2 presentaban una actividad baja como catalizadores de oxidación de agua, se propuso estudiar su capacidad catalítica en procesos de epoxidación.

4.6 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS C1 Y C2 EN PROCESOS DE EPOXIDACIÓN

La reacción catalítica que se ensayó fue la epoxidación del cis-β-metilestireno en fase homogénea (Figura 40).

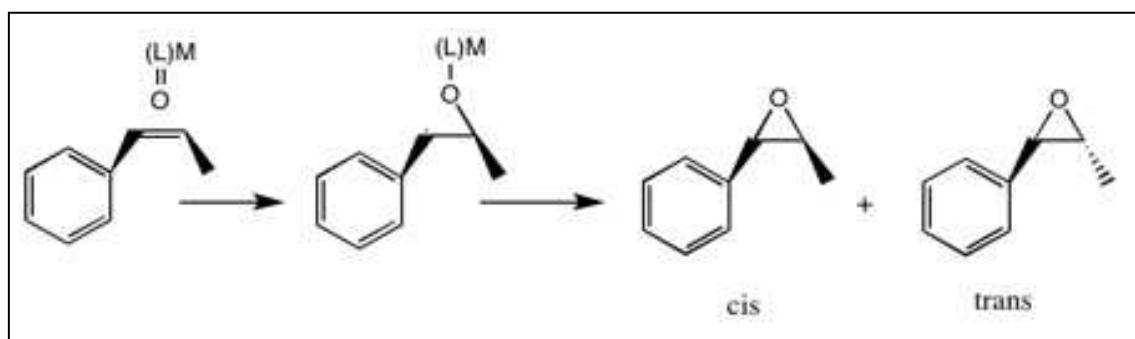


Figura 40: Esquema de la reacción de epoxidación del cis-β-metilestireno en fase homogénea.

Para realizar estas catálisis se siguió el método explicado en el apartado 3.5.2 de esta memoria. Mediante este método se realiza un seguimiento de los procesos catalíticos a lo largo del tiempo. Esto permite conocer las concentraciones de cada componente de la reacción en cada momento, por lo que relacionando los moles de substrato convertidos y los moles de catalizador añadidos al inicio es posible conocer los TN en cada momento.

El gráfico obtenido para el complejo C1 en esta reacción es el que se muestra en la Figura 41.

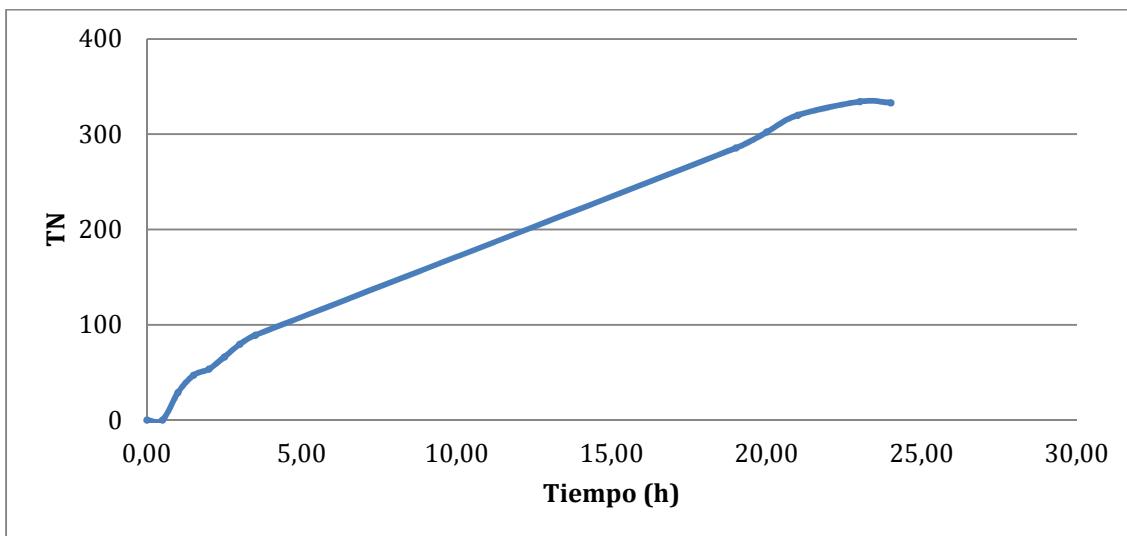


Figura 41: Gráfico del incremento de TN efectuado por C1 a lo largo del tiempo en la reacción de epoxidación del cis- β -metilestireno

En este gráfico se puede observar un incremento constante de los TN con el tiempo de reacción, hasta llegar a un máximo de 383 vueltas pasadas unas 23 horas aproximadamente desde el inicio de la catálisis.

Por otra parte, el gráfico obtenido para el complejo C2 en la misma reacción es el que se muestra en la Figura 42.

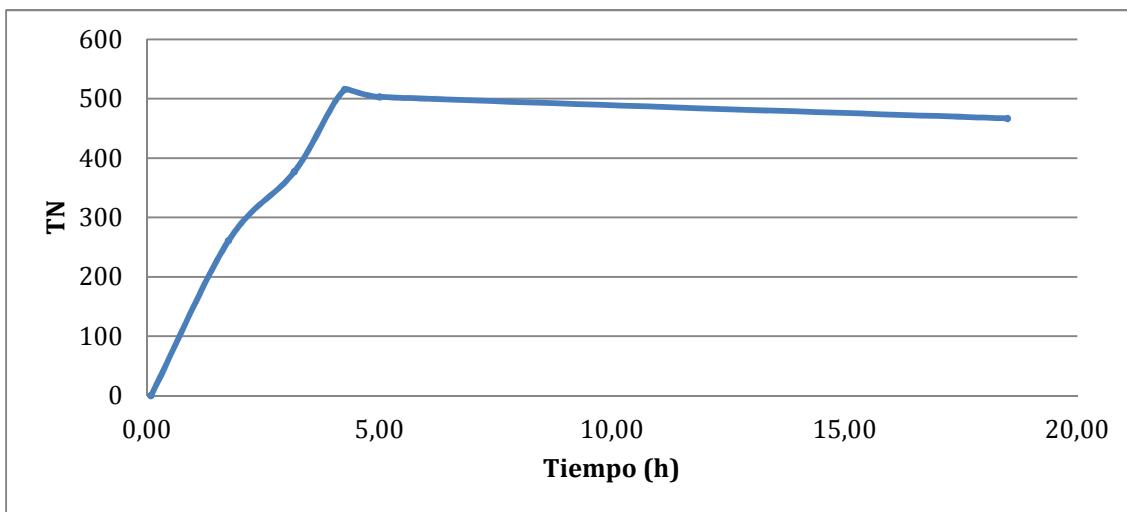


Figura 42: Gráfico del incremento de TN efectuado por C2 a lo largo del tiempo en la reacción de epoxidación del cis- β -metilestireno

En este gráfico se puede observar un incremento constante de los TN con el tiempo de reacción, hasta llegar a un máximo de 517 vueltas al cabo de unas 4 horas aproximadamente.

Además, a partir de todos los datos extraídos mediante el método explicado anteriormente, es posible obtener los datos que se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Datos sobre la actividad catalítica de los complejos C1 y C2 en la epoxidación de cis- β -metilestireno

CATALIZADO R	% EPÓXIDO FINAL CIS	% EPÓXIDO FINAL TRANS	% BENZALDEHIDO FINAL	RENDIMIENTO	TIEMPO FINALIZACIÓN	NÚMERO MÁXIMO DE CICLOS CATALÍTICOS ⁴⁸
C1	73%	1,50%	3%	77,5%	23 h	383
C2	61%	8%	5%	74,0%	4 h	517

Si comparamos los datos obtenidos para ambos complejos podemos observar que el complejo C2 logra un mayor número máximo de ciclos catalíticos en menos tiempo. C1 logra 383 ciclos y C2 logra 517, y si nos fijamos en los 1000 ciclos teóricos máximos que se deberían obtener (teniendo en cuenta la cantidad de oxidante añadido, 2000 equivalentes), el catalizador C1 es eficiente en la producción de epóxido *cis* en un 40% aproximadamente y el catalizador C2 en un 50%.

También podemos ver que el complejo C1 es ligeramente más selectivo hacia la formación del epóxido *cis* en lugar del *trans* comparado con el complejo C2.

Por último cabe indicar que los dos catalizadores tienen un rendimiento de aproximadamente el 75%, es decir un 75% del substrato se ha convertido satisfactoriamente.

⁴⁸ Respecto al epóxido final *cis*

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo experimental se ha llevado a cabo la síntesis del precursor (Py4Im)AgBr. Esta síntesis ha resultado laboriosa, ya que consta de diferentes pasos para los cuales se han habido de probar varias rutas diferentes, hasta encontrar las más adecuadas. Así pues, a pesar de estar descritos en la bibliografía, se han tenido que modificar y optimizar algunos procesos que ya estaban descritos.

Una vez sintetizado el precursor anterior, se ha utilizado para formar dos nuevos complejos mononucleares de rutenio, $[Ru(Py4Im)Cl]Cl$ y $[Ru(Py4Im)H_2O](BF_4)_2$. La síntesis del primer complejo no estaba descrita en la bibliografía, por lo que fue necesario probar una gran cantidad de disolventes y reactivos de rutenio diferentes, hasta poder determinar cuál es el proceso idóneo para su síntesis, la cual se ha realizado con un rendimiento relativamente elevado (81%). El proceso de síntesis del segundo complejo tampoco estaba descrito en la bibliografía, y inspirándose en el proceso de otro complejo parecido, se ha conseguido realizar y optimizar su síntesis, también con un rendimiento elevado (85%). Estos dos complejos se han podido caracterizar adecuadamente mediante distintas técnicas (RMN, espectrometría de masas, voltamperometría cíclica, voltametría de pulso diferencial, análisis por difracción de rayos X de la estructura cristalina, etc.).

Los dos complejos sintetizados se han utilizado en ensayos como catalizadores para el proceso de oxidación del agua, obteniéndose resultados que no han sido demasiado satisfactorios en ambos casos. En los medios de reacción se apreciaba muy poca actividad, y además dicha actividad correspondía a la formación de CO_2 gas debido a procesos de descomposición del catalizador en las condiciones de reacción utilizadas.

Una vez comprobada su actividad catalítica en la oxidación de agua, se ha procedido a analizar su actividad en la catálisis de epoxidación del substrato cis-β-metilestireno en medio homogéneo. En este caso los dos complejos han mostrado actividad significativa, obteniéndose rendimientos alrededor del 75% de conversión en ambos casos, y un número de ciclos catalíticos sobre los 400 en el caso de C1 y sobre los 500 en el caso de C2.