



Universitat de Girona

SÍNTESI, ESTRUCTURA I REACTIVITAT DE NOMS COMPLEXOS DE CU, AG I NI CONTENINT LLIGANDS TRIAZAMACROCÍCS. APLICACIONS EN L'ACTIVACIÓ D'ENLLAÇOS C-H

Raül XIFRA GARCIA

ISBN: 84-689-2570-5

Dipòsit legal: Gi.498-2005

<http://hdl.handle.net/10803/8033>

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

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

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



Universitat de Girona

Departament de Química

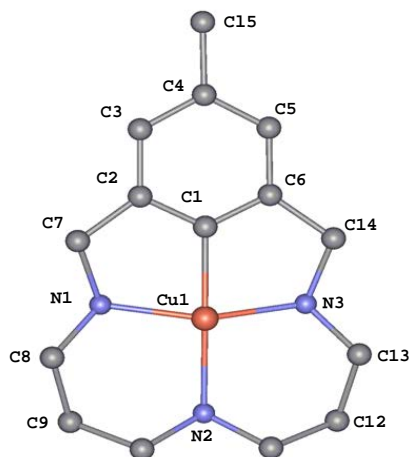
Àrea de Química Inorgànica

TESI DOCTORAL

Síntesi, estructura i reactivitat de
nous complexos de Cu, Ag i Ni contenint
ligands triazamacrocíclics.

Aplicacions en l'activació d'enllaços

C-H



Memòria presentada per

RAÛL XIFRA i GARCIA

per optar al grau de

Doctor en Ciències Químiques

Girona, Octubre 2004



Universitat de Girona

Departament de Química

El sotasignat Antoni Llobet i Dalmases, Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat de Girona,

CERTIFICA que la memòria que porta per títol " **Síntesi, estructura i reactivitat de nous complexos de Cu, Ag i Ni contenint lligands triazamacrocíclics. Aplicacions en l'activació d'enllaços C-H** " aplega el treball realitzat sota la meva direcció per Raül Xifra i Garcia, llicenciat en Ciències Químiques, i constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral per aspirar al grau de Doctor en Ciències, especialitat Química.

I perquè així consti signo el present certificat a Girona, el dia 22 d'octubre de l'any 2004.

Prof. Dr. Antoni Llobet i Dalmases

Campus Montilivi

E-17071

Tel. 972 41 87 00

Fax 972 41 81 50

AGRAÏMENTS

Recordo que tot va començar un dia de Setembre del 2000, atemorit i il·lusionat, vaig accedir a la segona planta de la facultat de Ciències per parlar amb el meu ex professor de Ciències dels Materials. Ningú em va dir, que aquell fet, canviaria per complet la meva vida. Haver acceptat l'oportunitat que el meu director de tesi em va donar en aquell moment, és possiblement una de les millors decisions que he pres mai, perquè em va donar l'oportunitat de conèixer molta gent maca i sobretot, de treballar dins el món científic. Per això, voldria agrair primer de tot, a tota aquella gent que ha mostrat comprensió, gratitud, amabilitat envers la meva persona, perquè haig d'admetre, que serà difícil trobar un lloc en el qual se'm valori tal i com sóc. Amb les meves manies, les meves rabietes i amb les meves virtuts. La meva estada a la Universitat de Girona de ben segur marcarà una pauta en el meu devenir, i és que no puc recordar res més que *bon rotllo*. El document que he redactat, ha sorgit fruit d'una feina col·lectiva, de la qual jo en sóc el protagonista i la resta actors secundaris, però que en alguns casos podrien tenir un paper principal.

I és que actors principals podríem catalogar-los a tots aquells que han seguit d'una manera acurada la meva recerca. L'*Antoni Llobet*, el director de la meva tesi, al qual vull agrair l'oportunitat que em va donar aquell dia de Setembre, les conseqüències de la qual, ja han quedat reflectides amb anterioritat. Per altra banda, agrair de la millor manera possible, al meu iniciador en la química del Cu(III), en *Xavi Ribas*, al qual desitjo sort, altre cop, amb el Cu(III). Agrair la especial dedicació d'en *Miquel Costas*, del qual he après moltes coses. També a la *Montse Rodríguez* per ajudar-me a solucionar les meves carències en el món de la informàtica i ésser una gran amiga.

En l'àmbit científic-tècnic agrair al Dr. *Teodor Parella* i a la Dra. *Lluïsa Matas* pels estudis de RMN, al Dr. *Jordi Benet Bucholz* i el Dr. *Bruno Donnadieu* per les difraccions de raigs X. També agrair el Dr. *Miquel Solà* i a l'*Albert Poater* per la seva dedicació en l'estudi del comportament teòric dels macrocicles.

A tots els membres (*Marisa, Maria Àngeles, Cristina, Ester, Xavi, Isabel, Quim, Arnau i Anna*) i ex membres del grup de Catàlisi i Bioinorgànica (*Carne, Sílvia i Josep*), també protagonistes, vull agrair la seva dedicació, comprensió, responsabilitat i diversió, conjunt de qualitats amb les quals han aconseguit que em sentís com a casa. Segur que us trobaré a faltar. De la mateixa manera agrair a tots aquells membres i ex membres del Departament de Química de la UdG, amb especial als membres de l'Institut de Químic Computacional, amb els quals m'uneix una amistat.

En la meva estada a Stanford, vull agrair la dedicació que en *Dan Stack* va tenir amb mi, per tal de discutir els meus resultats i introduir-me en el món mecanístic, el qual és sempre complicat. Fer extensiu l'agraïment als companys de laboratori, amb especial als dos europeus en *Liviù* i en

Xo, els quals van aconseguir que la meua estància fos inoblidable. També agrair a la *Asociación Iberia de Stanford* i els membres del *casal català de San Francisco*. A tu també, Golden Gate!, per ésser una de les coses més boniques i impactants que he vist mai i ajudar-me a mantenir la boca oberta durant uns instants.

Agrair a tots els meus amics, per ésser simplement amics. Per ajudar-me a fugir del cercle que engloba tot el relacionat amb la química, perquè poder desconnectar, no és fàcil sense tenir uns bons companys. Agrair a la *colla de Caldes*, als *companys de voleibol* i de *futbol sala*, així com a la colla del poble on passo part de l'estiu. També m'agradaria incloure en aquest grup de gent, els meus ex companys de carrera, amb molts dels quals encara m'uneix una gran amistat i als quals desitjo tota la sort possible.

Finalment, agrair a la meua família perquè compartim la mateixa sang i perquè sempre han estat al meu costat en els moments bons i no tant bons. Ells saben que per mi, sempre seran la meua família. Elena, ja saps que per mi formes part de la família, i que m'has ajudat sempre que ho he necessitat. Tu més que ningú, saps que arribar a ésser doctor, ha estat un feina molt costosa. Gràcies per voler compartir el present i el futur al meu costat!

A tots vosaltres, us dono les gràcies.

Una sèrie de cites realitzades per uns coneguts científics...

¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida mas fácil, nos aporta tan poca felicidad? La repuesta es está, simplemente: porque aún no hemos aprendido a usarla con tino.

Einstein, Albert

* * * * *

En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.

Smolin, Lee

* * * * *

Qué terrible es lo que los científicos guardan en sus portafolios.

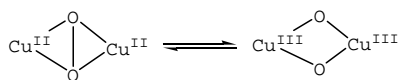
Krushov, Nikita

* * * * *

En dedicació especial,
a la meva família
i a l'Elena

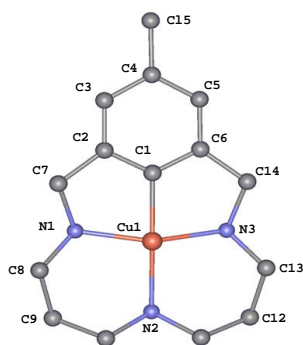
SINOPSI GRÀFICA

Capítol I. Introducció i objectius generals.



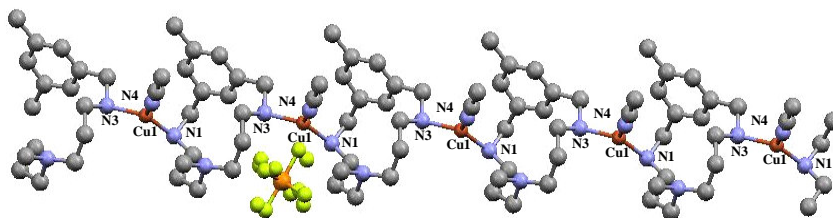
Visió global de l'activació d'enllaços C-H i C-C, així com aquells sistemes capaços d'estabilitzar complexos de Cu (III). Aquest estat d'oxidació ha estat àmpliament postulat com a intermedi de reacció en l'activació d'oxigen.

Capítol II. Síntesi i estructura d'una nova família de complexos organometàl·lics de Cu(III) estables contenint lligand triazamacrocíclics monoaniònics.



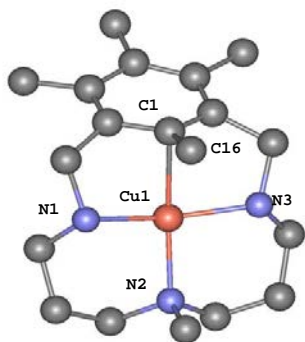
En aquest apartat es presenta la síntesi i caracterització d'una nova família de complexos macrocíclics de fórmula general $[Cu^{III}(L^i)]^{2+}$, generats a través de l'activació de l'enllaç C-H del corresponent complex $[Cu^{II}(HL^i)]^{2+}$. Aquests lligands han estat escollits per tal d'entendre la influència estèrica i electrònica sobre l'estabilització d'aquests complexos de Cu(III) mitjançant tècniques electroquímiques o espectroscòpiques.

Capítol III. Nous complexos de Cu(I) i Ag(I) amb lligands triazamacrocíclics: polímers de coordinació i intercanvi H/D.



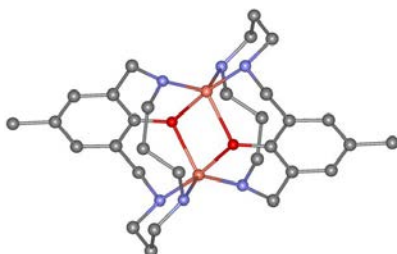
Una nova família de complexos de Cu(I) i de Ag(I) amb els lligands triazamacrocíclics es sintetitzada i caracteritzada per tècniques espectroscòpiques i estructurals, demostrant la diferència estructural entre dits complexos en estat sòlid i en dissolució. Per altra banda, s'ha estudiat una sèrie d'aplicacions relacionades amb la seva reactivitat, com són, la implicació en la síntesi de lligands deuterats mitjançant l'intercanvi H/D en condicions suaus i la formació de complexos bisfenoxo a partir de la reactivitat entre els complexos de Cu(I) i oxigen molecular.

Capítol IV. Estudi mecanístic de la reacció de desproporció. Comparació de l'activació de C-H vs C-C.



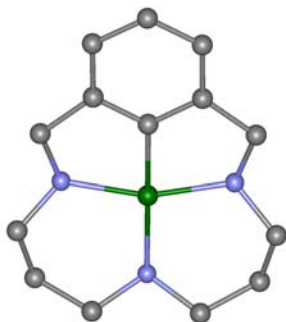
En aquest capítol es proposa el mecanisme que té lloc en l'activació de l'enllaç C-H per un complex de Cu^{I} . El seguiment de la reacció per UV-vis a temperatures baixes, ens permet determinar espectroscòpicament la formació d'un intermedi de Cu^{II} . Finalment, la reactivitat entre una sal de Cu^{II} i un lligand triazamacrocíclic, que conté un grup metil en el carboni orientat cap al centre del macrocicle, dóna lloc a la formació d'un intermedi agòstic, on s'observa l'activació de l'enllaç C-C. Aquesta estructura representa el primer exemple d'un intermedi de Cu^{II} , on es demostra estructuralment l'activació de l'enllaç C-C.

Capítol V. Reactivitat dels complexos Aril-Cu(III) i activació d'oxigen molecular per complexos de Cu(I).



En aquest capítol es descriu la reactivitat dels nous complexos organometàl·lics de $\text{Cu}(\text{III})$, els quals en medi pròtic, en condicions àcides o bé neutres són espècies totalment estables, però en condicions bàsiques o redutores aquestes espècies reaccionen donant lloc a la formació de noves espècies de $\text{Cu}(\text{II})$ totalment simètriques de tipus bisfenoxo. La seva determinació estructural per difracció de raigs X, ens ha permès observar l'entorn químic del Cu, la geometria del complex bisfenoxo i l'hidroxilació de l'anell aromàtic.

Capítol VI. Estudi teòric i experimental de l'activació d'enllaços C-H en els sistemes triazamacrocíclics per sals de Ni(II).



En aquest capítol es descriu la síntesi i caracterització d'uns nous complexos organometàl·lics de $\text{Ni}(\text{II})$, i es relaciona amb els càlculs teòrics realitzats sobre els nostres sistemes macrocíclics.

Capítol VII. Conclusions.

Exposició de les conclusions globals del treball presentat a continuació.

ÍNDIX GENERAL

CAPÍTOL I. Introducció a la química bioinorgànica del coure. Activació d'enllaços C-H.

I.1. Introducció a la química bioinorgànica.....	5
I.2. Característiques químiques del coure.....	5
I.3. El Cu: paper biològic.....	7
I.4. Metal·loproteïnes de Cu.....	9
I.5. Estudis biomimètics.....	13
I.5.1. Interacció de l'O ₂ amb complexos models de Cu.	14
I.5.1.1. Complexos Cu/O ₂ 1:1.....	15
I.5.1.2. Complexos Cu/O ₂ 2:1.	17
I.5.1.3. Complexos Cu/O ₂ 3:1.....	19
I.6. Estabilitat de l'estat d'oxidació +3 del coure.....	20
I.6.1. Sistemes L-Cu(III).....	21
I.6.1.1. Sistemes complexos Cu(III)-pèptids.....	21
I.6.1.2. Sistemes Cu(III)-porfirines.....	23
I.6.1.3. Sistemes Cu(III)- <i>N-Confused</i> porfirines.....	23
I.6.2. Implicació d'espècies de Cu(III) en diferents processos a nivell químic o bioquímic.....	25
I.6.2.1. Intermedis en les reaccions d'hidroxilació aromàtica.....	25
I.6.2.2. Catalitzadors en reaccions d'oxidació d'enllaços C-H i O-H.....	27
I.7. Activació d'enllaços C-H.....	29
I.7.1. Activació enllaços C-H en sistemes <i>N-confused</i> porfirina.....	32
I.7.2. Complexos agòstic Aril C-H i C-C.....	35
I.8. Objectius generals.....	42

CAPÍTOL II. Síntesi i estructura d'una nova família de complexos organometàl·lics de Cu(III) estables contenint lligands triazamacrocíclics monoaniònics.

II.1. Sumari.....	47
II.2. Introducció.....	47
II.3. Secció experimental.....	49
II.3.1. Materials.....	49

II.3.2. Instrumentació i mesures.....	49
II.3.3. Preparacions.....	51
II.3.3.1. Lligands.....	51
II.3.3.2. Complexos.....	53
II.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	54
II.3.5. Detalls computacionals.....	56
II.4. Resultats i Discussions.....	59
II.4.1. Síntesi i determinació estructural.....	59
II.4.2. Propietats espectroscòpiques.....	69
II.4.3. Propietats redox.....	81
II.5. Material Suplementari.....	84

CAPÍTOL III. Nous complexos de Cu(I) i Ag(I) amb lligands triazamacrocíclics: polímers de coordinació i intercanvi H/D.

III.1. Sumari.....	109
III.2. Introducció.....	109
III.3. Secció experimental.....	111
III.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents.....	111
III.3.2. Instrumentació.....	112
III.3.3. Preparacions.....	113
III.3.3.1. Síntesi precursors de Cu(I).....	113
III.3.3.2. Síntesi complexos de Cu(I).....	114
III.3.3.3. Síntesi lligands deuterats.....	115
III.3.3.4. Complexos de Ag(I).....	116
III.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	117
III.3.5. Detalls computacionals.....	118
III.4. Resultats i discussió.....	119
III.4.1. Complexos de Cu(I) amb lligands triazamacrocíclics .	119
III.4.1.1. Síntesi dels complexos de Cu(I).....	119
III.4.1.2. Caracterització dels complexos de Cu(I).....	120
III.4.1.2.1. Propietats espectroscòpiques en dissolució.....	120
III.4.1.2.2. Propietats estructurals en estat sòlid.....	123
III.4.1.3. Reactivitat dels complexos de Cu(I).....	125

III.4.1.3.1. Activació d'oxigen molecular.....	125
III.4.1.3.2. Intercanvi H/D per la síntesi del lligands deuterats.....	126
III.4.2. Complexos de Ag(I).....	130
III.4.2.1. Introducció i síntesi.....	130
III.4.2.2. Propietats espectroscòpiques en dissolució.....	131
III.4.2.3. Propietats estructurals en estat sòlid.....	133
III.4.3. Breu estudi comparatiu entre l'estructura polimèrica de la Ag(I) i del Cu(I).....	136
III.5. Material Suplementari.....	137

CAPÍTOL IV. Estudi mecanístic de la reacció de desproporció. Comparació de l'activació C-H vs C-C.

IV.1. Sumari.....	153
IV.2. Introducció.....	154
IV.3. Secció experimental.....	156
IV.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents.....	156
IV.3.2. Instrumentació i mesures.....	157
IV.3.3. Preparacions.....	158
IV.3.3.1. Síntesi lligand MeL ⁷	158
IV.3.3.2. Complexos.....	161
IV.3.3.3. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	162
IV.3.4. Detalls computacionals.....	164
IV.4. Resultats i discussió.....	165
IV.4.1. Estudi cinètic a temperatura ambient.....	165
IV.4.2. Estudi cinètic a baixes temperatures.....	169
IV.4.2.1. Consideracions inicials.....	169
IV.4.2.2. Descripció de l'etapa de formació de l'intermedi de Cu(II).....	170
IV.4.2.3. Caracterització dels intermedis de Cu(II).....	172
IV.4.2.3.1. Espectroscòpia UV-vis.....	172
IV.4.2.3.2. Espectroscòpia RSE (Ressonància de spin electrònic).....	173
IV.4.2.3.3. Caracterització estructural: intent de cristal·lització.....	177

IV.4.2.3.4. Càlculs teòrics.....	177
IV.4.2.4. Descripció de la segona etapa: Formació del complex de Cu(III).....	179
IV.4.2.5. Discussió mecanística.....	184
IV.4.3. Activació C-C vs C-H en sistemes triazamacrocíclics.	189
IV.4.3.1. Introducció.....	189
IV.4.3.2. Síntesi i caracterització del lligand triazamacrocíclic MeL ⁷	190
IV.4.3.3. Reactivitat entre MeL ⁷ i una sal de Cu(II).	191
IV.4.3.3.1. Reactivitat.....	191
IV.4.3.3.2. Caracterització de l'intermedi agòstic C-C, 21 ..	195
IV.4.3.3.2.1. Caracterització espectroscòpica.....	195
IV.4.3.3.2.2. Caracterització estructural.....	196
IV.4.3.3.3. Caracterització dels productes finals de reacció.	199
IV.4.3.3.4. Comparació estructural entre l'intermedi de Cu(II) i el lligand protonat MeL ⁷	200
IV.5. Material Suplementari.....	202

CAPÍTOL V. Reactivitat dels complexos Aril-Cu(III) i activació d'oxigen molecular per complexos de Cu(I).

V.1. Sumari.....	217
V.2. Introducció.....	217
V.3. Secció experimental.....	219
V.3.1. Material i reactius.....	219
V.3.2. Instrumentació i mesures.....	220
V.3.3. Preparacions.....	220
V.3.3.1. Complexos.....	220
V.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	223
V.4. Resultats i discussió.....	225
V.4.1. Reactivitat d'un nou complex de Cu(III) en CH ₃ CN.	225
V.4.1.1. Síntesi complexos bisfenoxo: [(Cu ^{III} ₂ (μ-OL ⁱ) ₂] ²⁺	225
V.4.1.3. Caracterització complexos bisfenoxo.....	227
V.4.1.3.1. Caracterització espectroscòpica: espectroscòpia UV-vis.....	227
V.4.1.3.2. Caracterització estructural.....	228

V.5. Material Suplementari.....	233
CAPÍTOL VI. Estudi teòric i experimental de l'activació d'enllaços C-H en els sistemes triazamacrocíclics amb Ni(II).	
VI.1. Sumari.....	243
VI.2. Introducció.....	244
VI.3. Secció experimental.....	246
VI.3.1. Material i reactius.....	246
VI.3.2. Instrumentació.....	246
VI.3.3. Preparacions.....	247
VI.3.3.1. Complexos.....	247
VI.3.5. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	249
VI.3.5. Detalls computacionals.....	250
VI.4. Resultats i discussió.....	253
VI.4.1. Estudi teòric de l'activació d'enllaços en sistemes aromàtics per diferents metalls de transició.....	253
VI.4.2. Estudi experimental de l'activació C-H aromàtica per una sal de Ni(II).....	255
VI.4.2.1. Reactivitat dels lligands triazamacrocíclics amb NiX ₂	255
VI.4.2.2. Caracterització dels complexos de Ni(II).....	257
VI.4.2.2.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄).	257
VI.4.2.2.2. Caracterització estructural dels complexos [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) i [Ni ^{II} (L ²)](NO ₃).	258
VI.4.2.3. Caracterització dels complexos organometàl·lics de Ni(III).....	261
VI.4.2.3.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni ^{III} (L ²)](NO ₃) ₂	261
VI.4.2.4. Cinètica de formació dels complexos organometàl·lics de Ni(II): [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) i [Ni ^{II} (L ²)](NO ₃).	262
VI.4.2.5. Reactivitat del complex [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) amb ions clorurs: Complex [Ni ^{III} (L ⁶)(Cl)](ClO ₄).....	264
VI.4.2.5.1. Síntesi.....	264

VI.4.2.5.2. Caracterització espectroscòpica..... 264
VI.5. Material Suplementari..... 266

CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.

CONCLUSIONS..... 273

ABREVIATURES

ADF	<i>Amsterdam Density Functional</i>
AE	Anàlisi elemental
br.	<i>broad</i> (ample)
CV	Voltamperometria cíclica
CIS	desplaçament induït per la coordinació
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
δ	desplaçament químic
d	doblet
dd	doble doblet
DFT	teoria de densitats funcionals
DNA	Àcid desoxiribonucleic
ϵ	absortivitat molar
$E_{1/2}$	potencial d'ona mitja
$E_{p,a}$	potencial pic anòdic
$E_{p,c}$	potencial pic catòdic
EPR (RSE)	Ressonància electrònica paramagnètica (Ressonància de spin electrònic)
ESI-MS	<i>ElectroSpray Ionization Mass spectrometry</i>
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscòpia d'infraroig- Transformada de Fourier
g	gram
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	hertz
$I_{p,a}$	Intensitat pic anòdic
$I_{p,c}$	Intensitat pic catòdic
J	Constant d'acoblament
KIE	Efecte cinètic d'isòtop
λ	longitud d'ona
LMCT	Transferència de càrrega lligand-metall
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Multiplet
M	molar
MeCN	Acetonitril

ABREVIATURES

MeIS	desplaçament induït per la metilació
MeOH	Metanol
mg	mil·ligram
MHz	megahertz
ml	mil·lilitre
MLCT	Transferència de càrrega metall-lligand
mM	mil·limolar
MM (PM)	massa molecular (pes molecular)
MMCT	Transferència de càrrega metall-metall
MMO	Metanomonooxigenasa
mmol	mil·limol
MT-Cu	Metal·loproteïnes transportadores de Cu
NADH	<i>Nicotinamide adenine dinucleotide</i>
NCP	<i>N-Confused Porphyrin</i>
NMR (RMN)	Ressonància magnètica nuclear
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Spectroscopy</i>
OTf	Triflat
phen	1,10-fenantrolina
ppm	part per milió
q	quadroplet
quint	quintuplet
R.T.	Temperatura ambient
RDS	Etapa determinant de la reacció, <i>Rate Determining Step</i>
s	<i>strong</i> (fort)
sh	<i>shoulder</i> (espatlla)
SSCE	<i>Saturated NaCl Calomelans Electrode</i>
t	triplet
TBAH	Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
THF	Tetrahidrofurà
TMS	Tetrametilsilà
TsCl	Clorur de tossil
UV-Vis	Ultraviolat-visible
w	<i>weight</i> (feble)
XRD	Difracció de Raigs-X

MATERIAL MAGNÈTIC COMPLEMENTARI

· Els arxius de les dades cristal·logràfiques es presenten com a document magnètic en el CD que s'adjunta amb aquesta memòria.

Les difraccions de Raig-X, de les quals s'adjunta el cif, han estat realitzades pels següents compostos:

(Nomenclatura del complex, numeració del complex, nom de l'arxiu en format cif.);

[Cu^{III}(L¹)](ClO₄)₂, **1(ClO₄)₂**, 1(ClO4)2.cif;

[Cu^{III}(L²)](OTf)₂, **2(OTf)₂**, 2(OTf)2.cif;

[Cu^{III}(L³)](OTf)₂, **3(OTf)₂**, 3(OTf)2.cif;

[Cu^{III}(L⁵)](ClO₄)₂, **5(ClO₄)₂**, 5(ClO4)2.cif;

[Cu^{III}(L⁶)](OTf)₂, **6(OTf)₂**, 6(OTf)2.cif;

[Cu^{III}(L²)(Cl)](OTf), **7(OTf)**, 7(OTf).cif;

[[Cu^I(HL⁶)](PF₆)_n], **[15(PF₆)_n]**, (15(PF6))n.cif;

[[Ag^I(HL³)](ClO₄)_n], **[16(ClO₄)_n]**, (16(ClO4))n.cif;

intermedi agòstic C-C , **21(OTf)₂**, 21(OTf)2.cif;

l·ligand MeL⁷ protonat, Lligand-MeL7+.cif;

[Cu^{II}₂(OL²)₂](OTf)₂, **23(OTf)₂**, 23(OTf)2.cif;

[Cu^{II}₂(OL³)₂](OTf)₂, **24(OTf)₂**, 24(OTf)2.cif;

[Cu^{II}₂(OL⁴)₂](OTf)₂, **25(OTf)₂**, 25(OTf)2.cif;

[Cu^{II}₂(OL⁵)₂](ClO₄)₂, **26(ClO₄)₂**, 26(ClO4)2.cif;

[Cu^{II}₂(OL⁶)₂](OTf)₂, **27(OTf)₂**, 27(OTf)2.cif;

[Cu^{II}(OL³)₂](OTf)₂, **28(OTf)₂**, 28(OTf)2.cif;

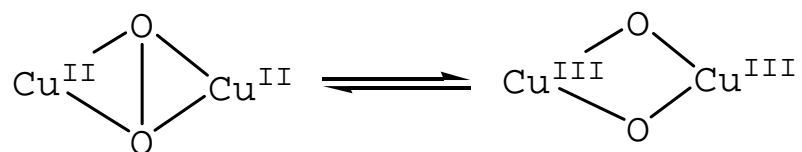
[Ni^{II}(L⁶)](ClO₄), **29(ClO₄)**, 29(ClO4).cif;

[Ni^{II}(L²)](NO₃), **30(NO₃)**, 30(NO3).cif.

· com a document adjunt digitalitzat, també podem trobar el pdf de la memòria corresponent a la tesi doctoral.

· finalment podem trobar adjunt un pdf de les publicacions resultants de la meua investigació predoctoral, totes elles relacionades amb la química macrocíclica del Cu.

CAPÍTOL I



Introducció i objectius generals

I. Introducció a la química bioinorgànica del coure.	
Activació d'enllaços C-H.....	5
I.1. Introducció a la química bioinorgànica.	5
I.2. Característiques químiques del coure.	5
I.3. El Cu: paper biològic.	7
I.4. Metal·loproteïnes de Cu.	9
I.5. Estudis biomimètics	13
I.5.1. Interacció de l'O ₂ amb complexos models de Cu.	14
I.5.1.1. Complexos Cu/O ₂ 1:1.....	15
I.5.1.2. Complexos Cu/O ₂ 2:1.....	17
I.5.1.3. Complexos Cu/O ₂ 3:1.....	19
I.6. Estabilitat de l'estat d'oxidació +3 del coure.	20
I.6.1. Sistemes L-Cu(III).....	21
I.6.1.1. Sistemes complexos Cu(III)-pèptids.	21
I.6.1.2. Sistemes Cu(III)-porfirines.	23
I.6.1.3. Sistemes Cu(III)- <i>N-Confused</i> porfirines.	23
I.6.2. Implicació d'espècies de Cu(III) en diferents processos a nivell químic o bioquímic.....	25
I.6.2.1. Intermedis en les reaccions d'hidroxilació aromàtica.	25
I.6.2.2. Catalitzadors en reaccions d'oxidació d'enllaços C-H i O-H.	27
I.7. Activació d'enllaços C-H.	29
I.7.1. Activació enllaços C-H en sistemes <i>N-confused</i> porfirina.....	32
I.7.2. Complexos agòstic Aril C-H i C-C.....	35
I.8. Objectius generals	42

I. Introducció a la química bioinorgànica del coure. Activació d'enllaços C-H.

I.1. Introducció a la química bioinorgànica.

Moltes proteïnes contenen ions de metalls de transició en el seu centre actiu. Tot i que només representen un 1% en pes, juguen un paper fonamental en els organismes ja que precisament el centre actiu és el responsable de la funció biològica dels enzims.

La reactivitat d'aquest centre depèn de diferents factors: la naturalesa del metall i del lligand, la geometria de coordinació del metall, la disposició relativa dels centres metàl·lics en sistemes polimetàl·lics i la conformació tridimensional de la cadena polipeptídica. Aquests factors determinen la capacitat del ió per coordinar-se amb el substrat, per estabilitzar diferents estats d'oxidació i també la formació de cavitats tridimensionals que poden controlar l'accessibilitat del substrat al centre metàl·lic.

La química bioinorgànica pretén caracteritzar estructuralment els centres actius, estudiar-ne la reactivitat i sintetitzar models químics de baix pes molecular capaços de reproduir les característiques espectroscòpiques i catalítiques dels enzims naturals (estudis biomimètics). Generalment, els models sintètics són complexos senzills de metalls de transició que intenten reproduir estructural i/o funcionalment els centres actius dels sistemes biològics.

En aquest treball, es pretén sintetitzar models per estudiar la química de determinades proteïnes que contenen coure en el seu centre actiu.

I.2. Característiques químiques del coure.

El coure és un metall de la primera sèrie de transició que pertany al grup 11 de la taula periòdica amb una configuració electrònica de Cu: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

Els estats d'oxidació més habituals del coure són el +1 i el +2 tot i que es coneixen algunes espècies de coure +3 i es postula la seva existència en intermedis per explicar determinats mecanismes de reacció.

La geometria dels complexos de coure depèn, en gran mesura, de l'estat d'oxidació del metall:¹

Cu(I): el coure en estat d'oxidació +1 presenta una configuració electrònica d^{10} . Això explica que l'energia d'estabilització del camp cristal·lí sigui nul·la independentment de l'estructura del complex. Per tant, la geometria ve determinada principalment per efectes estèrics. Per aquestes mateixes raons, els seus complexos presenten, generalment, nombres de coordinació baixos (4 o inferior) i existeix una gran varietat d'entorns de coordinació:

- nombre de coordinació 2: geometria lineal.
- nombre de coordinació 3: geometria en forma de T o Y.
- nombre de coordinació 4: geometria tetraèdrica o de piràmide trigonal. La coordinació tetraèdrica és la més habitual pels complexos de Cu(I).
- nombre de coordinació 5: és poc habitual i es generen complexos amb almenys una distància d'enllaç metall - lligand més llarga que la resta.

Els complexos de Cu(I) solen ser incolores (degut a la manca de transicions d-d) i diamagnètics. Un dels aspectes més rellevants de la química de Cu(I) és la seva afinitat per coordinar O_2 molecular, és a dir, pot activar un gas relativament inert tot transformant-lo en una forma reactiva que pot dur a terme una gran varietat de reaccions.

Cu(II): el coure en estat d'oxidació +2 presenta una configuració electrònica d^9 , de manera que en un camp octaèdric experimenta una distorsió de Jahn-Teller per tal d'estabilitzar

¹ L.M. Mirica, X. Ottenwaelder, T.D.P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1045.

el complex generat. Aquesta distorsió implica una elongació o compressió de les posicions axials. Un cas extrem d'aquesta distorsió és l'elongació fins que es perden els lligands axials. Per aquest motiu els compostos de Cu(II) majoritàriament presenten geometries plano-quadrades o de piràmide de base quadrada amb els lligands axials feblement associats amb distàncies metall - lligand compreses entre 2.3 i 2.6 Å. Tot i que és menys habitual, també es coneixen alguns compostos amb geometria de bipiràmide trigonal. A més a més, sovint s'observa l'acoblament de complexos de Cu(II) a través de lligands aniònics tipus oxo o hidroxu de manera que es pot donar una interacció de tipus ferromagnètica o antiferromagnètica entre els centres metàl·lics.

Els complexos de Cu(II) presenten, generalment, color blau o verd.

Cu(III): el coure en estat d'oxidació +3 presenta una configuració electrònica d^8 . Sovint, els seus complexos tenen una geometria plano-quadrada tot i que es tracta de compostos, generalment molt oxidants, difícils d'estabilitzar i caracteritzar.

I.3. El Cu: paper biològic.

El Cu és un metall de transició de vital importància en els éssers vius, tot i trobar-se només en quantitats traça. La seva única i peculiar reactivitat fan del Cu un metall bioessencial. Les proteïnes que contenen Cu en el centre actiu tenen una activitat molt diversa, que va des del transport d'O₂ realitzat per l'hemocianina en mol·luscs i artròpodes,² fins a l'oxidació de substrats com en la tirosinasa^{3,4} o la dopamina β -monooxigenasa,³ passant per la reducció de nitrit en la nitrit reductasa,⁵ entre d'altres.

² K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727.

³ L.C. Stewart, J.P. Klinman, *Ann. Rev. Biochem.* **1988**, *57*, 551.

⁴ D.E. Wilcox, A.G. Porras, Y.T. Hwang, K. Lerch, M.E. Winkler, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4015.

⁵ B.A. Averill, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2951-2964.

El Cu pertany al grup 11 de la taula periòdica i es troba en els organismes en estat d'oxidació +1 o +2, tot i que s'ha postulat en molts mecanismes de reacció l'estat d'oxidació +3.⁶ La seva química de coordinació està regida per l'estabilitat i reactivitat intermèdia de la configuració d^{10} pel Cu^{I} , i per la major estabilitat del Cu^{II} envers el Cu^{I} en medi aquós degut a una major energia d'hidratació.

L'espècie Cu^{II} (configuració electrònica d^9) s'estabilitza per efecte Jahn-Teller, distorsionant l'octàedre amb una elongació axial per acabar amb coordinacions de tipus bipiràmide de base quadrada, piràmide de base quadrada o coordinació pla-quadrada, depenent del lligand. Distorsions en aquests mínims energètics, que afavoreixen l'estabilització de l'estat d'oxidació +2 pel Cu, seran necessaris per possibilitar canvis ràpids d'estat d'oxidació $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ donant lloc així a la transferència electrònica. Això s'aconsegueix per disseny biològic de proteïnes amb un entorn de coordinació pel Cu en el centre actiu suficientment distorsionat.

La química de coordinació per l'espècie Cu^{I} , amb una configuració de capa plena d^{10} i sense efectes del camp lligand, és flexible fins al punt de tenir un nombre de coordinació que va de 2 a 5, essent el més habitual 4. El Cu^{I} afavoreix un nombre de coordinació 3 amb geometria pla trigonal, tot i que es considera que aquesta és una coordinació insaturada, i si és possible s'observen interaccions axials febles per disminuir aquesta insaturació.

Les dues espècies de Cu prefereixen lligands amb nitrogen com a centres donadors per l'estabilització del complex, i amines insaturades com derivats piridínics o imines⁷ estableixen notablement l'estat d'oxidació +1 pel Cu. El Cu^{I} s'estabilitza si es coordina amb lligands tous com fosfines⁸ o tiolats.⁹

Un dels aspectes més destacats de la química del Cu^{I} és la seva afinitat per la coordinació de l'oxigen molecular O_2 . Els dos centres activadors d'oxigen més importants coneguts, a part del

⁶ J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2561.

⁷ R. Menif, A.E. Martell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1522.

⁸ G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C.W. Lange, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2041.

Cu^I, són: el centre de Fe^{II} d'alt spin amb 4 electrons 3d desaparellats i el sistema 1,5-dihidroflavin.¹⁰ Tot i que el Cu^I té una configuració de capa tancada d¹⁰, l'afinitat per la molècula triplet ³O₂ es fonamenta en una participació del orbitals buits 4s i 4p i la possible formació d'orbitals híbrids 3d/4s i 3d/4p¹¹, a part de l'activació addicional resultat de les interaccions metall-lligand i metall-metall.¹²

I.4. Metal·loproteïnes de Cu.

La versatilitat del Cu queda palesa en la variabilitat d'àtoms del metall per cada centre actiu de les biomolècules i també en la diversitat de funcions biològiques que catalitza. El Cu pot estar present en forma mononuclear, dinuclear, trinuclear, compartint centre actiu amb altres metalls com Fe o Zn, i formant clusters.^{13,14}

Les classificacions estàndard de centres actius de Cu van servir per correlacionar la funció biològica dels centres en qüestió amb les seves característiques físico-químiques, com espectres d'absorció UV-Vis, RSE i magnetisme. Aquestes classificacions assignaven els centres actius de Cu com a tipus 1, tipus 2 i tipus 3.¹⁵ Actualment però, i gràcies a la disponibilitat de més dades estructurals per centres actius de moltes biomolècules, s'han establert tres categories més en la taula classificatòria: centre actiu de Cu tipus (2+3) trímer, tipus Cu_A i tipus MT-Cu.

⁹ P.J. Blower, J.R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 121.

¹⁰ V. Massey, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 22459.

¹¹ J.A. Guckert, M.D. Lowery, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2817.

¹² K.M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120.

¹³ a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 43-60, b) E.I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.K. Lee, A.E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570-4590.

¹⁴ N. Kitajama, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 737-757.

¹⁵ S.J. Lippard, J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1994**.

Taula I- 1. Classificació dels diferents centres actius de Cu en biomolècules.¹³

	Tipus 1	Tipus 2	Tipus 3	Tipus (2+3) trímer	Cu _A	MT-Cu
Estat agregació	Mononuclear	Mononuclear	Dinuclear	trinuclear	dinuclear	Mononuclear o clusters
Funció biològica	Transferència electrònica	Catàlisi i reactivitat redox	Activació O ₂ per transport i oxigenació	Activació O ₂ per funció oxidasa	Transferència electrònica	Regulació, emmagatzematge i formes de transport
Exemples	Proteïnes blaves del Cu (ex: plastocianina)	Amina oxidasa, galactosa oxidasa, superòxid dismutasa, citocrom c oxidasa (Cu _B)	Hemocianina i tirosinasa	Ascorbat oxidasa, laccasa	N ₂ O reductasa, citocrom c oxidasa	CUP2, metalotionein (MT), transport Cu ATPasa
Tipus coordinació del Cu	3, pla trigonal +1 axial	4 o 5, pla quadrat o piràmide base quadrada	Cu ^I : 3, pla trigonal	Cu ^I : 3, trigonal Cu ^{II} : 4	4	3, pla trigonal

Si aprofundim en les característiques estructurals i espectroscòpiques de cada una de les classificacions, veiem que les metal·loproteïnes del Tipus 1 presenten un entorn de coordinació pel Cu amb un S⁻ d'una residu de cisteïna, dos N histidínics més una quarta posició de coordinació axial ocupat per un S d'un residu de metionina.

La senyal RSE per la forma oxidada dóna un petit desdoblament hiperfí (A_{II}) i un factor *g* (g_{II}) baix, així com una intensa absorció al visible deguda a una transferència de càrrega del lligand al metall (LMCT: Cys⁻ → Cu²⁺).

Pel Tipus 2, el metall es coordina a tres N histidínics, amb una quarta posició de coordinació lliure que pot ser ocupada per lligands com radicals orgànics o per altres centres metàl·lics adjacents. La forma oxidada presenta un RSE característic de Cu^{II} i només es donen transicions prohibides del camp lligand, sense absorcions intenses.

En els enzims classificats dins el Tipus 3 s'observa la coordinació de 3 N histidínics a cada Cu amb el peroxo pont amb geometria side-on per la forma oxidada.¹⁶ No s'observa senyal RSE pel fort acoblament antiferromagnètic entre els dos Cu a través del peroxo pont, i presenta absorcions intenses degudes a LMCT ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$).

Pel Tipus (2+3) trímer, els tres Cu estan coordinats a N histidínics i quan interacciona amb el dioxigen, aquest es coordina en forma d'hidroperòxid en un d'ells.¹⁷ L'espectre RSE és l'usual per Cu^{II} i es donen intenses absorcions degudes a una LMCT ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$).

Els centres actius Tipus Cu_A presenten una coordinació als dos Cu amb 2 S^- de residus de cisteïna, dos N histidínics i un S de metionina o un O de pèptid. L'equivalència dels dos Cu genera un desdoblament hiperfí molt petit en l'espectre RSE. S'observa absorció prop de la regió infraroig deguda a una transferència de càrrega de metall a metall (MMCT).

Les proteïnes amb centre actius Tipus MT-Cu presenten una coordinació a 3 N de cisteïna per cada àtom de Cu. Aquestes proteïnes realitzen el transport de Cu i no presenten forma oxidada.

¹⁶ K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Bioinorganic Chemistry of Copper*; K.D. Karlin, Z. Tyeklar, Eds. Chapman & Hall; New York, **1993**, p 143

¹⁷ A. Messerschmidt, H. Luecke, R. Huber, *J. Mol. Biol.* **1993**, 230, 997.

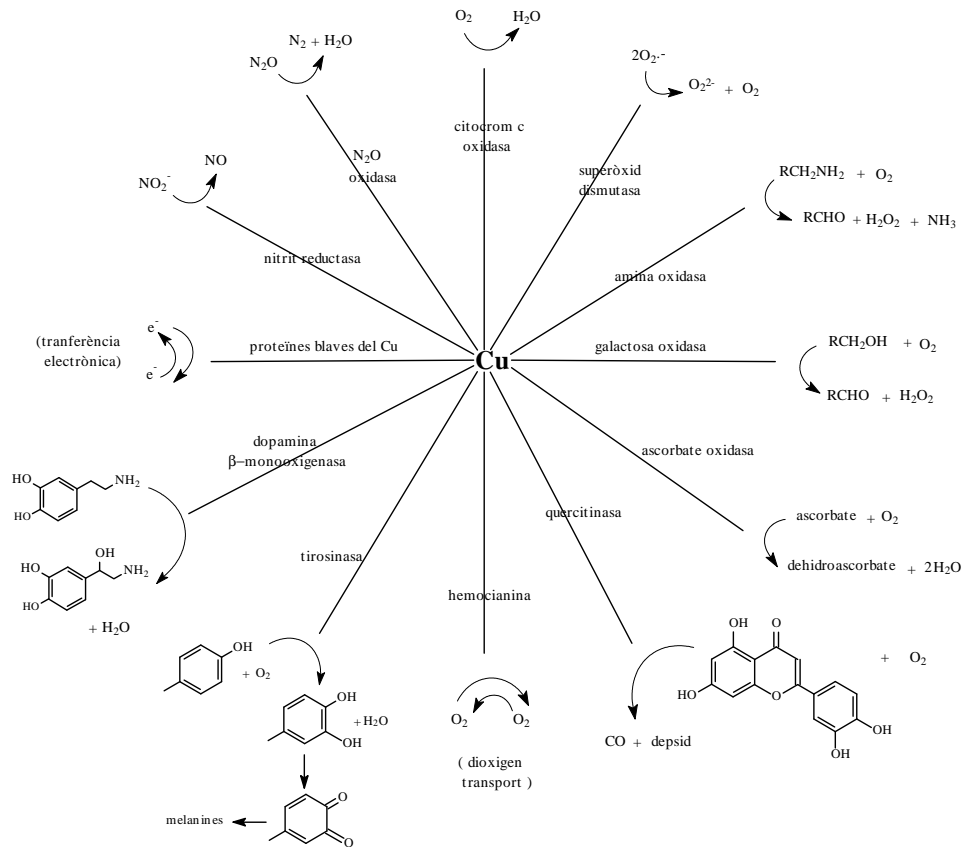


Figura I- 1. Reaccions catalitzades per proteïnes que contenen Cu en el centre actiu.¹³

A la figura anterior es presenta diferents funcions de metal·loproteïnes de Cu com el transport d'O₂, oxigenacions amb la incorporació d'un o dos àtoms d'O sobre una molècula de substrat, oxidacions de substrats o el metabolisme del superòxid.

Taula I- 2 Proteïnes del Cu involucrades en el metabolisme de l'oxigen.¹⁴

Funció	Proteïna
▪ Transport d'oxigen: $Hc + O_2 \leftrightarrow \text{oxiHc}$	Hemocianina
▪ Monooxigenació: $X + O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow XO + H_2O$	Tirosinasa Dopamina- β -monooxigenasa Fenilalanina monooxigenasa Peptidilglicina- α -monooxigenasa metano monooxigenasa amonia monooxigenasa
▪ Dioxigenació: $X + O_2 \rightarrow XO_2$	Quercitinasas 2,3-dihidroxibenzoate 2,3-dioxigenasa indole dioxigenasa
▪ Oxidació: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow H_2O$ $2XH_2 + O_2 \rightarrow 2X + 2H_2O$ $XH_2 + O_2 \rightarrow X + H_2O_2$	Citocrom c oxidasa Galactosa oxidasa amina oxidasa ascorbate oxidasa laccasa
▪ Dismutació superòxid: $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$	Cu-Zn superòxid dismutasa

I.5. Estudis biomimètics

Els científics han fet grans esforços per entendre els mecanismes de reacció que regulen l'activació de l'O₂ molecular per part de les metal·loproteïnes i la seva reactivitat. Per aconseguir-ho es duen a terme els anomenats estudis biomimètics que es basen en sintetitzar models senzills de centres actius que permetin entendre el funcionament de les proteïnes a nivell biològic.

La síntesi de complexos mono i dinuclears amb lligands senzills ha permès caracteritzar una gran varietat de modes de coordinació per les formes activades de l'O₂ derivades de la interacció amb el coure. La identificació d'aquests intermedis

de tipus $\text{Cu}:\text{O}_2$ ha estat crucial per postular possibles mecanismes de les reaccions dutes a terme pels enzims naturals.

1.5.1. Interacció de $1'\text{O}_2$ amb complexos models de Cu.

Un dels aspectes més rellevants de la química dels complexos de Cu(I) és la seva interacció amb la molècula d' O_2 que implica la reducció de $1'\text{O}_2$ i una oxidació del centre metàl·lic que passa a estat d'oxidació +2 o fins i tot +3. S'han sintetitzat diferents complexos de Cu(I) i s'ha estudiat la seva reactivitat amb $1'\text{O}_2$. Aquesta estudis han permès determinar diferents modes de coordinació de sistemes tipus $\text{Cu}_n\text{-O}_2$ que es poden assimilar als intermedis de reacció de les proteïnes que activen O_2 (estudis biomimètics). Les espècies més importants derivades de la interacció entre complexos model de Cu(I) i O_2 que s'han pogut determinar, es presenten a la **Figura I- 2** classificades en funció de la relació Cu/ O_2 i anomenades segons la nomenclatura de Stack i col·laboradors:¹

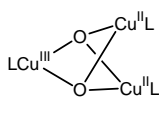
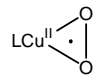
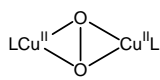
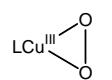
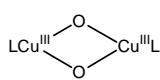
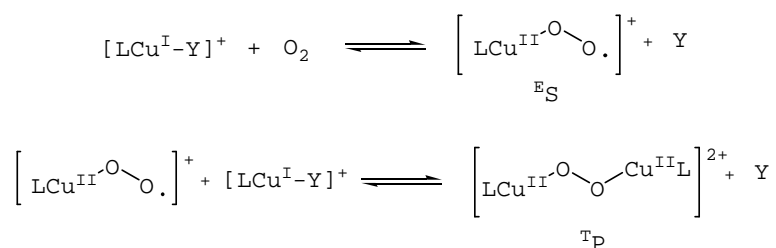
relació Cu: O_2			
	1:1	2:1	3:1
Cu(II)	$\text{LCu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{O}\cdot$ Superoxo η^1 end-on (^S S)	$\text{LCu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$ trans- μ -1,2-peroxo (^T P)	 bis(μ_3 -oxo) (T)
	 Superoxo η^2 side-on (^S S)	 μ - η^2 : η^2 -peroxo (^S P)	
Cu(III)	 Peroxo η^2 side-on (^M P)	 bis(μ -oxo) (O)	

Figura I- 2. Intermedis derivats de la interacció de Cu(I) amb O_2 .

I.5.1.1. Complexos Cu/O₂ 1:1

Els complexos mononuclears Cu/O₂ 1:1 són intermedis que corresponen, majoritàriament, a espècies de tipus superòxid. Tot i que aquests compostos no s'han detectat en els sistemes biològics, es proposen com a intermedis en els cicles enzimàtics d'enzims mononuclears de coure, per exemple, DβH i PHM. La majoria de resultats experimentals demostren que les oxigenacions dels complexos de Cu(I) tenen lloc a través de la formació d'espècies de tipus Cu(II)-superoxo. De fet, l'existència d'aquest tipus d'intermedis ha estat confirmada en diferents casos a través d'anàlisis estructurals i espectroscòpiques. En solució, les espècies de tipus superoxo tenen tendència a reaccionar amb un segon equivalent del complex mononuclear de Cu(I) segons les reaccions d'equilibri següents:^{18,19}



Y: lligand làbil tipus CH₃CN

Figura I- 3. Mecanisme de formació de peròxids a partir de superòxids.

Malgrat la tendència de les espècies de tipus superoxo per formar compostos amb nuclearitats majors, un increment en els impediments estèrics dels lligands permet atenuar el segon equilibri de manera que es poden arribar a aïllar i caracteritzar complexos de tipus superoxo. De fet, s'ha pogut

¹⁸ K.D. Karlin, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 139.

¹⁹ K.D. Karlin, W.B. Tolman, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *117*, 215.

arribar a resoldre l'estructura cristal·lina de dos d'aquest complexos de tipus superoxo.^{20,21}

El fet que en els sistemes biològics no s'hagin documentat espècies de tipus superoxo és consistent amb la seva elevada reactivitat. Els estudis biomimètics efectuats fan pensar que les espècies de tipus superoxo en els sistemes biològics presenten un mode de coordinació side-on (^SS) i no end-on (^ES).¹ De fet, l'obtenció d'espècies ^SS o ^ES depèn de la denticitat del lligand: ^ES es genera a partir de lligands tetradentats i ^SS amb lligands bi i tridentats. En els sistemes biològics, precisament, el coure se sol coordinar fortament a tres lligands i per això es pensa en la coordinació ^SS.

Un altre intermedi Cu/O₂ 1:1 correspon a Cu(III)-peroxo (^MP). De fet, aquests intermedis van ser estudiats a partir d'aïllar uns adductes diamagnètics 1:1 Cu/O₂ que van ser descrits per Tolman et.al.²² En realitat, no s'han pogut caracteritzar del tot i es considera que aquestes espècies són híbrids entre Cu(II)-superòxid (^SS) i Cu(III)-peròxid (^MP) ja que els resultats experimentals no són concloents i no donen una idea clara del tipus d'intermedi de què es tracta.

Així doncs, per aconseguir una bona caracterització d'espècies Cu/O₂ 1:1 de tipus peroxo s'ha de trobar un equilibri entre dos aspectes diferents:

- crear un centre de Cu(I) reactiu amb l'O₂
- prevenir la dimerització en solució

Per aquests motius, per aïllar espècies Cu/O₂ 1:1 s'han emprat, bàsicament, lligands amb importants requeriments estèrics i càrregues negatives.

²⁰ K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-Oka, N. Kitajama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079.

²¹ N.W. Aboelella, E.A. Lewis, A.M. Reynolds, W.W. Brennessel, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660.

²² C.J. Cramer, W.B. Tolman, K.H. Theopold, A.L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 3635.

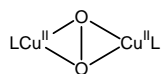
I.5.1.2. Complexos Cu/O₂ 2:1.

La reducció d'O₂ a peròxid (2e⁻) és termodinàmicament més favorable que a superòxid (1e⁻), la qual cosa queda palesa pel fet que els adductes Cu₂O₂ són els més abundants. Per aconseguir sintetitzar-los, inicialment, es treballava amb lligands binucleants per reproduir l'activitat de les proteïnes binuclears de coure. No obstant, com s'ha explicat anteriorment, els complexos de coure mononuclears també interaccionen entre sí per donar espècies binuclears al reaccionar amb O₂ i els complexos de tipus superoxo LCu^{II}-O₂⁻ tenen tendència a donar compostos peroxo tipus LCu^{II}-(O₂²⁻)-Cu^{II}L.

Els complexos de tipus peroxo són intermedis clau en el mecanisme d'interacció Cu-O₂ i per això han centrat molta atenció en el camp de l'activació de l'O₂. A més, es creu que els complexos peroxo són espècies actives en diferents reaccions catalítiques i per tant, la determinació completa de les seves propietats és important.

trans-μ-1,2-peroxo (^TP)

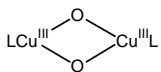
No s'ha determinat que aquests tipus de complexos $\text{LCu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$ siguin rellevants a nivell bioquímic però són relativament accessibles sintèticament a partir de la unió de dos complexos mononuclears de coure amb O₂. S'han desenvolupat alguns estudis per determinar la influència del lligand (àtom donor, efectes estèrics, geometria,...) en les característiques dels intermedis de tipus trans-μ-1,2-peroxo. Aquests estudis han permès comprovar que, bàsicament, la formació del complex ^TP depèn dels atributs del lligand. Tots els compostos ^TP ben caracteritzats s'han sintetitzat a partir de lligands tetradentats. També s'han aconseguit preparar directament intermedis de tipus trans-μ-1,2-peroxo a partir de lligands dinucleants.¹

$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ (^sP)

El mode de coordinació ^sP va ser descobert per Kitajama et.al.²³ amb la resolució de l'estructura d'un cristall per raigs X de $[(\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Cu})_2(\text{O}_2)]$ (Tp^{iPr_2} = tris(3,5-diisopropilpirazolil)hidroborat). La similitud entre les característiques espectroscòpiques d'aquest compost i de la forma oxidada de l'hemocianina va permetre determinar el mode de coordinació de l' O_2 a aquesta proteïna abans de resoldre l'estructura del centre natural.²⁴

Aquest fet va suposar un èxit molt important per la química bioinorgànica perquè a partir de la caracterització d'un compost de coordinació "senzill" es va poder reconèixer correctament el mode de coordinació de l' O_2 en un sistema natural. Bàsicament, es va confirmar:

- l'existència d'una clara correspondència entre característiques espectroscòpiques i estructurals
- que estructures obtingudes a partir de complexos model senzills sota condicions no biològiques proporcionen espècies plausibles per mecanismes proposats en sistemes biològics.

bis($\mu\text{-oxo}$) (O)

De moment, no s'ha determinat la importància dels intermedis de tipus bis($\mu\text{-oxo}$) a nivell bioquímic.

El primer cor de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-(}\mu\text{-O)}_2\text{-Cu}^{\text{III}}$ va ser ben descrit per Tolman et.al el 1996^{25,26} tot i que hi havia evidència de la seva existència des de 1993.^{27,28}

²³ N. Kitajama, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277-1291.

²⁴ K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727.

²⁵ J.A. Halfen, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S. Kaderli, V.G. Young, L. Que Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.

²⁶ V. Mahadevan, Z.G. Hou, A.P. Cole, D.E. Root, T.K. Lal, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11996.

²⁷ K.D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506.

²⁸ K. Uozomi, Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, *Chem. Lett.* **1993**, 963.

Bis(μ -oxo) i μ - $\eta^2:\eta^2$ -peroxo són isòmers que poden establir un ràpid equilibri. Aquest equilibri està influenciat per els efectes estèrics del lligand, el contraió, el solvent i les característiques electròniques del lligand.

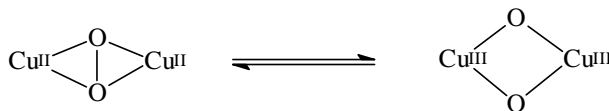
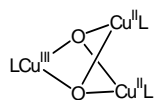


Figura I- 4. Equilibri entre la forma Bis(μ -oxo) i μ - $\eta^2:\eta^2$ -peroxo.

L'existència d'aquest equilibri va ser determinat per Tolman et.al.²⁹ amb lligands de tipus triazaciclononà (TACN).

I.5.1.3. Complexos Cu/O₂ 3:1



Les oxidases multinuclears de coure duen a terme l'oxidació de diferents substrats acoblada a la reducció completa d'O₂ a H₂O (4e⁻) en un centre trinuclear de coure. En aquests sistemes, la incongruent relació entre una reducció a 4e⁻ i un centre trinuclear de coure s'entén per la presència d'un altre centre que injecta el quart equivalent situat lluny del cor metàl·lic.

L'únic treball de complexos amb una relació Cu:O₂ 3:1 data del 1996,³⁰ en el qual es descriu l'existència d'un àtom de coure en estat d'oxidació +3. En aquest cas, es parteix de complexos de Cu(I) mononuclears que al interaccionar amb la molècula d'oxigen generen estructures trinuclears en què coexisteixen dos àtoms de Cu(II) amb un centre de Cu(III). En l'esquema següent es presenta el tipus de lligand i la reacció duta a terme per preparar aquest complex oxigenat de valència mixta.

²⁹ W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227-237

³⁰ A.P. Cole, D.E. Root, P. Mukherjee, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *Science* **1996**, 273, 1848-1850.

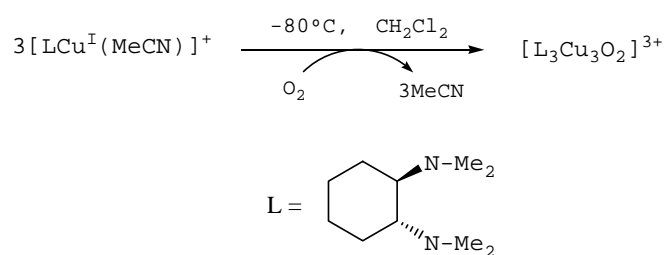


Figura I- 5. Mecanisme d'obtenció d'intermedis Cu:O₂ 3:1.

Es creu que el poc impediment estèric d'aquest lligand és el que permet la formació del cluster trinuclear amb l'O₂. No obstant, aquesta reacció depèn, en gran mesura, de la concentració de Cu(I) en el medi de reacció ja que s'ha comprovat que a concentracions inicials inferiors a 1 mM es generen espècies dinuclears. Aquest fet és atribuïble a que el lligand utilitzat en aquesta síntesi no és capaç d'exercir cap mena de control sobre la nuclearitat del complex de coure generat.

I.6. Estabilitat de l'estat d'oxidació +3 del coure.

Els complexos de Cu(III) descrits a la literatura són majoritàriament inestables tèrmicament. Mitjançant grups trifluoroalquilics (com per exemple, CF₃⁻) s'aconsegueix la seva estabilització ³¹ i per tant, la possibilitat de caracteritzar-los estructural i espectroscòpicament. Els primers que van descriure compostos de Cu(III) va ser Margerum i col·laboradors, establint sistemes estabilitzats per pèptids.

Dins aquest àmbit, la química més coneguda d'estabilització d'estats d'oxidació elevats és la de les porfirines i més recentment, complexos organometàl·lics de Cu(III) han estat sintetitzats mitjançant lligands *N-Confused* porfirina (NCP), lligands de tipus porfirínic.

³¹ a) M.A. Willert-Porada, D.J. Burton, N.C. Baenziger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1633-1634, b) D. Neumann, T. Roy, K.F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482-1483, c) R. Eujen, B. Hoge, D.J. Brauer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 7-20.

Temps enrere, l'aïllament i caracterització de complexos de Cu(III) semblava un fet bastant difícil i estrany, però avui en dia cada cop es coneixen un major nombre de complexos de Cu(III) estabilitzats mitjançant una gran varietat de lligands.³²

A continuació es comentaran aquells sistemes més coneguts capaços d'estabilitzar el Cu en un estat d'oxidació poc habitual, com és el +3.

I.6.1. Sistemes L-Cu(III).

I.6.1.1. Sistemes complexos Cu(III)-pèptids.

Una llarga col·lecció de sistemes peptídics han estat utilitzats per estabilitzar metalls amb un estat d'oxidació elevat, com és el cas del Cu(III), gràcies sobretot al poder electrodonador d'aquests sistemes.³³

Un gran interès ha crescut pels complexos de Cu(III) degut al paper d'aquest metall en l'activitat de molts enzims,³⁴ i a la possibilitat que els complexos peptídics de Cu(III) puguin actuar com a agents trencadors del DNA,³⁵ així com la detecció de pèptids a partir del potencial redox de la parella Cu(III)/Cu(II).³⁶ Dits complexos de Cu(III) també són postulats com a part del centre actiu de la galactosa oxidasa^{37,38} o d'altres enzims com la tirosinasa.³⁴

Una sèrie d'investigacions dutes a terme en els últims anys per Margerum D. W. i col·laboradors han permès la caracterització de complexos de Cu(III) amb tri o tetra pèptids,³⁹ els quals

³² M. Melnik, M. Kabesova, *J. Coord. Chem.* **2000**, *50*, 323-338.

³³ M.P. Youngblood, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3068.

³⁴ P.L. Holland, K.R. Rodgers, W.B. Tolman, *Angew. chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1139.

³⁵ C.J. Burrows, J.G. Muller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1145.

³⁶ J.S. Rybka; D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1453.

³⁷ a) G.A. Hamilton, R.D. Lobby, C.R. Hartzell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1973**, *55*, 333 b) R.D. Lobby, G.A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 626.

³⁸ N. Ito, S.E.V. Phillips, L. Stevens, Z.B. Ogel, M.S. Mc Pherson, K.D.S. Yadav, P.F. Knowles, *Nature*, **1991**, *350*, 87.

³⁹ a) McDonald, W.M. Scheper, D.H. Lee, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 229-237 b) M.R. McDonald, F.C. Fredericks, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3119-3124.

mitjançant un senzill mecanisme s'uneixen a les bases nitrogenades del DNA, provocant el seu trencament selectiu.³⁵

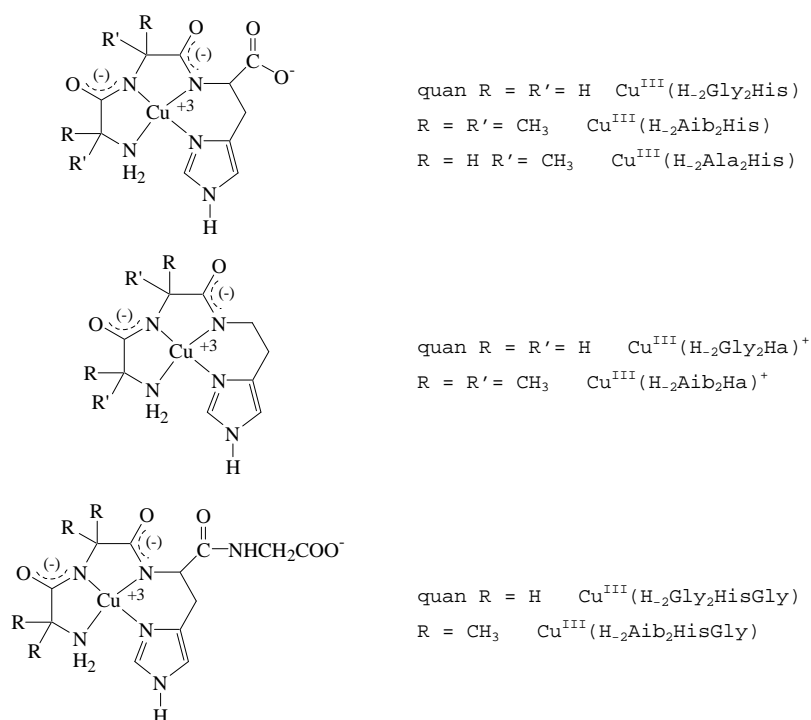


Figura I- 6. Els complexos de Cu(III) més destacats sintetitzats per Margerum i col·laboradors, on Aib és àcid α -aminoisobutíric, Ala és L-alanina, Gly és la glicina, His la L-histidina i Ha fa referència a la histamina.

Dins aquest context, cal destacar el complex peptídic [Cu^{III}(H₂Aib₃)], ja que aquest complex és usat com a referència per la determinació de complexos de Cu(III) mitjançant la tècnica d'espectroscòpia d'absorció de raigs X.

Aquest complex presenta una banda molt característica a 8981 \pm 0.5 eV, corresponent a una transició 1s \rightarrow 3d d'un Cu(III).⁴⁰

⁴⁰ J.L. Dubois, P. Mukherjee, A.M. Collier, J.M. Mayer, E.I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Snack, K.O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8578-8579.

I.6.1.2. Sistemes Cu(III)-porfirines.

Les porfirines són els sistemes més coneguts per tal d'estabilitzar els centres metàl·lics amb un estat d'oxidació elevat. A la literatura se'n descriuen molts casos, en els quals es descriu l'estabilització de metalls amb un elevat estat d'oxidació com és el cas del Fe (IV),⁴¹ Co (III),^{41a} Rh(III),^{41a} Cr (V),⁴² Mn(V)⁴³, Ni(III)⁴⁴ i fins i tot Cu (III).^{45,44} Un exemple del comentat anterior, pot observar-se en la següent figura,

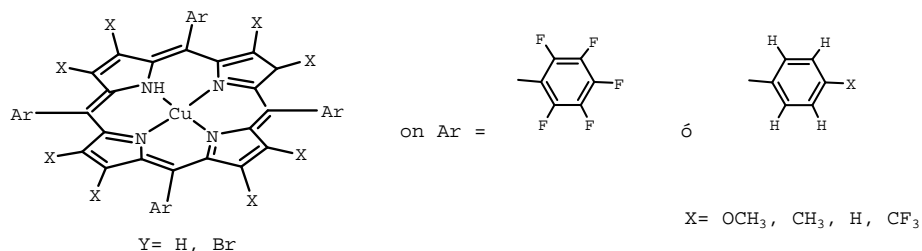


Figura I- 7. Diferents sistemes descrits per Gosh⁴⁵ on pot observar-se el Cu(III) coordinat a una porfirina diferentment substituïda.

I.6.1.3. Sistemes Cu(III)-*N-Confused* porfirines.

Recentment, compostos de Cu(III) han estat estabilitzats mitjançant sistemes *N-confused* porfirina (NCP), sistemes que contenen lligands de tipus porfirínic,⁴⁶ els quals a través de

⁴¹ a) E. Van Caemelbecke, S. Hill, M. Autrey, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg Chem.* **1996**, *35*, 184. b) S. Cai, F. A. Walter, S. Licocchia, *Inorg Chem* **2000**, *39*, 3466. c) L. Simkhovich, N. Galili, I. Saltsman, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorg Chem* **2000**, *39*, 2704.

⁴² A.E. Meier-Callahan, H.B. Gray, Z. Gross, *Inorg. Chem* **2000**, *39*, 3605

⁴³ L. Simkhovich, G. Golubkov, Z. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4045.

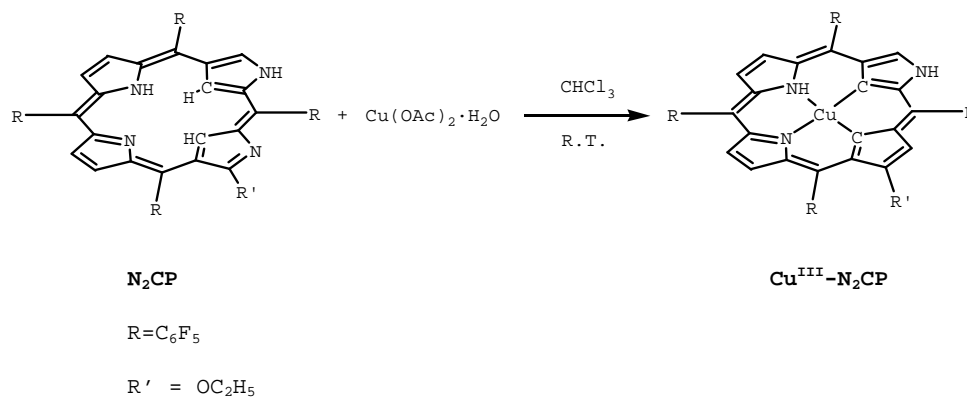
⁴⁴ S. Hill, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 357.

⁴⁵ I.H. Wasbotten, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8104-8116.

⁴⁶ a) J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 619-621. b) H. Furuta, N. Kubo, M. Hiromitsu, Y. Ishikawa, A. Osaka, H. Nanami, T. Ogawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5424-5425. c) M. Stepién, L. Látos-Grazynski, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5113.

dos grups C^- (carbanions) i un N^- permeten l'estabilització de l'estat d'oxidació +3 del coure.^{47,48}

Esquema I- 1. Síntesi dels complexos organometàl·lics de Cu(III) amb els lligands *N-confused* porfirina.



Una reactivitat similar es observada quan amb els mateixos lligands s'utilitza una sal de Ag^I obtenint un complex organometàl·lic de $Ag(III)$,^{47,49} o bé una sal de Ni^{II} obtenint un complex organometàl·lic de $Ni(II)$.^{50,51} Tot i això, Furuta i col·laboradors en aquests estudis no donen cap tipus de detall mecanístic, per tal de determinar com té lloc l'activació del enllaç C-H.

Chmielewski i col·laboradors,⁴⁸ van observar l'activació d'enllaços C-H de manera similar als lligands NCP i sals de Cu (II), però en el seu cas detecten la formació d'organometàl·lics de Cu(II), tot i que la primera estructura de RX obtinguda d'un compost organometàl·lic de Cu(II) va ésser publicada l'any 2001 per Furuta i col·laboradors.⁵¹

⁴⁷ H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 803-807.

⁴⁸ P.J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5475-5482.

⁴⁹ H. Furuta, T. Ogawa, Y. Uwatoko, K. Araki, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2676-2682.

⁵⁰ P.J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 779.

⁵¹ H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osaka, Y. Uwatoko, Y. Ishikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2323-2325.

I.6.2. Implicació d'espècies de Cu(III) en diferents processos a nivell químic o bioquímic.

I.6.2.1. Intermedis en les reaccions d'hidroxilació aromàtica.

L'activació d'enllaços C-H mitjançant metalls són de gran interès degut a la seva implicació en reactivitat de metal·loenzims i oxidacions industrials. Oxidacions conduïdes per metal·loenzims de coure com la tirosinasa,⁵² o la β -dopamina hidroxilasa,⁵³ les quals són les més estudiades, i de les quals molts models químics han estat sintetitzats.⁵⁴

En el cas particular de la tirosinasa, han estat caracteritzats intermedis de tipus peroxo, ($\mu:\eta^2:\eta^2$ -peroxo)dicoure(II), els quals es considera que són les espècies actives en les reaccions d'hidroxilació aromàtica. En aquest sentit, existeixen una llarga llista de models químics referents a la reactivitat de la tirosinasa, on es postula una hidroxilació intramolecular del lligand a través del atac d'un grup peròxid sobre el sistema π del anell aromàtic.⁵⁵ Tot i això, encara es plantegen moltes qüestions⁵⁶ sobre quin és el mecanisme d'aquestes reaccions d'hidroxilació, i més concretament quan es produeix el trencament del enllaç O-O. Des del descobriment del equilibri entre els intermedis ($\mu:\eta^2:\eta^2$ -peroxo)dicoure(II) i els (bis(μ -oxo))dicoure(III),⁵⁷ (veure **Figura I- 4**) aquests últims s'han postulat com a espècies actives capaces d'hidroxilar

⁵² D.E. Wilcox, A.G. Porras, Y.T. Hwang, K. Lerch, M.E. Winkler, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4015.

⁵³ J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2561.

⁵⁴ a) R.W. Cruse, S. Kaderli, K.D. Karlin, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6882. b) K.D. Karlin, M.S. Nasir, B.I. Cohen, R.W. Cruse, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1324. c) L. Casella, E. Monzani, M. Gullotti, D. Caravagnoni, G. Cerina, L. Santagostini, R. Ugo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7516. d) R. Menif, A.E. Martell, P.J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1991**, *29*, 4723. e) S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.M. Neuhold, T. Palanché, J.A. Halfen, V.G. Young, Jr., T.A. Kaden, L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6343-6356.

⁵⁵ E. Pidcock, H.V. Obias, C.X. Zhang, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7841-7847.

⁵⁶ V. Mahadevan, R.J.M.K. Gebbink, T. D. P. Snack, *Curr. Opin. Chem. Bio.* **2000**, 228-234.

intramolecularment grups fenil dels lligands (veure **Figura I-8**).

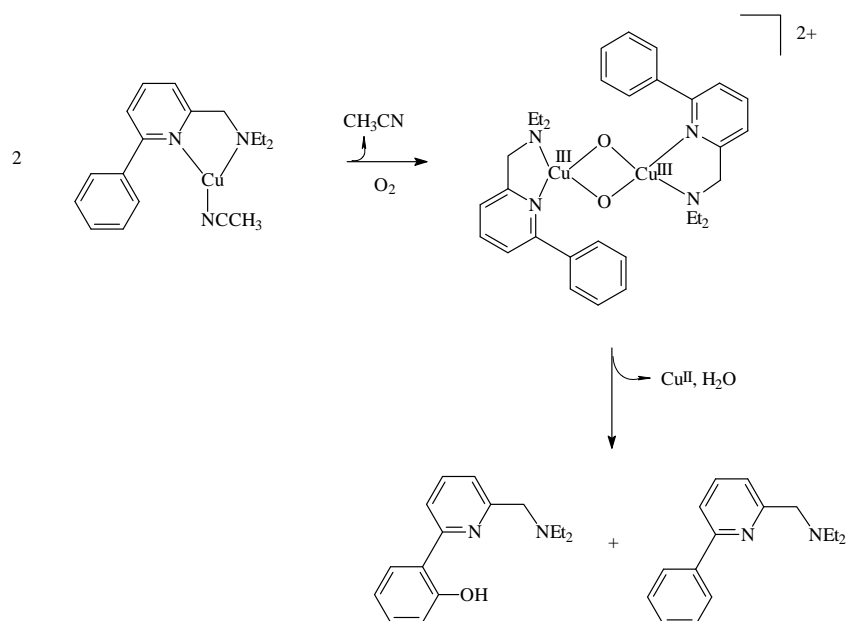


Figura I- 8. Sistema descrit per Tolman, on es produeix una hidroxilació aromàtica intramolecular a través d'un intermedi bis (μ -oxo).

Per altra banda, pel que fa a l'hidroxilació d'espècies alifàtiques només han estat observats intermedis de tipus bis(μ -oxo).

Tot i això, l'últim mecanisme d'hidroxilació aromàtica trobat a la literatura postula que primer es produeix el trencament de l'enllaç O-O de l'espècie peroxo per donar la forma bis(μ -oxo), la qual és la responsable de l'hidroxilació a través de l'atac electrofílic sobre l'anell aromàtic.

De totes maneres, tampoc es nega l'existència d'un ràpid equilibri entre les dues espècies de $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Cu}(\text{III})$, cosa que no ens permet determinar de forma inequívoca quina és l'espècie activa.^{56,34}

⁵⁷ J.A. Halfen, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S. Kaderli, V.G. Young, Jr., L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397-1400.

I.6.2.2. Catalitzadors en reaccions d'oxidació d'enllaços C-H i O-H.

A la literatura trobem una sèrie d'oxocomplexos metàl·lics capaços d'oxidar hidrocarburs mitjançant un mecanisme d'abstracció d'àtoms d'hidrogen, atribuït a la seva afinitat per un electró i un protó.

Mayer i col·laboradors,⁵⁸ ratifiquen el comentat anterior amb la síntesi de dos complexos de Cu(III) descrits anteriorment, $[\text{Cu}(\text{Pre})](\text{ClO}_4)$ ⁵⁹ i $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{Aib}_3)]$,⁶⁰ els quals catalitzen l'oxidació de l'antracè i el 2,4-di-tert-butilfenol amb rendiments del 60 i el 85% respectivament i representen els primers compostos de Cu(III) capaços d'oxidar intermolecularment hidrocarburs i fenols.

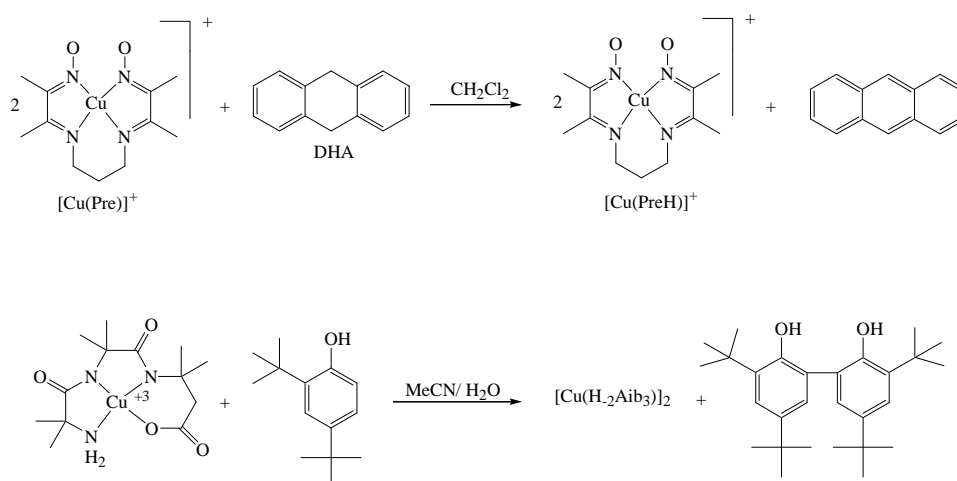


Figura I- 9. Oxidacions de l'antracè i del 2,4-di-tert-butilfenol mitjançant complexos de Cu(III). Pre = 3,9-dimetil-4,8-diazaundecà-2,10-dionadioximat; Aib₃ = àcid tri- α -aminoisobutíric.

Més coneguda és l'oxidació intramolecular d'hidrocarburs mitjançant compostos de Cu(III),⁶¹ i menys freqüent les

⁵⁸ M.A. Lockwood, T.J. Blubaugh, A.M. Collier, S. Lovell, J.M. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 225-227.

⁵⁹ Y. Sulfab, N.J. Al-Shatti, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, L23.

⁶⁰ D.W. Margerum, *Pure Appl Chem.* **1983**, *55*, 23-24.

⁶¹ a) S. Mahapatra, J.A. Halfen, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575-11586. b) K.V. Reddy, S.-J. Jin, P.K. Arora, D.S. Sfeir, S.C.F. Maloney, F.L. Urbach, L.M. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2332.

oxidacions intermoleculars d'enllaços C-H per sistemes complex + O₂.⁶² Un altra cas trobat a la literatura referent a la reactivitat de complexos de Cu(III) amb substrats externs és el descrit per Stack i col.laboradors,⁶³ on descriuen la capacitat catalitzadora d'un intermedi de tipus bis μ -oxo-dicoure(III) obtingut a baixa temperatura. Aquestes espècies, amb un estat d'oxidació elevat, solen actuar d'oxidants i normalment descomponen a temperatures superiors a -40°C, cosa que permet l'oxidació de substrats orgànics com el 2,4-di-tert-butilfenol, el 3,5-di-tert-butil catecol i el tiocresol, tal com pot observar-se a la següent figura.

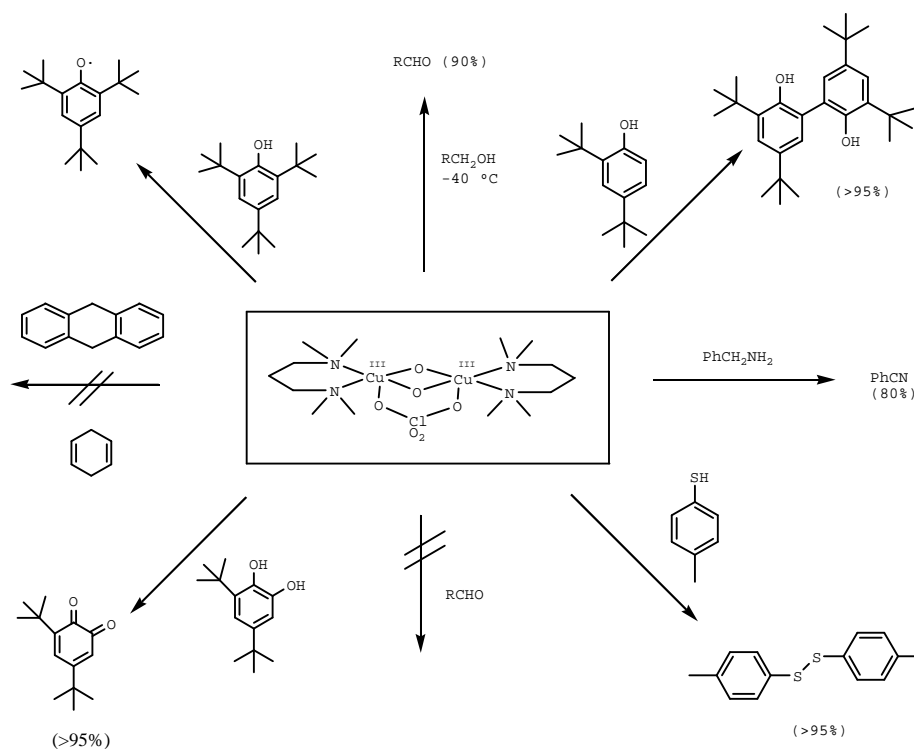


Figura I- 10. Activitat catalítica d'un intermedi bis μ -oxo-dicoure(III) a temperatures inferiors a -40°C amb diferents substrats externs.

⁶² H.V. Obias, Y. Lin, N.N. Murthy, E. Pidcock, E.I. Solomon; M. Ralle; N.J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A.D. ZuberBühler, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960-12961.

⁶³ V. Mahadevan, J.L. Dubois, B. Hedman, K.O. Hodgson, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem Soc.* **1999**, *121*, 5583-5584.

I.7. Activació d'enllaços C-H.

L'activació selectiva d'enllaços C-H o la funcionalització d'hidrocarburs en condicions suaus ha estat i segueix essent un dels objectius de la indústria química, la qual ha gastat molts esforços i diners. La incorporació i disseny de nous catalitzadors és un dels majors avenços per tal de reduir els costos i els danys mediambientals.

Dins d'aquest camp, pren una gran importància l'oxidació d'alcanes, ja que aquests són molt abundants i fàcils d'obtenir, i per tant solen utilitzar-se com a productes de partida en molts processos químics amb la finalitat d'obtenir un gran nombre de compostos orgànics.

En la **Taula I- 3** es presenten diferents mecanismes descoberts per a l'activació de l'enllaç C-H en alcanes a través de la formació de compostos organometàl·lics.

Taula I- 3. Diferents mecanismes d'activació d'enllaços C-H en alcanes.

Addició oxidativa	$L_m M^n + R-H \longrightarrow L_m M^{n+2} \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown H \end{array}$
Metàtesi	$\begin{array}{c} L_m M^n \\ \\ R \end{array} + R'-H \longrightarrow L_m M^{n-R'} + R-H$
Addició 1,2	$L_m M^n = X + R-H \longrightarrow \begin{array}{c} R & H \\ & \\ L_m M^n - & X \end{array}$ X = O, NR, CR ₂
Activació electrofílica	$\begin{array}{c} L_m M^n \\ \\ X \end{array} + R-H \longrightarrow L_m M^{n-R} + H-X$ X = halurs, hidròxids, triflat, etc.
Activació metall-radical	$[(por)Rh(II)]_2 \rightleftharpoons 2[(por)Rh(II)] \xrightarrow{R-H} [(por)Rh(III)R] + [(por)Rh(III)H]$

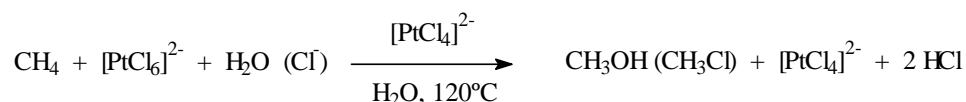
Dins d'aquest conjunt de mecanismes cal destacar-ne dos.^{64,65}

⁶⁴ J.P. Collman, L.S. Hege, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1987, pp. 279-355.

⁶⁵ R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 1995, 95, 987-1007.

El primer fa referència a l'activació heterolítica, on un metall electrofílic és capaç d'activar un enllaç C-H ($M^{n+} + R-H \rightarrow M^{n+}-R + H^+$). Un dels primers exemples proposats a la literatura, que transcorria a través d'una activació C-H electrofílica va ser el sistema de Shilov's,⁶⁶ on alcans podien ésser oxidats amb sals de cloroplatinat en medi aquós:

Esquema I- 2. Sistema de Shilov's per l'oxidació de metà a metanol mitjançant sals de cloroplatinat.



Aquest sistema és encara avui un tema de controvèrsia des del punt de vista mecanístic. El mecanisme proposat per Shilov el 1983 consisteix en tres etapes:

- activació del alcà mitjançant sals de Pt^{II} per generar l'intermedi alquilplatinat(II)
- oxidació a dos electrons de l'anterior intermedi per generar una nova espècie alquilplatinat(IV)
- eliminació reductiva de RX ($X= Cl$ o OH) per alliberar l'alcà oxidat i el catalitzador de Pt^{II} .

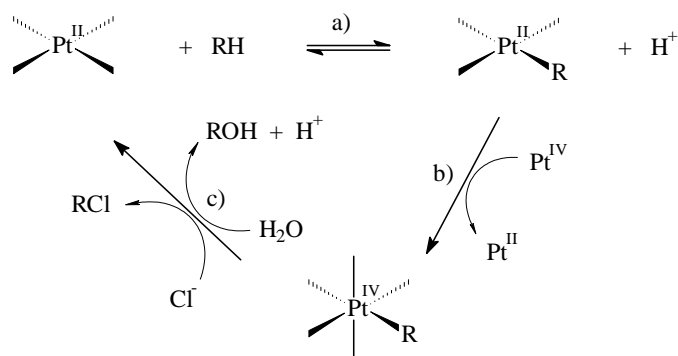


Figura I- 11. Cicle catalític de l'oxidació d'alcans mitjançant sals de platí en solució aquosa.

⁶⁶ a) N.F. Gol'dshleger, V.V. Es'kova, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim. (Engl. Transl.)* **1972**, *46*, 785-786; b) A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.

Altres exemples d'activació electrofílica apareguts posteriorment fan referència a l'oxidació d'alcans mitjançant ions metàl·lics electrofílics en condicions fortament àcides,⁶⁷ i en les quals s'utilitzen varis metalls amb estats d'oxidació elevats (Hg^{II} , Co^{III} , Pd^{II} , Rh^{III}).⁶⁸

El segon mètode es tracta d'una reacció d'addició oxidativa, un exemple del qual pot transcorre a través de la formació d'un enllaç agòstic $\text{C-H-M}^{\text{n}+}$ ⁶⁹ acabant obtenint una espècie $\text{C-M}^{\text{n}+2}\text{-H}$. Un altre exemple el trobaríem amb el cas de les addicions oxidatives intramoleculares, anomenades ciclometal·lacions,⁷⁰ les quals són àmpliament conegudes, mentre que les reaccions intermoleculares són escasses degut a la facilitat que tingui lloc una eliminació reductiva.⁷¹

La majoria de reaccions d'addició oxidativa tenen lloc mitjançant complexos amb metalls de la tercera sèrie de transició o per terres rares,⁷² els quals formen un enllaç fort amb el carboni,⁷³ però també trobem exemples amb metalls de la segona sèrie de transició ⁷⁴ com el Pd, Ru, Rh ⁷⁵ o de la primera sèrie de transició com el Ni o Co.⁷⁶

Un altre sistema d'oxidació d'alcans molt important és el cas de la Metanomoonoxigenasa MMO (metal·loproteïna de ferro), la qual catalitza la monooxidació del metà i en la qual intervenen dos

⁶⁷ S.S. Stahl, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298-2311, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180-2192.

⁶⁸ a) R.A. Periana, D.J. Taube, E.R. Evitt, D.G. Loffler, P.R. Wentrcek, G. Masuda, T. Voss, *Science* **1993**, *259*, 340-343. b) M.N. Vargaftik, I.P. Storalov, I.I. Moiseev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1049-1050. c) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 421-428. d) S. Nombra, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 129-130.

⁶⁹ M. Brookhart, M.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.

⁷⁰ E.C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037.

⁷¹ A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929.

⁷² a) N. Sanding, W. Koch, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5244-5251. b) M. D. Su, S.Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5373-7383. c) K.L. Lu, H.H. Lee, C.M. Wang, Y.S. Wen., *Organometallics* **1994**, *13*, 593-599.

⁷³ a) J.A. Ibers, R. DiCosimo, G.M. Whitesides, *Organometallics* **1982**, *1*, 13. b) M.J. Buchanan, J.M. Styker, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537-1550.

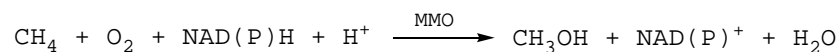
⁷⁴ P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1952-1958.

⁷⁵ a) J. Chatt, J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843; b) W.D. Jones, F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650.

⁷⁶ a) J.P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544; b) S. Horie, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *23*, 247.

equivalents reductors que provenen de NAD(P)H, i una molècula d'O₂. Un àtom d'oxigen es reduït a H₂O mentre que el segon és incorporat al substrat per donar lloc a la formació de metanol.

Esquema I- 3. Reacció d'oxidació d'alcans catalitzada per la MMO.



MMO catalitza l'oxidació de diferents hidrocarburs saturats fins a C₈, anells aromàtics, alguns halogenats i heterocicles. És evident que es tracta d'un enzim poc específic i d'alta reactivitat.^{77,78,79,80}

El mecanisme de reacció d'aquesta metal·loproteïna és complex i fascinant. Es proposa un mecanisme amb les diferents etapes.⁸¹

- interacció entre l'O₂ i el dímer de Fe(II) per donar una unitat Fe(III)-O₂²⁻Fe(III)
- evolució de la unitat Fe(III)-O₂²⁻Fe(III) cap a dos Fe(IV)-O[·].
- activació de l'enllaç C-H per la unitat Fe(IV)-O[·].
- reducció del dímer de Fe(III) final a través del NAD(P)H

I.7.1. Activació enllaços C-H en sistemes *N-confused* porfirina

Molt recentment, s'ha observat l'activació d'enllaços C-H per un gran nombre de metalls de la primera i segona sèrie de transició en sistemes macrocíclics *N-confused* porfirínics, sistemes que contenen lligands de tipus porfirínic,⁴⁶ on un o dos grups C-H pirròlics poden ser activats per donar lloc a la formació dels corresponents organometàl·lics.^{47,48}

Dita activació pot ésser duta a terme per metalls de la primera sèrie de transició com el Cu, Ni o Zn, o bé de la segona sèrie de transició, com la Ag o el Pd. En aquest sentit, el primer

⁷⁷ H. Dalton, *Adv. Appl. Microbiol.* **1980**, *26*, 71-87.

⁷⁸ K.K. Andersson, W.A. Froland, S.-K. Lee, J.D. Lipscomb, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 411-415.

⁷⁹ I.J. Higgins, D.J. Best, R.C. Hammond, *Nature* **1980**, *286*, 561-564.

⁸⁰ M.J. Rataj, J.E. Kauth, M.I. Donnelly, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 18684-18690.

complex descrit amb un sistema *N-confused* porfirina, va ésser obtingut de la reacció entre una sal de Ni(II) i el lligand H₂NCTTP. Aquest complex és diamagnètic i el lligand *N-confused* porfirina actua com a lligand dianiònic, estabilitzant el Ni(II).^{50,51}

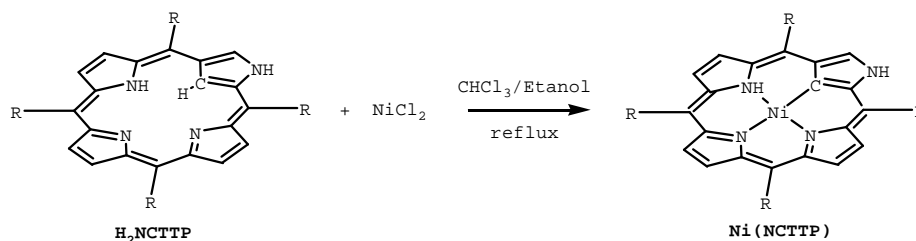


Figura I- 12. Ruta sintètica per l'obtenció del primer complex descrit de Ni(II) en un sistema *N-confused* porfirina (R = fenil).

En el cas d'un altre metall de la primera sèrie de transició, com el zinc, la reactivitat trobada va ésser diferent, observant la retenció de l'enllaç C-H interior. La reacció entre una solució en diclorometà del lligand *N-confused* porfirínic i una solució d'acetat de zinc en metanol i posterior tractament amb clorur de sodi va donar lloc a la formació del complex Zn(NCTPP)Cl.⁴⁸ Furuta i col·laboradors també van determinar per difracció de raigs X, la formació d'un nou complex Zn(NCTPP)(py) a través d'una reactivitat similar.⁸²

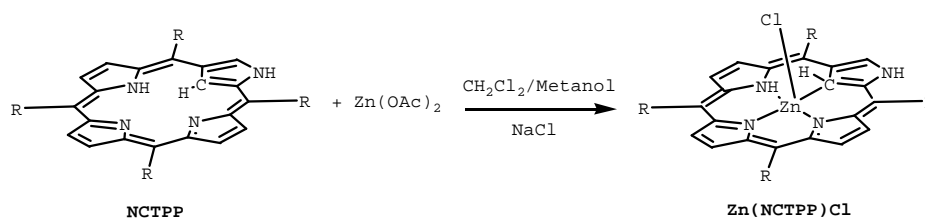


Figura I- 13. Esquema d'obtenció del complex de Zn(II). (R = fenil).

Un exemple de dita activació C-H a través de metalls de la segona sèrie de transició, seria el cas d'una sal de Pd(II).^{46b}

⁸¹ S.K. Lee, J.C. Nesheim, J.D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 21569-21577

Així doncs, la reacció de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ amb la *N-confused* porfirina (H_2NCTTP) en cloroform dóna lloc a la forma metal·lada interna en un rendiment del 50%. En aquest complex, el Pd es troba en el centre del macrocicle, i el carboni es troba coordinat al centre metàl·lic. L'estructura d'aquest complex és anàloga a l'estructura observada per una sal de Ni(II) (veure **Figura I-12**).

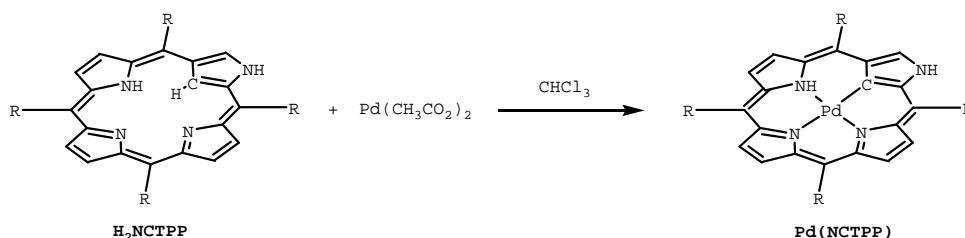


Figura I- 14. Esquema d'obtenció del determinat complex de Pd(II) amb un lligand *N-confused* porfirina. (R = toluè).

Per tal d'examinar si aquest lligand *N-confused* porfirínic podia estabilitzar metalls amb alts estats d'oxidació, Furuta i col·laboradors van fer reaccionar dit derivat porfirínic amb trifluoroacetat de Ag^{I} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. L'estructura del complex de Ag resultant (caracteritzat per difracció de raigsX) dóna que l'estructura del complex es troba propera a una geometria planoquadrada, actuant el lligand com a trianiònic i produint-se l'activació de l'enllaç C-H, estabilitzant l'estat d'oxidació +3 de la Ag.⁴⁷

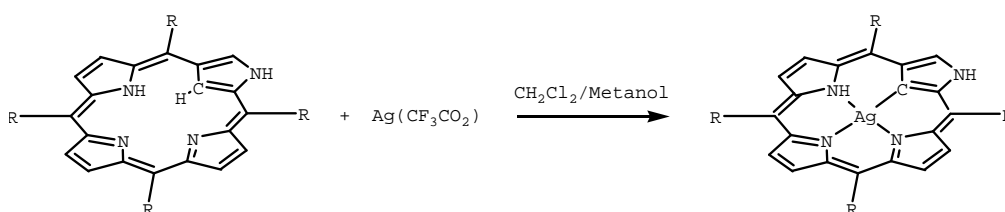


Figura I- 15. Obtenció del complex de Ag(III) amb un lligand *N-confused* porfirina. (R = fenil).

⁸² H. Furuta, A. Ishizuka, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5622.

Tot i això, Furuta i col·laboradors en aquests estudis no donen cap tipus de detall mecanístic, per tal de determinar com té lloc l'activació del enllaç C-H.

Chimielewski i col·laboradors⁴⁸ van observar una activació C-H similar amb els lligands NCP i sals de Cu(II), però en el seu cas observen la formació d'organometàl·lics de Cu(II), tot i que la primera estructura de RX obtinguda d'un compost organometàl·lic de Cu(II) va ser publicada l'any 2001 per Furuta i col·laboradors,⁵¹ precisament amb aquests lligands porfirínics.

Per tant, el trencament de l'enllaç C-H en lligands NCP mitjançant una gran varietat de metalls de la primera i segona sèrie de transició en condicions suaus, obre una nova via en el camp de l'activació d'enllaços C-H.

I.7.2. Complexos agòstic Aril C-H i C-C

L'activació d'enllaços C-H i C-C per diferents metalls de transició en medi homogeni és un dels camps de major importància en la química organometàl·lica, degut a la seva vinculació en el disseny de nous processos selectius i eficients per la funcionalització d'hidrocarburs. Mentre que l'activació C-H en solució, formant productes d'inserció metàl·lica en l'enllaç C-H, ha estat extensivament estudiada, exemples d'addicions oxidatives C-C per complexos metàl·lics són menys conegudes, d'aquí el gran interès per aquesta àrea de coneixement. En principi, la inserció del metall en enllaços C-C ha d'ésser cinèticament i termodinàmicament menys favorable que en enllaços C-H. Els factors cinètics fan referència a la facilitat del centre metàl·lic per aproximar-se al enllaç C-H vs C-C, a l'abundància estadística d'enllaços C-H, i a la major energia d'activació per l'addició oxidativa C-C vs C-H.

Un dels mecanismes acceptats d'activació d'enllaços C-H per la comunitat científica, té lloc mitjançant el trencament d'enllaços C-H intermolecularment o intramolecularment per diferents metalls, implicant la inserció d'aquests en l'enllaç

C-H (addició oxidativa) precedida de la formació d'un complex η^2 metall arene.⁸³ Un altre mecanisme té lloc a través de l'atac *electrofílic* del centre metàl·lic sobre el carboni ipso de l'anell aromàtic, donant lloc a la formació d'un complex metàl·lic arenium (Wheland), seguit de la pèrdua del protó.⁸⁴ Una tercera ruta sintètica implica la formació d'*intermedis agòstics*. Van Koten,⁸⁵ Milstein,⁸⁶ i Gusev⁸⁷ han descrit la formació d'intermedis agòstics per l'activació d'enllaços C-H amb ruteni i rodi, amb la seva respectiva caracterització.

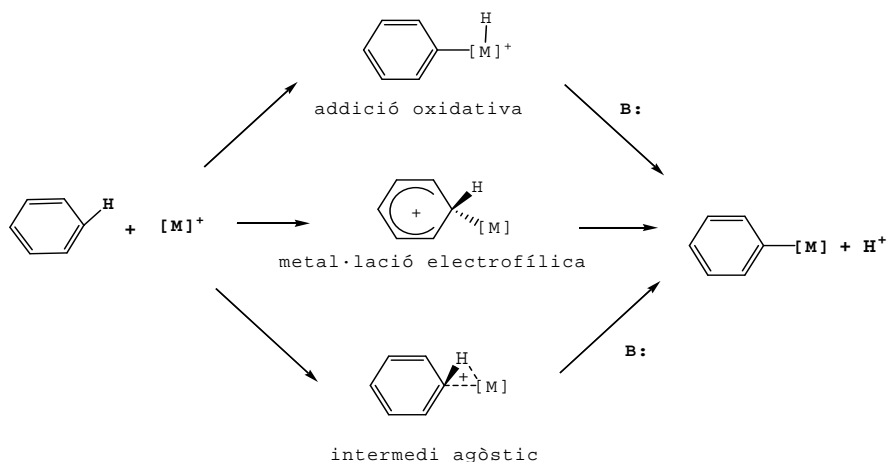


Figura I- 16. Diferents rutes sintètiques per l'activació d'enllaços C-H aromàtics mitjançant complexos metàl·lics.

Un exemple d'activació d'enllaços $C_{\text{aril}}\text{-H}$ a través d'intermedis agòstics correspondria al mostrat en la **Figura I- 17**, on el tractament del complex $\text{PCP-Ru}^{\text{II}}$ amb un lligand addicional PCP va donar lloc a l'intercanvi de lligands i consegüent formació de

⁸³ (a) W.D. Jones, F.J. Freher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4240. (b) W.D. Jones, F.J. Freher, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 91.

⁸⁴ Per estudis detallats sobre complexos de metalls de transició: (a) Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai, H. Ogoshi, *Organometallics*, **1986**, *5*, 168. (b) G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, A.T. Nikitaev, *J. Organometallics Chem.*, **1984**, *276*, 115. Per un review sobre ciclometal·lacions: A.D. Ryabov, *Chem Rev.*, **1990**, *90*, 403.

⁸⁵ (a) P. Dani, T. Karlen, R.A. Gossage, W.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11317. (b) P. Dani, M. Albrecht, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4468.

⁸⁶ A. Vigalok, O. Uzan, L.J.W. Simón, Y. Ben-David, J.M.L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12539.

⁸⁷ D.G. Gusev, M. Madott, F.M. Dolgushin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1734.

l'espècie $\mu^2\text{-C-H PCP-Ru}^{\text{II}}$, tenint dos lligands PCP coordinats a un centre metàl·lic. L'estructura de raigs X i estudis espectroscòpics de RMN d'aquest complex van determinar la formació d'un complex aril $\eta^2\text{-C-H}$ agòstic de Ru^{II} , on el protó agòstic es troba situat entre dues espècies en equilibri, corresponents a diferents interaccions, $\eta^2\text{-}$ i el $\eta^3\text{-PCP}$, entre el metall i els lligands.

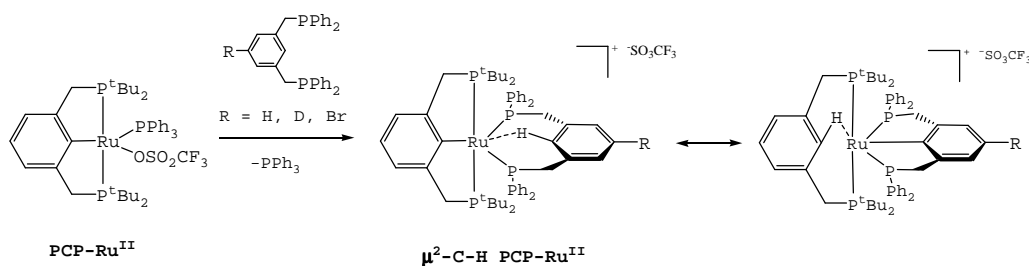


Figura I- 17. Reacció de formació d'un complex aril $\eta^2\text{-C-H}$ agòstic de Ru^{II} .

Un altre exemple d'una determinació d'un intermedi agòstic $\eta^2\text{-C-H}$, provindria de la reacció entre el lligand **PCP** i la sal $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\text{Solv})_n]^+$ ($n = 1, 2$), la qual cosa permet la caracterització estructural del complex $\mu^2\text{-C-H PCP-Rh}^{\text{I}}$ on s'observa un enllaç de tipus agòstic $\eta^2\text{-C-H}$.⁸⁸ Per altra banda, aquest protó agòstic és susceptible d'ésser intercanviat per un deuteri en D_2O , o bé d'ésser arrencat amb Et_3N com a base, per donar lloc a la formació del complex **PCP-Rh^I**. El tractament de **PCP-Rh^I** amb HOTf activa el procés reversible donant lloc a la formació del intermedi agòstic $\mu^2\text{-C-H PCP-Rh}^{\text{I}}$, el qual és estable a temperatura ambient i essent únicament inestable en presència d'una base.

⁸⁸ A. Vigalok, O. Uzan, L.J.W. Shimon, Y. Ben-David, J.M.L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539.

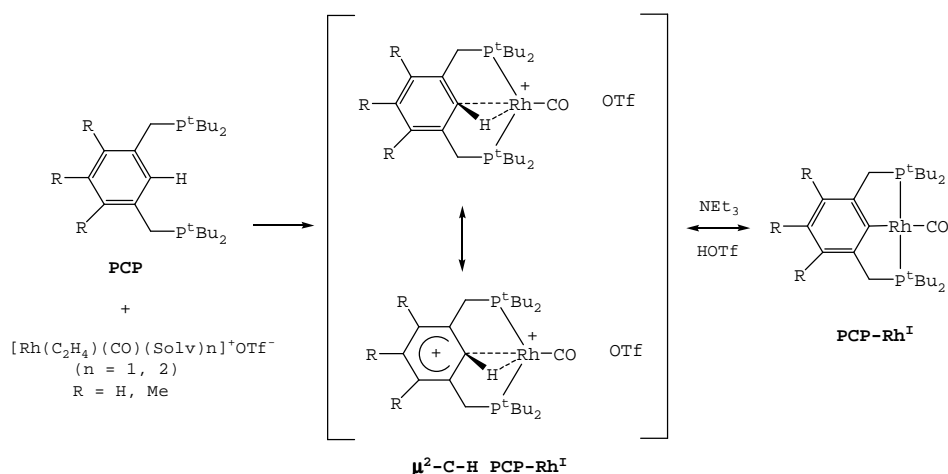


Figura I- 18. Formació d'un intermedi $\mu^2\text{-C-H PCP-Rh}^I$ amb lligands PCP.

Tal com s'ha comentat anteriorment, els exemples de complexos on s'observi la formació d'enllaços agòstics C-C...M són extremadament estranys, i tant sols una petita informació estructural és disponible.^{89,90,91,92} De totes maneres, existeixen encara moltes preguntes per resoldre, com per exemple, són els enllaços C-C agòstics formats durant les reaccions d'acoblament C-C? És la formació d'un enllaç agòstic C-C un requeriment necessari per l'activació C-C? L'estudi dels detalls mecanístics sobre l'addició oxidativa d'enllaços C-C en un complex neutre de Rh(I), no revelen la formació d'un intermedi agòstic C-C.⁹³ Per tant, són necessaris més exemples per tal d'apropar-se a la determinació dels requeriments per la formació de complexos que continguin enllaços agòstics C-C.

Així doncs, un exemple, vindria donat pel tractament del complex **PCP-Rh^I·(1)** amb CO donant lloc a la formació selectiva d'un adducte $\mu^1\text{-CO PCP-Rh}^I\cdot(2)$, el qual a través d'una migració del

⁸⁹ A. Vigalok, B. Rybtchinski, L.J.W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 895.

⁹⁰ (a) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2341. (b) A. Vigalok, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 798.

⁹¹ R. Tomaszewski, I. Hyla-Kryspin, C.L. Mayne, A.M. Arif, R. Gleiter, R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2959.

⁹² R.H. Crabtree, R.P. Dion, D.J. Gibboni, D.V. McGrath, E.M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222.

⁹³ M. Gandelman, A. Vigalok, L. Konstantinovskiy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9848.

metil dóna lloc a l'estructura agòstica C-C.^{89,90} Aquesta, tot i trobar-se en equilibri amb la forma **PCP-Rh^I·(3)**, per difracció de raigs X i estudis de RMN es demostra que preval sobre l'altre. La distància entre l'enllaç C-C i el centre metàl·lic de Rh és més curta que la suma del radi de Van de Waals dels àtoms implicats (2.817Å), mentre que la distància d'enllaç metall-C_{ipso} de 2.354Å és més llarga que l'habitual distància d'enllaç sigma Rh-C. Finalment, destacar que l'enllaç C-C es troba lleugerament allargat, i que l'aromaticitat de l'anell aromàtic no es troba significativament pertorbada.

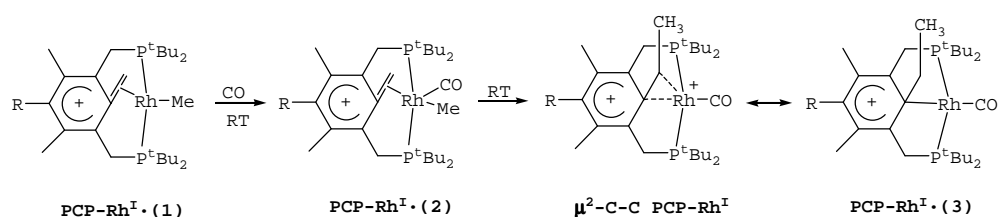


Figura I- 19. Ruta sintètica de formació d'un complex agòstic C-C amb una sal de Rh.

Un altre exemple d'activacions C-C agòstiques, fa referència a la selectivitat d'activacions C-C enfront C-H mitjançant el control d'una sèrie de factors.

Així per exemple, Milstein i col·laboradors,⁹⁴ van arribar a la conclusió que mitjançant l'ús d'un sistema pincer PCN, s'obtenia un remarcable grau de control sobre l'activació d'enllaços C-C, enfront l'activació d'enllaços C-H i enfront la formació d'un complex agòstic C-C, aconseguint aquesta selectivitat en funció del precursor de Rh utilitzat. Quan s'utilitza la sal $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{solvent})_n]\text{BF}_4$ s'obté el producte C-C activat, mentre que l'ús del complex dicarbonílic $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{solvent})_n]\text{BF}_4$ permet la formació del producte C-H activat. L'espècie monocarbonílica $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\text{solvent})_n]\text{BF}_4$ reacciona amb el lligand PCN per donar lloc a la formació d'un complex agòstic C-C. La conversió del complex C-C activat evoluciona cap al producte C-H activat,

mitjançant el tractament del primer amb CO. De la mateixa manera, el tractament de l'espècie agòstica C-C amb CO dóna lloc al producte C-H activat. Aquestes observacions clarament demostren la important influència dels lligands π -acceptors (CO) sobre la selectivitat en l'activació d'enllaços C-C i C-H.

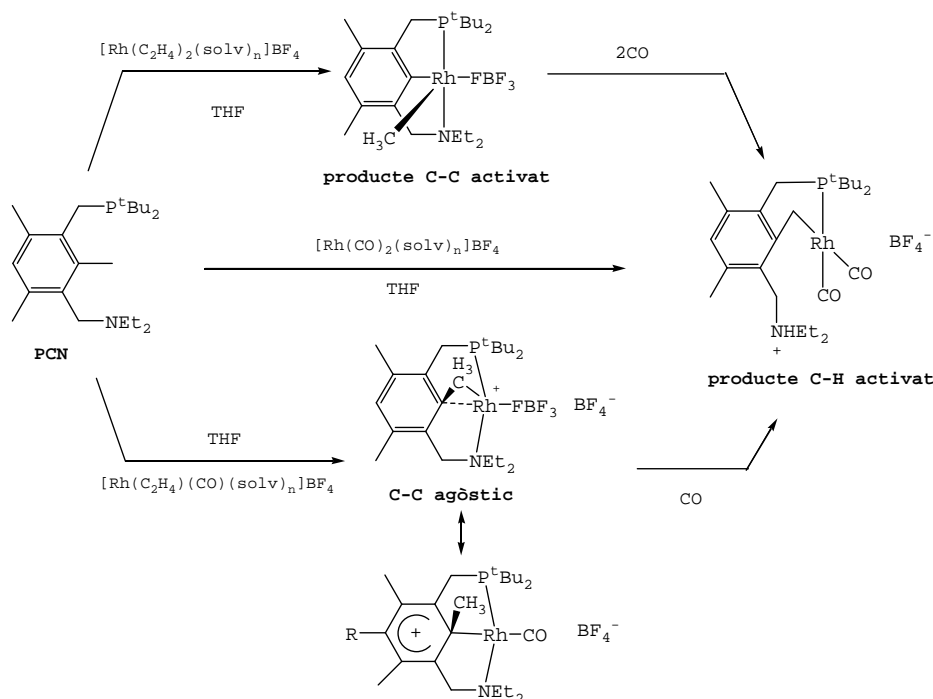


Figura I- 20. Esquema dels diferents productes C-C activat, C-H activat i C-C agòstic, obtinguts en funció del nombre de lligands carbonil del precursor de Rh.

Un altre factor que determina la selectivitat entre l'activació C-H i l'activació C-C és el dissolvent.⁹⁵ Així doncs, en el sistema PCP-Rh, la reacció pot ésser conduïda a través de l'exclusiva activació de l'enllaç C-C o C-H a temperatura ambient en funció del dissolvent.

Quan $[\text{Rh}(\text{coe})_2(\text{solvent})_n]\text{BF}_4$ reacciona amb el lligand PCP en THF i a temperatura ambient, dóna lloc a la formació quantitativa del producte d'activació C-C. Aquest complex, estable a temperatura

⁹⁴ M. Gandelman, L.J.W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4295-4300.

⁹⁵ B. Rytchinski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4528-4529.

ambient durant dies, va ésser caracteritzat per tècniques espectroscòpiques de RMN, com $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Per altra banda, la reacció de $[\text{Rh}(\text{coe})_2(\text{solv})_n]\text{BF}_4$ amb el lligand PCP a temperatura ambient i en una mescla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:2, va donar lloc a la formació exclusiva del producte d'activació C-H. Dit producte també va ésser àmpliament caracteritzat per les habituals tècniques espectroscòpiques.

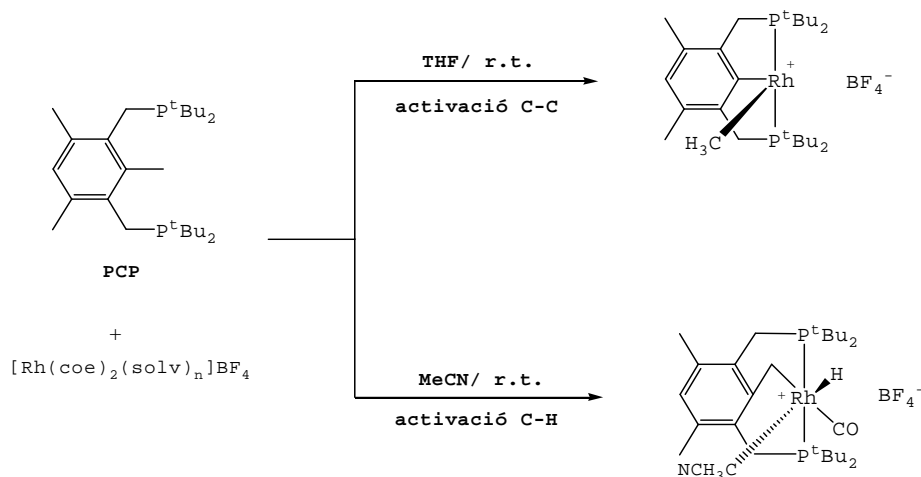
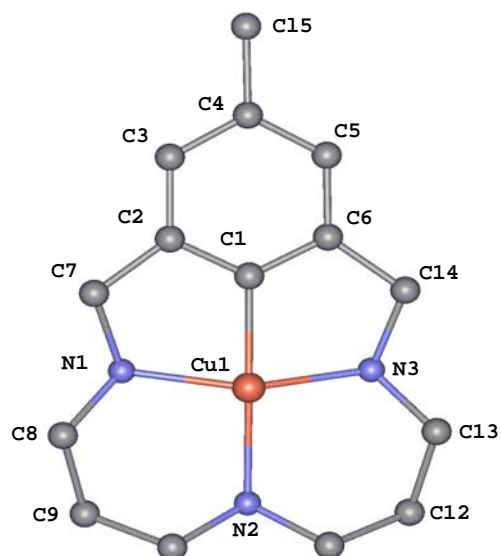


Figura I- 21. Esquema de la diferent reactivitat del lligand PCP i una sal de Rh^{I} en funció del dissolvent, (coe = ciclooctè).

I.8. Objectius generals

- a) Síntesi i caracterització d'una nova família de complexos organometàl·lics de Cu(III) contenint lligands triazamacrocíclics, obtinguts a partir d'una reacció de desproporció d'un complex de Cu(II).
- b) Estudi estructural, espectroscòpic i electroquímic de l'estabilitat dels complexos de Cu(III) a partir de la modificació estructural dels lligands macrocíclics.
- c) Síntesi i caracterització d'una nova família de complexos de Cu(I) i Ag(I) contenint els lligands triazamacrocíclics.
- d) Estudi de la diferent reactivitat dels complexos organometàl·lics de Cu(III) i dels complexos de Cu(I).
- e) Estudi mecanístic de la reacció de desproporció.
- f) Estudi teòric i experimental de la diferent capacitat d'activar enllaços C-H per diferents metalls en aquests sistemes triazamacrocíclics.

CAPÍTOL II



*Síntesi i estructura d'una nova família
de complexos organometàl·lics de
Cu(III) estables contenint lligands
triazamacrocíclics monoaniònics*

CAPÍTOL II..... Taula de continguts

II. Síntesi i estructura d'una nova família de complexos organometàl·lics de Cu(III) estables contenint lligands triazamacrocíclics monoaniònics.....	47
II.1. Sumari.....	47
II.2. Introducció.....	47
II.3. Secció experimental.....	49
II.3.1. Materials.....	49
II.3.2. Instrumentació i mesures.....	49
II.3.3. Preparacions.....	51
II.3.3.1. Lligands.....	51
II.3.3.2. Complexos.....	53
II.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	54
II.3.5. Detalls computacionals.....	56
II.4. Resultats i Discussions.....	59
II.4.1. Síntesi i determinació estructural.....	59
II.4.2. Propietats espectroscòpiques.....	69
II.4.3. Propietats redox.....	81
II.5. Material Suplementari.....	84

II. Síntesi i estructura d'una nova família de complexos organometàl·lics de Cu(III) estables contenint lligands triazamacrocíclics monoaniònics.

II.1. Sumari.

En aquest apartat es presenta la síntesi i caracterització d'una nova família de complexos macrocíclics de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^i)]^{2+}$, generats a través de l'activació de l'enllaç C-H del corresponent complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^i)]^{2+}$, seguit d'una reacció de desproporció. Aquests lligands han estat escollits per tal d'entendre la influència estèrica i electrònica sobre l'estabilització d'aquests complexos de Cu(III) mitjançant tècniques electroquímiques o espectroscòpiques.

II.2. Introducció.

El control de l'activació de petites molècules inerts per complexos de metalls de transició en condicions suaus és una àrea de recerca que ha sofert un avenç durant els darrers 20 anys.¹ En particular, l'activació d'enllaços C-H d'hidrocarburs saturats és de gran importància degut a que són els principals constituents del gas natural i el petroli.² La funcionalització d'aquestes molècules és un repte complicat, ja que per definició es tracten de molècules cinèticament inerts. En els pocs casos descrits, l'eficiència i la selectivitat del procés global de

¹ (a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, In principles and applications of Organotransition metal Chemistry Ch. 7, 2nd edn (University Science, Mill Valley, 1987). (b) Arthur E. Martell, Donald T. Sawyer, Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals (1987: Texas A & M University). (c) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 379.

² (a) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507. (b) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 191. (c) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science*, **2000**, 287, 1995. (d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987. (e) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879.

dita activació en condicions suaus, ve controlada per l'estructura del lligand i del metall apropiat.³

En aquest capítol nosaltres presentarem la descripció d'un procés d'activació d'enllaços C-H aromàtics mitjançant complexos de Cu(II) per donar lloc a la formació de complexos de Cu amb un estat d'oxidació Cu(III), poc habitual, però que en aquest cas particular presenta un alt grau d'estabilitat.⁴ La difracció de raigs X de monocristalls ens ha permès caracteritzar estructuralment aquests complexos, observant en tots els casos una geometria planoquadrada. Principalment, es determinarà la influència electrònica i estèrica sobre l'estabilització d'aquests complexos de Cu(III) mitjançant tècniques electroquímiques o espectroscòpiques, i es compararà la diferent influència de grups electrodonadors i electroacceptors a partir de complexos presentats per primera vegada en aquest capítol i complexos descrits anteriorment.⁴ A la literatura es descriuen diferents sistemes capaços d'estabilitzar alts estats d'oxidació, com ara tripèptids,⁵ corrols,⁶ *N-confused* porfirines⁷ o bé els sistemes perfluoroalquílics.⁸ Els diferents factors que determinen l'estabilització del Cu(III) i la seva reactivitat són de gran interès biològic, tant per la implicació d'espècies de Cu(III) en el centre actiu de certes metal·loproteïnes,⁹ com per la seva responsabilitat en la degradació oxidativa i trencament específic de l'ADN.¹⁰ A més a més, complexos de Cu(III) han estat postulats com a intermedis en una variació del

³ M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4295.

⁴ X. Ribas, D. A. Jackson, B. Donnadieu, J. Mahía, T. Parella, R. Xifra, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Llobet, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2991.

⁵ L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. L. Margerum, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1201.

⁶ I. H. Wasbotten, T. Wondimageng, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8104-8116.

⁷ (a) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 803. (b) M. Stepien, L. Latos-Grazynski, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5113.

⁸ (a) M. A. Willert-Porada, D. J. Burton, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1633. (b) D. Naumann, T. Roy, K. F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482. (c) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 7.

⁹ (a) T. D. P. Stack, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1881. (b) N. W. Aboelella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660.

¹⁰ S. K. Burke, Y. Xu, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5807.

sistema químic Gif desenvolupada per Barton,¹¹ o per l'oxidació d'hidrocarburs saturats usant complexos de coure i oxigen o peròxid d'hidrogen com activadors.

Així doncs, en aquest capítol es presenta la síntesi i caracterització d'una nova família de complexos macrocíclics de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^i)]^{2+}$, determinant mitjançant tècniques electroquímiques i espectroscòpiques, la influència estèrica i electrònica en l'estabilització d'aquests complexos de Cu(III).

II.3. Secció experimental.

II.3.1. Materials. Tots els reactius utilitzats en el present treball han estat manipulats sense purificacions prèvies, utilitzats tal com són distribuïts per Aldrich Chemical. Els dissolvents orgànics distribuïts per SDS són d'una alta puresa i tots ells han estat anhidritzats prèviament.¹²

II.3.2. Instrumentació i mesures.

Espectres Infra-Roig: s'han realitzat amb un espectrofotòmetre FT-IR Mattson-Galaxy Satellite amb pastilles de KBr o utilitzant un sistema MKII Golden Gate single reflection ATR. *Espectres UV-Vis:* per la seva obtenció s'ha utilitzat un espectròmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. *Voltametries cícliques:* s'ha utilitzat un potenciostat Model 263A de EG&G Princeton Applied Research. Les voltametries s'han realitzat en una cel·la electroquímica d'un compartiment, utilitzant un disc de glassy-carbon de 0.07 cm^2 d'àrea com a elèctrode de treball. L'elèctrode auxiliar consisteix en un fil de Pt i com a elèctrode de referència s'ha usat un calomel saturat de NaCl (SSCE). Les voltametries es realitzen en atmosfera d'Ar i s'utilitza hexafluorofosfat de tetrabutilamoni com a electròlit suport. Els valors de $E_{1/2}$ han estat determinats a partir de les

¹¹ D. H. R. Barton, N. Delanghe, H. Patin, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 16017.

¹² W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Elsevier Science: Oxford, **2002**.

voltametries cícliques, com la mitja entre el potencial del pic anòdic i el catòdic $(E_{p,a}+E_{p,c})/2$. La concentració dels complexos ha estat d'aproximadament 2 mM. *Espectres RMN*: els espectres de ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN s'han obtingut amb un espectròmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona i amb un espectròmetre Bruker DPX500 Model Avance del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona. Tant els espectres de protó com els de carboni s'han referenciat amb tetrametilsilà (TMS), en cas d'utilitzar dissolvents orgànics deuterats. *Anàlisis Elementals de C,H,N,S*: s'han realitzat amb l'analitzador elemental Carlo Erba Instruments, Model CHNS 1108, del Servei Científic-tècnic de la UdG. *Les difraccions de Raigs-X* dels complexos han estat realitzades pel Dr. Bruno Donnadieu en el servei de Cristal·lografia del Laboratori de química de coordinació de Toulouse, i també al servei de Cristal·lografia de la Bayer a Leverkusen i duts a terme pel Dr. Jordi Benet-Buchholz mitjançant un difractòmetre equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD.1000, un ànode MACScience Co. i un monocromador de grafit SIEMENS LT2. *Espectres de Masses*: s'han realitzat en el Servei d'espectrometria de Masses de la Universitat de Girona. L'aparell utilitzat és un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator amb sistema Aqua i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electrosprai (ESI) mitjançant un aparell (ThermoQuest) amb modes d'ionització positiu i negatiu. L'interval de masses de l'analitzador és de m/z 2-1600. El flux de la fase mòbil ve proporcionat per una bomba binària P2000 de Thermo Separation Products. El flux ha estat de 0.3 mL/min usant com a fase mòbil acetonitril o metanol. Les mostres han estat introduïdes per infusió directa a través del sistema Aqua de l'espectròmetre (Universitat de Girona).

II.3.3. Preparacions.

Precaució en la manipulació! Alguns complexos descrits en aquest apartat contenen ions perclorats com a contraions, tenint en compte que les sals perclorades són potencialment explosives.

II.3.3.1. Lligands. Tots els lligands han estat preparats seguint dos tipus de mètodes diferents prèviament descrits per sistemes similars,^{4,13} tot i que HL² i HL⁵ han estat prèviament descrits seguint diferents rutes sintètiques.¹⁴ Per la seva part, la resta de lligands triazamacrocíclics és la primera vegada que són descrits.

Lligand HL³. N-(3-Aminopropil)propane-1,3-diamina (3.45 g, 25.7 mmol) es tossilada amb TsCl (16.45 g, 85.0 mmol) en THF/H₂O (200 mL) en presència de NaOH (4.21 g, 103.1 mmol) a 60°C durant tota la nit donant lloc a l'amina tritossilada amb un rendiment del 52% (7.95 g, 13.40 mmol) després d'una prèvia purificació per cromatografia en columna (sílice gel, CH₂Cl₂/acetat d'etil 92/8). La reacció de 3,5-bis(bromometil- toluè (1.11 g, 4.01 mmol) amb l'amina tritossilada (2.38 g, 4.01 mmol) en CH₃CN (250 mL) a reflux durant 24 hores dona lloc al macrocicle tossilat HL³, prèviament purificat per cromatografia en columna amb sílice gel com a fase estacionaria i CH₂Cl₂/acetat d'etil 98/2 com a fase mòbil, amb un rendiment del 80% (2.28 g, 3.22 mmol). La detossilació del macrocicle tossilat HL³ es dut a terme per reducció amb Li metàl·lic en amoníac líquid (aprox. 250 mL) a -70°C. El Liti metàl·lic és addicionat fins que la solució és torna d'un color blau intens. Després d'una hora de reacció, s'addiciona NH₄Cl (15 g, 0.28 mol), mentre que el NH₃ és evaporat lentament. El producte s'extreu amb CHCl₃/HCl 1 M, s'evapora la

¹³ (a) Bencini A.; Burguete M.I.; Garcia-España E.; Luis S.V.; Miravet J.F.; Soriano C., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4749-4753. (b) Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Fusi V., Garcia-Espana E., Paoletti P., Paoli P., Valtancoli B., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4900.

¹⁴ (a) Hiraki K., Tsutsumida J., Fuchita Y., *Chem Lett.* **1986**, 337-340. (b) Hiraki K., Fuchita Y., Ohta Y., Tsutsumida J.; Hardcastle K.I., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 833-836. (c) Chellini A., Giovenzana G.B., Pagliarin R., Palmisano G., Sisti M., *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 793-800.

fase aquosa, es basifica posteriorment amb NaOH 30%, s'extreu amb CHCl_3 i finalment es purifica per cromatografia en columna amb sílice gel com a fase estacionaria i una mescla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 80/ 20/ 5 com a fase mòbil, obtenint una quantitat de 0.42 g del producte macrocíclic HL^3 (48%, 1.71 mmol). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): 7.47 (s, 1H; H_x), 6.86 ppm (m, 2H; H_z), 3.84 (s, 4H; H_a), 2.76 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 5.4$ Hz, 4H; H_b), 2.53 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 5.8$ Hz, 4H; H_d), 2.31 (s, 3H, H_f), 1.69 (quint, 4H; H_c); ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3 , 298K): $\delta = 141.07, 137.63, 127.65, 121.56$ ($\text{C}_{\text{aromatic}}$), 52.78 (C_a), 46.44 (C_b), 44.01 (C_d), 28.84 (C_c), 21.17 (C_f); ESI-MS (CH_3CN): 248 (HL^3+H^+); anàlisi elemental calculat (%) per $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (247.38): C 72.83 N 16.99 H 10.19; experimental: C 73.01 N 16.85 H 10.23. Un procediment similar és utilitzat per a la síntesi de la resta de lligands.

HL⁴. ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): 8.20 (s, 1H; H_x), 7.91 (s, 2H; H_z), 3.98 (s, 4H; H_a), 2.79 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 4H; H_b), 2.56 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 6$ Hz, 4H; H_d), 1.70 (quint, 4H; H_c); ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 143.17, 131.41, 121.46$ ($\text{C}_{\text{aromatic}}$), 52.54 (C_a), 46.43 (C_b), 44.49 (C_d), 29.12 (C_c); ESI-MS (CH_3CN): 279 (HL^4+H^+); anàlisi elemental calculat (%) per $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ (278.35): C 60.41 N 20.13 H 7.97; experimental: C 60.85 N 20.50 H 8.24.

HL⁶. Rendiment: 40 %. ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): 7.39 (s, 1H; H_x), 6.84 (s, 2H; H_z), 3.86 (s, 4H; H_a), 2.57 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 4H; H_b), 2.42 (t, $J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 4H; H_d), 2.30 (s, 3H; H_f), 2.01 (s, 3H; H_e), 1.63 (quint, 4H; H_c); ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 140.49, 137.56, 127.01, 121.49$ ($\text{C}_{\text{aromatic}}$), 55.84, 52.64 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 44.92 (C_a), 40.80 (C_e), 27.36 (C_c), 21.16 (C_f); IR (KBr, cm^{-1}): 3292 (s), 2916 (s), 2789(s), 1604 (m), 1459 (s), 1127 (s), 730 (s); ESI-MS (CH_3CN): 262 (HL^6+H^+); anàlisi elemental calculat (%) per $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (261.41): C 73.51 N 16.07 H 10.41; experimental: C 73.73 N 15.87 H 10.62.

II.3.3.2. Complexos.

Els complexos $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ **1(ClO₄)₂**, $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)](\text{OTf})_2$ **2(OTf)₂**, $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^5)](\text{ClO}_4)_2$ **5(ClO₄)₂** i $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Cl})](\text{OTf})$ **7(OTf)**, han estat descrits amb anterioritat,⁴ però seran utilitzats dins aquest capítol a nivell comparatiu amb la resta de complexos. Així doncs, la part descriptiva i la interpretació d'espectres d'aquests complexos no serà detallada dins aquest capítol. Els complexos **1-6** es preparen seguint el mateix procés sintètic que **3**, però amb l'addició del corresponent lligand, amb rendiments i caracteritzacions analítiques i espectroscòpiques similars.

$[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^3)](\text{OTf})_2$, 3(OTf)₂. Es pesa 15.4 mg (0.062 mmols) del lligand HL³, en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 23.0 mg (0.063 mmols) de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i es dissolen en 2 mL de CH_3CN desoxigenat i anhidre. S'agita vigorosament la solució inicialment verdosa, però ràpidament esdevé d'un color groc-marronós fins que al final, al cap d'aproximadament 15 minuts es torna vermell-taronjós. Després de 90 minuts, la solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició de cristalls vermells. Aquest procés sintètic es repeteix per a la síntesi de la resta de complexos de Cu^{III} . En tots els casos el rendiment màxim per cada un dels complexos de Cu^{III} pot ser del 50 %. ¹H NMR (500 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 6.96 (m, 2H; H_α), 6.78 (s, 2H, H_z), 4.65 (d, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H, H_{a1}), 4.42 (d, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H, H_{a2}), 3.27 (m, 2H, H_{b1}), 3.15 (m, 2H, H_{b2}), 3.10 (m, 2H, H_{d2}), 2.90 (m, 2H, H_{d1}), 2.31 (s, 3H, H_f), 2.10 (m, 2H, H_{c1}), 1.98 (m, 2H, H_{c2}); IR (KBr, cm^{-1}): ν 3140 m, 2925 m, 2857 m, 1456 w, 1433 w, 1279 s, 1255 s, 1170 s, 1029 s, 636 m, 517 w; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ε) = 482 nm (sh, 322 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); ESI-MS (CH_3CN): 458 $[\mathbf{3}(\text{OTf})]^+$; Anàlisi elemental calculat (%) per $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{CuF}_6\text{S}_2\text{O}_6$: N 6.91, C 33.58, H 3.98, S 10.55; experimental: N 6.67, C 33.75, H 4.06, S 10.44.

[Cu^{III}(L⁴)](OTf)₂, **4(OTf)₂.** ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN, 298K): δ = 7.90 (s, 2H, H_z), 4.75 (d, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H, H_{a1}), 4.55 (d, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H, H_{a2}), 3.12 (m, 2H, H_{d1}), 2.97 (m, 2H, H_{d2}), 2.64 (m, 4H, H_{b1}, H_{b2}), 1.96 (m, 4H, H_{c1}, H_{c2}); ESI-MS (CH₃CN): 490 [**4**(OTf)]⁺; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 400 nm (sh, 318 M⁻¹.cm⁻¹).

[Cu^{III}(L⁶)](OTf)₂, **6(OTf)₂.** ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25°C): δ = 7.71 (m, 2H; H_α), 6.77 (s, 2H, H_z), 4.67 (dd, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H; H_{a1}), 4.52 (d, ²J(H,H) = 16 Hz, 2H; H_{a2}), 3.37 (m, 2H, H_{b1}), 3.21 (m, 2H; H_{d1}), 3.15 (dt, ³J(H,H) = 3.3 Hz, ²J(H,H) = 13.3 Hz, 2H, H_{b2}), 2.91 (s, 3H, H_e), 2.68 (m, 2H, H_{d2}), 2.33 (m, 2H, H_{c1}), 2.28 (s, 3H, H_f), 2.02 (m, 2H; H_{c2}); IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3139 m, 2925 m, 2857 m, 1452 w, 1435 w, 1279 s, 1259 s, 1170 s, 1031 s, 636 m, 518 w; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 496 nm (sh 218 M⁻¹.cm⁻¹); ESI-MS (CH₃CN): 472 [**6**(OTf)]⁺; Anàlisi elemental calculat (%) per C₁₇H₂₄N₃CuF₆S₂O₆ : N 6.75, C 34.75, H 4.21, S 10.31; experimental N 6.67, C 34.53, H 4.32, S 10.32.

[Cu^{III}(L⁴)(Cl)](OTf), **8(OTf).** Aquest complex només ha pogut ésser caracteritzat en solució. Ha estat infructuosa la seva obtenció en estat sòlid. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 365nm (2900 M⁻¹.cm⁻¹), 503nm (308 M⁻¹.cm⁻¹).

II.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.

Cristalls adequats per la difracció de raigs X de monocristalls dels nous complexos **3**(OTf)₂ i **6**(OTf)₂ han estat obtinguts per difusió lenta de èter dietílic en acetonitril. Els cristalls mesurats han estat preparats sota condicions inerts en polièter perfluorat com a oli de protecció per a la manipulació

Els mesuraments fets amb radiació de molibdè (Mo_{Kα}, 0.71073 Å) han estat realitzats en un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD-1000, un ànode de rotació MACScience Co. de radiació de molibdè, un monocromador de grafit i un sistema de refrigeració de cristalls Siemens LT2 (-120 °C).

Les dades han estat obtingudes entre els angles de theta que van de 1.5 a 32° i s'han recol·lectat de l'esfera completa utilitzant escanejats de ω i de ϕ . Programes emprats: Col·lecció de dades amb Smart 5.060 (Bruker-AXS 1999), reducció de dades amb Saint Plus versió 1.6 (Bruker-AXS 1999), correcció d'absorció amb SADABS V. 2.03 (2002) i resolució i refinament d'estructures amb SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).

En la taula següent es troben recollides les dades cristal·logràfiques dels nous complexos organometàl·lics de Cu(III), així com també es mostren els valors dels paràmetres de refinament.

Taula II- 1. Dades cristal·logràfiques i paràmetres de refinament dels nous complexos organometàl·lics de Cu(III) (**3** i **6**).

	3(OTf)₂	6(OTf)₂
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₂₄ Cu ₁ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂	C ₁₈ H ₂₆ Cu ₁ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂
PM	608.05	622.08
Sistema cristal·lí, Grup espacial	Monoclínic P21/c	Monoclínic P21/c
a, Å	24.726 (6)	24.163 (5)
b, Å	12.491 (3)	14.822 (3)
c, Å	15.869 (4)	17.658 (4)
α, deg	90	90
β, deg	107.265 (10)	127.83 (3)
γ, deg	90	90
v, Å³	4680.3 (2)	4995.0 (18)
Z	8	8
Temperatura, K	153 (2)	180 (2)
λ(Mo-Kα), Å	0.71073	0.71073
Densitat calculada, g cm⁻³	1.726	1.670
Reflexions mesurades	14778	2845
Reflexions úniques	11419	2493
Goodness-of-fit on F²	1.015	1.190
μ, mm⁻¹	1.199	1.129
R1	0.0409	0.0730
WR²	0.1026	0.1569

$$R1 = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (wF_o^4)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

II.3.5. Detalls computacionals.

Els càlculs presentats en aquest treball, van ésser duts a terme mitjançant el paquet Amsterdam density functional (ADF) desenvolupat per Baerends *et al.*^{15,16,17} i vectoritzat per Ravenek.¹⁸ L'esquema d'integració numèrica emprada va ésser la de te Velde i Baerends.¹⁹

L'optimització de les geometries i l'avaluació d'energies va ésser realitzat usant un gradient generalitzat d'aproximació (GGA) que inclou la correcció d'intercanvi GGA de Becke²⁰ i la correcció correlacionada GGA de Perdew (BP86).²¹

Experimentalment, es va trobar que aquestes espècies mononuclears són diamagnètiques. Per aquesta raó, les optimitzacions van ésser dutes a terme per estructures amb estat d'oxidació neutre i multiplicitat singlet a capa tancada.

Tanmateix, en tots els complexos calculats s'ha verificat la relativa estabilitat de l'estat singlet i triplet. En tots els casos, l'estat triplet presenta una major energia. Això està d'acord amb els definits pics definits en les regions diamagnètiques de l'espectre de RMN.

La diferència entre aquests dos estats és d'aproximadament 25 kcal·mol⁻¹ en tots els casos estudiats. La simulació dels espectres UV-vis va ésser duta a terme pel mètode DFT depenent del temps,²² usant el potencial LB94 de Van Leeuwen i Baerends.²³

¹⁵ E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.

¹⁶ C. Fonseca Guerra, O. Visser, J.G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, *Methods and Techniques for Computational Chemistry*, STEF, Cagliari, **1995**, p. 305.

¹⁷ G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, G.J. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.

¹⁸ W. Ravenek, *Algorithms and Applications on Vector and Parallel Computers*, Elsevier, Amsterdam, 1987.

¹⁹ G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, 99, 84.

²⁰ A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 2398.

²¹ J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.

²² (a) E.K.U. Gross, J.F. Dobson, and M. Petersilka, *Density Functional Theory*, R.F. Nalewajski, Ed., Springer, Heidelberg, **1996**. (b) S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, and E.J. Baerends, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 118, 119.

²³ R. van Leeuwen, and E.J. Baerends *Phys. Rev. A* **1994**, 49(4), 2421-2431

L'edició 2000.02 del paquet ADF va ésser usat per l'optimització de totes les geometries i els espectres UV-vis calculats van ésser obtinguts usant l'edició 2002.03 del programa ADF.²⁴

Per l'optimització de les geometries es va usar un conjunt de bases triple- ζ per descriure els orbitals 3s, 3p, 3d, 4s, i 4p del coure. Pel carboni (2s,2p), nitrogen (2s,2p), oxigen (2s,2p), and hidrogen (1s), es va utilitzar un conjunt de bases double- ζ i complementada amb una funció extra de polarització.^{25,26} Els electrons van ésser tractats sense tenir en compte els electrons de les capes més internes.¹⁵

Un conjunt de funcions auxiliars s, p, d, f, i g centrades en tots els nuclis, va ésser introduïdes per tal de fitar la densitat molecular i el potencial de Coulomb en cada cicle SCF.²⁷ Pel cas particular de **2**, les distàncies i angles d'enllaç experimentals i teòrics difereixen en menys de 0.07 Å i 3.0°, respectivament.

La desviació estàndard per les distàncies és 0.03 Å, i pels angles 1.81°. La desviació estàndard és calculada usant l'expressió;

$$s_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (CV - EV)^2}{N - 1}}$$

on CV significa valor calculat, EV valor experimental (mesura provinent de l'estructura de raigs X), i N és el número de distàncies i angles d'enllaç estudiats. Veure Material

²⁴ ADF2000. E.J. Baerends, J.A. Autschbach, A. Bérces, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, F.E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, and T. Ziegler, Vrije Universiteit Amsterdam: Amsterdam, The Netherlands, 2000.

²⁵ G.J. Snijders, E.J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.

²⁶ P. Vernooijs, E.J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System. Internal Report*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1981**.

suplementari per les distàncies i angles d'enllaç tinguts en compte per calcular s_{n-1} .

Pels espectres UV-vis es van utilitzar un conjunt de bases triple- ζ per tots els àtoms. Per l'àtom de coure aquest conjunt de bases ha estat complementada per una funció extra de polarització.^{25,26} S'ha comprovat en molts complexos que la introducció de funcions de difusió en el conjunt de bases i efectes relativistes en el hamiltonià només produeixen petits canvis en la posició de les bandes, i per tant, per reduir el cost computacional, aquests efectes no han estat tinguts en compte.²⁸

L'efecte del dissolvent en els espectres UV-vis ha estat considerat pel model COSMO (conductor-like screening model) de Klamt i Schüürmand,²⁹ implantat per Pie i Ziegler dins el programa ADF.³⁰ Els radis escollits pels dissolvents (2.75 Å per acetonitril ($\epsilon = 37.50$))³¹ es van obtenir amb el paquet GAUSSIAN98.³² Els radis utilitzats per C, N, Cl, H, O, i Cu són 2.00, 1.40, 1.20, 1.18, 1.30, i 1.50 Å, respectivament.³⁰

Tots els orbitals moleculars es van construir mitjançant el programa Molekel.³³

²⁷ J. Krijn, E.J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method. Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1984**.

²⁸ E. van Lenthe, E.J. Baerends *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.

²⁹ A. Klamt, G. Schüürmann *J. Chem. Soc. Perdini Trans.* **1993**, *2*, 799-805.

³⁰ C.C. Pye, T. Ziegler *Theor. Chem. Acc.*, **1999**, *1101*, 396-408.

³¹ *Handbook of Chemistry and Physics*, David R. Lide, 83rd Ed., CRC Press LLC, **2002-2003**.

³² Gaussian 98 (Revision A.11), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

³³ MOLEKEL 4.0, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.

II.4. Resultats i Discussions.

II.4.1. Síntesi i determinació estructural.

Els lligands triazamacrocíclics utilitzats en aquest treball són presentats en la següent figura:

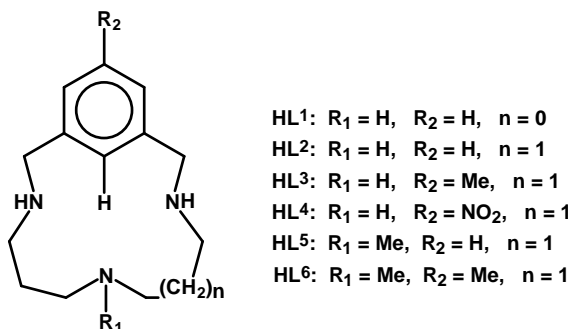
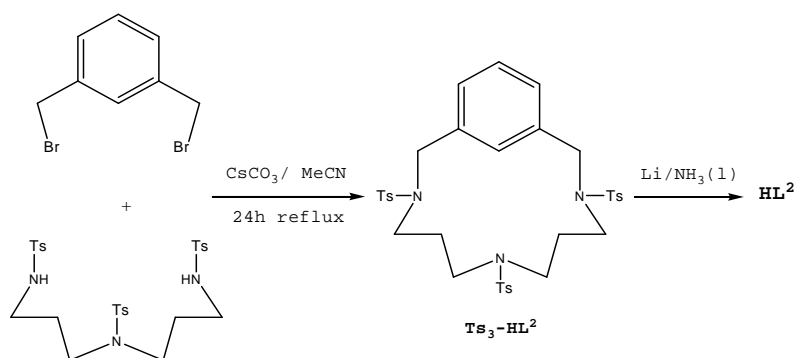


Figura II- 1. Lligands triazamacrocíclics HLⁱ (i = 1-6).

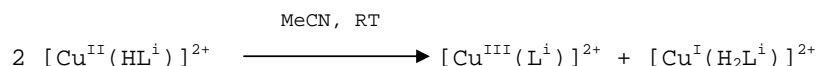
De manera general, aquests lligands han estat preparats per la ciclació del corresponent α,α' -1,3-dibromometilbenzè amb la corresponent triamina tossilada, tal com es presenta en l'**Esquema II- 1** pel cas particular del lligand HL², basant-nos en una metodologia similar a la de Bencini per compostos similars.¹³ Posteriorment, els triazamacrocíclics tossilats són tractats amb Li metàl·lic, suspès en amoníac líquid prèviament liquat, per obtenir finalment els corresponents lligands triazamacrocíclics HLⁱ amb rendiments moderats. Els lligands HL³, HL⁴ i HL⁶ que contenen grups Me i NO₂ en l'anell aromàtic són descrits i caracteritzats per primera vegada en aquest treball, mentre que els altres tres han estat prèviament descrits,^{14,4} però en tots els casos utilitzant altres rutes sintètiques. El procés de detossilació també pot ésser dut a terme mitjançant la reacció del lligand macrocíclic tossilat amb HBr/HAcO/fenol, obtenint en alguns casos rendiments lleugerament superiors.¹³ Els nous lligands han estat caracteritzats amb les tècniques espectroscòpiques i analítiques habituals, tal com s'indica en la part experimental i en el material suplementari.

Esquema II- 1. Estratègia sintètica per la preparació del lligand triazamacrocíclic HL².



Els lligands HLⁱ reaccionen instantàneament amb sals de Cu(II), com el triflat o perclorat de Cu(II), en acetonitril i sota condicions anaeròbiques, per donar lloc a la formació dels corresponents complexos inestables [Cu^{II}(HLⁱ)]²⁺, que quantitativament desproporcionen per generar el corresponents complexos de Cu(I) incoloros i els complexos taronjossos de Cu(III). Aquestes dues espècies presenten un caràcter diamagnètic i la seva síntesi ve descrita en el següent esquema,

Esquema II- 2. Reacció d'obtenció de les espècies de Cu(I) i Cu(III) a partir de la desproporció del corresponent complex de Cu(II).



La difusió de la mescla de reacció en dietilèter dóna lloc a la cristal·lització de microcristalls vermellors corresponents a les espècies de Cu(III) [Cu^{III}(Lⁱ)]²⁺ (complexos **1-6**, on i = 1-6) amb rendiments quantitativs. Aquests sis complexos, **1-6**, són estables tant en estat sòlid com en dissolució en dissolvents pròtics (H₂O, pH = 1-7; MeOH) o apròtics (MeCN, CH₂Cl₂), excepte per **4** que descompon en dissolució i a temperatura ambient, possiblement degut al fort caràcter electroatracent del grup nitro, que provoca la desestabilització dels alts estats d'oxidació. Sota condicions bàsiques, els complexos de Cu(III) sintetitzats reaccionen ràpidament per donar lloc a la formació

dels corresponents complexos dinuclears de Cu(II) de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OL}^i)_2]^{2+}$, els quals seran descrits en el capítol V. Per espectroscòpia $^1\text{H-NMR}$ de la mescla de reacció realitzada en CD_3CN com a dissolvent, i amb una senzilla integració de les senyals corresponents a l'espècie de Cu(I) i a la de Cu(III), es pot confirmar la desproporció de la sal de Cu(II) per donar lloc a les diferents espècies diamagnètiques de manera quantitativa. La confirmació final ve donada per la valoració de la mescla de reacció utilitzant un excés de fenantrolina, a fi de quantificar la conversió d'espècies de Cu(II) a Cu(I), essent aquesta del 50%.

Específicament, el complex **3** reacciona amb ions Cl^- , a temperatura ambient, per donar lloc al complex de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)\text{Cl}]^+$, **7**, amb estequiometria 1:1 i el qual ha estat discutit anteriorment dins el nostre grup.³⁴ De manera similar, el complex **4** també es va intentar estabilitzar mitjançant lligands donadors d'electrons donant lloc a la formació del complex de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^4)\text{Cl}]^+$, **8**, tot i que no ha estat possible el seu aïllament en estat sòlid.

Les dades cristal·logràfiques pels complexos **3** i **6** no descrits anteriorment i les distàncies i angles d'enllaç pels complexos **1-3** i **5-7** es troben determinades en la part experimental i la **Taula II- 2** respectivament, mentre que les representacions gràfiques de les parts catióniques del complex es troben presentades en la **Figura II- 2**. Aquesta selectivitat alhora de presentar les dades cristal·logràfiques i les distàncies d'enllaç ve determinada pel fet que els paràmetres estructurals, com són les distàncies i angles d'enllaç, són bàsics per dur a terme un estudi estructural comparatiu entre els diferents complexos de Cu(III), mentre que les dades cristal·logràfiques solament fan referència als complexos sintetitzats per primera vegada.

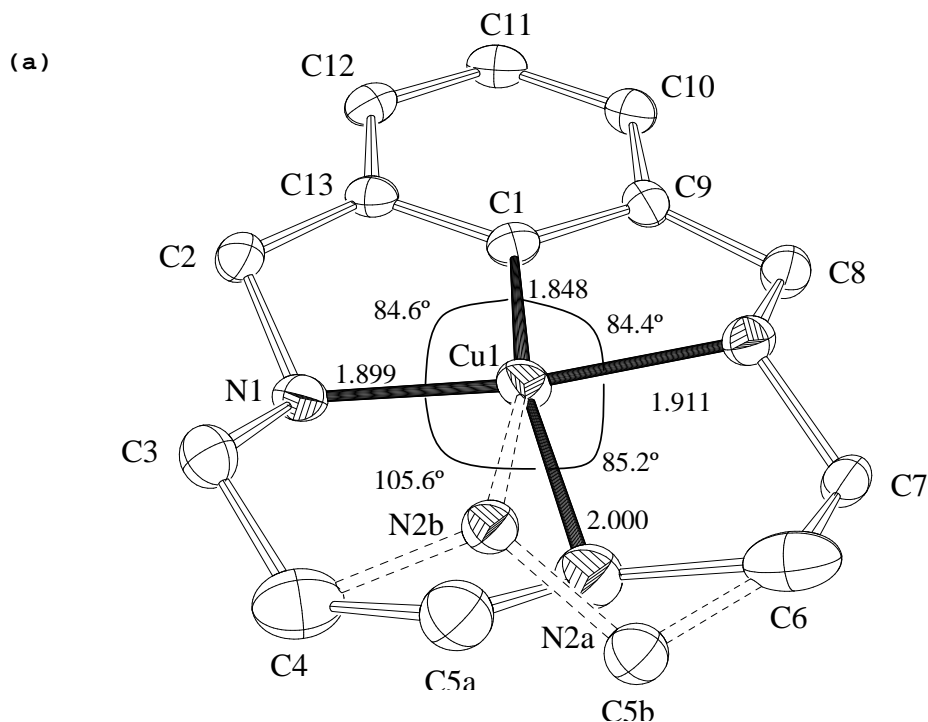
³⁴ Tesi Xavi Ribas, 2001.

Taula II- 2. Distàncies d'enllaç (Å) i angles (°) pels complexos 1-3 i 5-7.

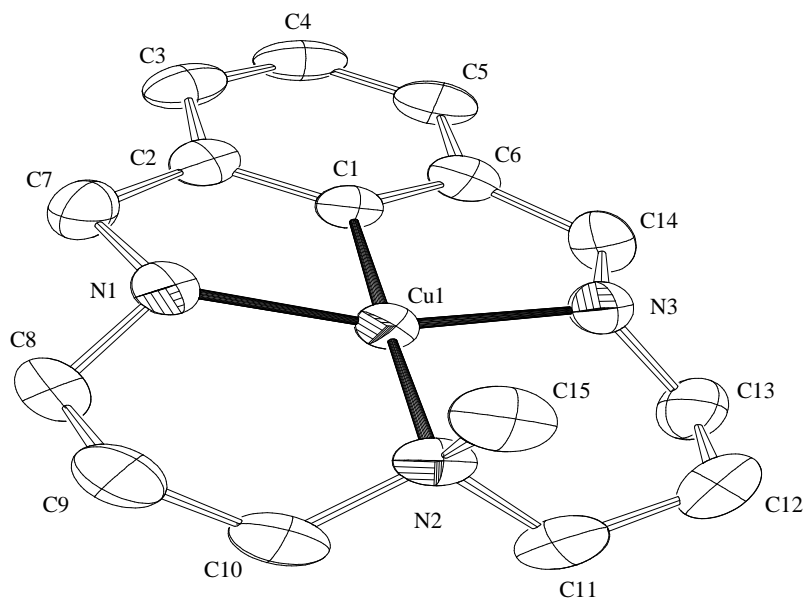
	1(ClO ₄) ₂	2(OTf) ₂	3(OTf) ₂	5(ClO ₄) ₂	6(OTf) ₂	7(ClO ₄)
C1-Cu1	1.848(4)	1.901(2)	1.902(2)	1.905(3)	1.926(8)	1.898(6)
N1-Cu1	1.899(4)	1.960(2)	1.961(2)	1.985(3)	1.957(7)	1.958(5)
N3-Cu1	1.911(3)	1.952(2)	1.963(2)	1.961(3)	1.963(7)	1.963(5)
N2-Cu1	2.000(3)	2.002(2)	1.995(2)	2.031(3)	2.048(7)	1.988(5)
C1-Cu1-N1	84.600(2)	82.800(1)	82.000(1)	82.900(2)	84.100(3)	82.200(2)
C1-Cu1-N3	84.400(2)	81.700(1)	82.200(1)	82.300(2)	82.600(4)	81.100(2)
N1-Cu1-N2	105.600(2)	95.600(1)	97.400(1)	96.900(1)	94.300(3)	94.700(2)
N2-Cu1-N3	85.200(2)	99.700(1)	96.400(1)	99.700(1)	97.600(3)	99.300(2)
C1-Cu1-N2	163.500(2)	178.400(1)	173.800(1)	177.600(1)	173.800(3)	171.900(2)
N1-Cu1-N3	169.000(2)	157.200(1)	156.000(1)	160.700(2)	161.000(4)	154.500(2)
Cu-O (curta)	2.428(3)	2.408(2)	2.256(2)	2.442(4)	2.279(5)	2.556(2) (C1)*
Cu-O (llarga)	2.584(3)	2.643(2)	2.835(2)	2.736(4)	3.662(5)	3.301(2) (C1)*
O-Cu-O	170.9(2)	156.6(1)	161.0(1)	177.3(1)	148.01(3)	160.7(2) (C1)*

estructura desordenada

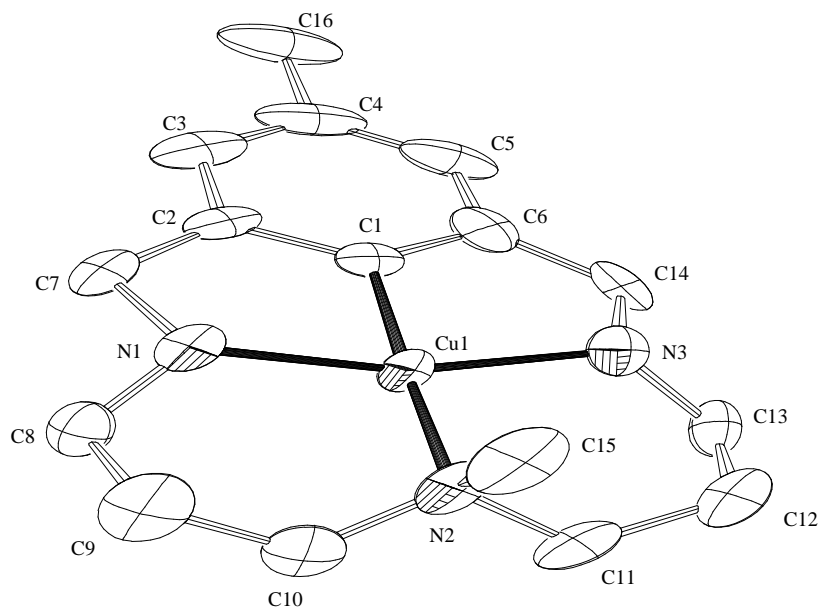
* Hi ha dues molècules diferents en la cel·la unitat; els valors donats aquí són les distàncies més curtes (veure Figura II- 2 pels altres valors).



(d)



(e)



(f)

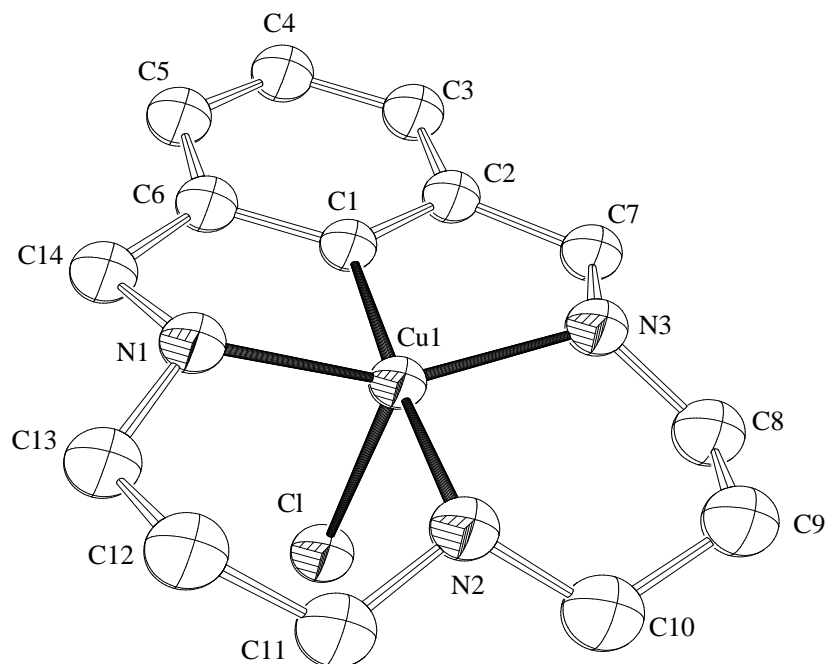


Figura II- 2. Representació gràfica de la part catiònica dels diferents complexos organometàl·lics de Cu(III), (a) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$, **1**(ClO_4)₂ (b) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)](\text{OTf})_2$, **2**(OTf)₂ (c) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^3)](\text{OTf})_2$, **3**(OTf)₂ (d) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^5)](\text{ClO}_4)_2$, **5**(ClO_4)₂ (e) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^6)](\text{OTf})_2$, **6**(OTf)₂ i (f) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{Cl})](\text{OTf})$, **7**(OTf). Els hidrògens han estat omesos per una major claredat en la visió de l'estructura.

En els complexos **1**, **2**, **3**, **5** i **6** el centre metàl·lic adopta una geometria planoquadrada distorsionada i coordinat als tres àtoms de nitrogen amínics del lligand macrocíclic, mentre que la quarta posició de coordinació correspondria al àtom de carboni de l'anell aromàtic. La distància de coordinació més curta és sempre l'enllaç organometàl·lic Cu1-C1 que oscil·la entre 1.848 Å per **1** fins a 1.926 Å per **6**. Això està d'acord amb el fet que el complex **1** conté un lligand macrocíclic amb una cavitat més petita que la resta de complexos de la sèrie.

El complex **1** és l'únic d'aquesta família que presenta un desordre a l'amina secundària central N2 (etiquetats com a N2a i N2b al 50% d'ocupació) i als seus àtoms de carboni C5 (C5a i C5b al 50% d'ocupació).

De manera general, la influència *trans* produïda per la distància Cu1-C1, genera la distància Cu-N més llarga (les distàncies Cu1-N2 oscil·len des de 2.000 Å fins 2.048 Å) i són 0.033-0.095 Å més llargues que la distància mitja dels altres enllaços Cu-N (Cu1-N1 i Cu1-N3). Aquesta influència és especialment remarcable pels complexos **5** i **6** que contenen lligands amb l'amina central metilada. Això pot ésser interpretat en termes de *efecte Meyerstein*,³⁵ on la fortalesa de l'enllaç M-N per amines terciàries és menor amb comparació amb amines secundàries sota iguals condicions. Això és degut al fet que l'increment de l'impediment estèric de l'amina terciària, produeix un solapament d'orbital més baix i com a conseqüència genera un enllaç més feble. Aquest fenomen també es manifesta en les diferents propietats redox dels complexos **2-6**, comentats posteriorment. Degut a la geometria imposada pels lligands macrocíclics, els angles C1-Cu1-N1 i C1-Cu1-N3 pels complexos **1-7** són tots 5-9° més petits que 90° mentre que els angles N2-Cu1-N1 i N2-Cu1-N3 són tots ells 4-10° més grans que 90°, excepte pel cas de **1**, que degut a la naturalesa asimètrica del lligand HL¹, produeix angles N1-Cu1-N2 de 85.2°.

Per contra, degut a la geometria dels lligands, els angles N1-Cu1-N3 són més petits de 180°, oscil·lant entre 173.8 i 178.4°, mentre que els angles C1-Cu1-N2 són propers a 180°. Una vegada més aquests angles són substancialment diferents en el complex **1**.

El fet que l'*efecte Meyerstein* per amines terciàries provoqui l'elongació del enllaç Cu-N també es manifesta des del punt de vista estructural a través d'una distorsió geomètrica. Aquesta distorsió engloba els angles de torsió entre els millors plans que contenen el fragment carboni de l'anell aromàtic enfront el millor pla que conté els àtoms C1, Cu1, N1 i N3 (la primera esfera de coordinació del centre metàl·lic excepte l'àtom de nitrogen de l'amina terciària).

Pels complexos **5** i **6**, que contenen amines terciàries, aquest angle de torsió és 9.4° i 9.6° respectivament, mentre que pels

³⁵ G. Golub, H. Cohen, P. Paoletti, A. Bencini, L. Messori, Ivano Bertini, D. Meyerstein; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8353-8361.

complexos **2** i **3** aquesta torsió es redueix a 7.4° i 2.1° respectivament (les equacions matemàtiques utilitzades per obtenir els millors plans, així com les distàncies de tots els àtoms al pla són presentades com a material suplementari). Per tant, aquests últims donen un menor grau de distorsió. És important ressaltar que en tots els casos, els àtoms d'hidrogen enllaçats a amines secundàries (**2** i **3**) són dirigits en la mateixa direcció i per tant, el lligand macrocíclic adopta una conformació *syn*. Aquesta conformació *syn* es mantinguda en el cas dels complexos amb l'amina central metilada (**5** i **6**).

En els complexos **1-3** i **5** els contraions ClO_4^- o CF_3SO_3^- estan feblement associats amb el centre metàl·lic, generant una descompressió octaèdrica tetragonalment distorsionada amb una de les distàncies Cu-O sensiblement més llarga que l'altra (veure **Taula II- 2**). En **6**, s'observa una coordinació similar pel metall però en aquest cas un oxigen prové del contraió i l'altre prové d'una aigua de cristal·lització. El rang de l'angle O-Cu-O oscil·la des de 156.6° fins a 177.3° . En tots els casos, la distància més llarga Cu-O es troba localitzada en la mateixa cara que l'enllaç N-H o N-Me, mentre que la distància més curta es troba exactament a l'altra banda, allí on hi té menys impediment estèric.

Els paràmetres d'enllaç pels complexos **2-6** estan d'acord amb els valors descrits prèviament a la literatura per altres complexos de Cu(III).⁴⁻⁸ Potser la diferència més notable des del punt de vista estructural sigui la feble interacció axial amb els dos àtoms d'oxigen, sigui a partir del contraió o bé per solvents de cristal·lització, donant lloc a estructures hexacoordinades, les quals no han estat prèviament descrites. Aquests factors poden ésser atribuïts al fet que en el nostres cas, l'alt estat d'oxidació del coure, és estabilitzat únicament per un lligand monoaniònic.

En el complex **7**, el centre metàl·lic adopta una geometria similar als casos anteriors excepte en el fet que les posicions

axials són ocupades per lligands Cl i no per àtoms d'oxigen. Aquests àtoms de Cl actuen de pont entre dos centres metàl·lics. Aquest complex presenta dues molècules cristal·logràficament diferents en la seva unitat cel·la (els seus àtoms són etiquetats amb l'addició al final de les lletres "a" o "b" per diferenciar a quina molècula pertanyen; per exemple els àtoms de coure són etiquetats com Cu_{1a} i Cu_{1b}), tot i que els seus paràmetres mètrics són molt similars. L'empaquetament d'aquest complex és remarcable, ja que l'àtom de Cl pontal produeix pseudo-cadenes al llarg de l'eix z com es pot observar en la **Figura II- 3** amb molècules "a" i "b" alternades.

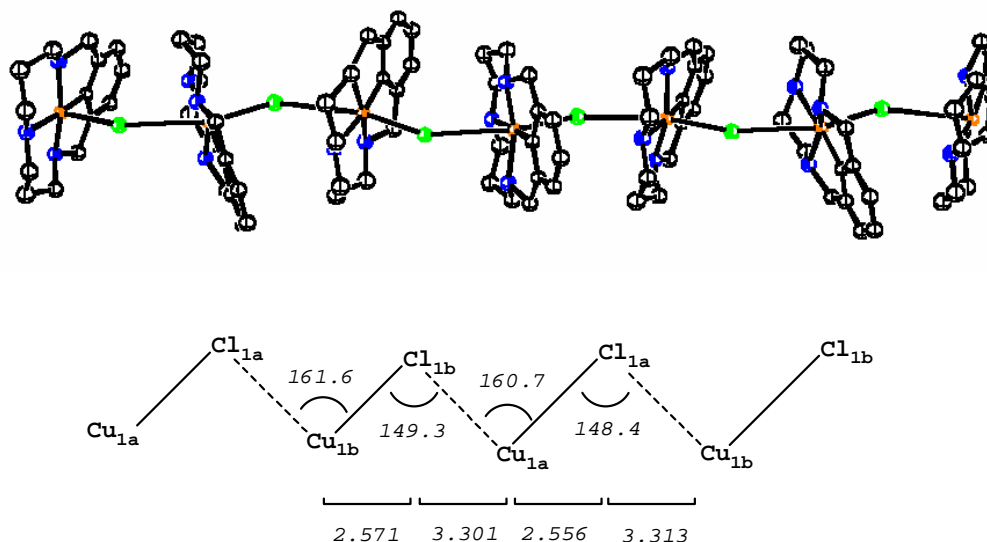
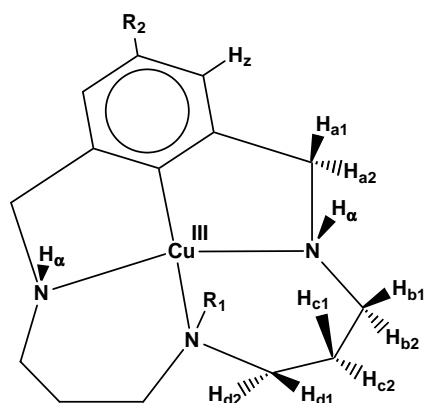


Figura II- 3. Estructura lineal del complex 7, on pot observar-se la formació de les pseudo-cadenes a través d'un àtom de Cl i els paràmetres estructurals més remarcables.

II.4.2. Propietats espectroscòpiques. Els espectres de RMN mono i bidimensionals dels complexos **1-8** i dels seus corresponents lligands HL¹-HL⁶ han estat obtinguts en CD₃CN i presentats com a material suplementari (només s'inclouen els espectres referents als nous complexos). La combinació dels espectres de RMN 1D i 2D permeten identificar de manera inequívoca els diferents protons de dites molècules. L'assignació de cada protó es descrita en la secció experimental i recollida en la **Taula II- 3** en concordança amb la nomenclatura presentada en la **Figura II- 4**, i coincideix amb la mateixa estructura trobada en estat sòlid.



	R ₁	R ₂
2 (ClO ₄) ₂	H _β	H _γ
3 (OTf) ₂	H _β	C(H _ε) ₃
4 (OTf) ₂	H _β	NO ₂
5 (OTf) ₂	C(H _ε) ₃	H _γ
6 (OTf) ₂	C(H _ε) ₃	C(H _ε) ₃

Figura II- 4. Descripció de la nomenclatura utilitzada pels complexos organometàl·lics de Cu(III) per tal de distingir els diferents protons de dites molècules.

En la **Taula II- 3**, definim dos nous paràmetres per tal de determinar la influència en el desplaçament produït per la coordinació del metall **CIS** (*coordination induced shifts*) o bé el desplaçament produït per la metilació **MeIS** (*methylation induced shifts*). El **MeIS** és definit com la diferència en el desplaçament químic produït per la metilació de l'amina central en comparació al lligand o complex amb la corresponent amina secundària. Aquest paràmetre es definit per tal d'analitzar els efectes electrònics produïts per la metilació de dita amina secundària.

Taula II- 3. Desplaçaments químics, CIS i MeIS pels lligands HL²-HL⁶ i complexos 2-6 (veure Figura II- 4 per la nomenclatura utilitzada pels diferents protons).

	HL ²	HL ³	HL ⁴	HL ⁵	MeIS ^a	HL ⁵	MeIS ^a	HL ⁵	MeIS ^a	2(ClO ₄) ₂	CIS ^b	3(OTf) ₂	CIS ^b	4(OTf) ₂	CIS ^b	5(ClO ₄) ₂	CIS ^b	MeIS ^a	6(OTf) ₂	CIS ^b	MeIS ^a	
H _y	7.25	-	-	7.24	-	-	-	7.27	0.02	-	-	-	-	-	-	7.27	0.03	0.00	-	-	-	-
H _z	7.11	6.91	7.95	7.07	6.88	6.95	-0.16	6.78	-0.13	7.90	-0.05	6.95	-0.12	0.00	6.77	-0.11	-0.01	-	-	-	-	-
H _u	*	*	*	*	*	6.12	6.96	6.96	*	*	*	6.33	6.33	7.11	7.11	7.11	7.11	7.11	7.11	7.11	7.11	7.11
H _p	*	*	*	*	*	3.14	3.77	3.77	*	*	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H _{a1}	3.87	3.84	3.98	3.9	0.03	3.84	0.00	4.61	0.68	4.65	0.70	4.75	0.67	4.67	4.67	4.67	4.67	0.05	4.67	0.76	0.06	0.06
H _{a2}						4.49	4.42	4.42	4.55	4.55	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52
H _{b1}	2.84	2.78	2.77	2.5	-0.34	2.5	-0.26	3.09	0.02	3.27	0.43	2.64	-0.01	3.05	3.05	3.05	3.05	0.00	3.37	0.76	0.05	0.05
H _{b2}						2.63	3.15	3.15	3.15	3.15	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
H _{c1}	1.68	1.66	1.65	1.63	-0.05	1.61	-0.05	1.77	0.23	2.10	0.38	1.96	0.31	2.15	2.15	2.15	2.15	0.42	2.33	0.57	0.14	0.14
H _{c2}	-	-	-	-	-	2.04	1.98	1.98	1.98	1.98	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	2.02	2.02	2.02	2.02
H _{d1}	2.56	2.52	2.53	2.49	-0.07	2.46	-0.06	2.99	0.53	2.90	0.48	2.97	0.52	3.08	3.08	3.08	3.08	0.67	3.21	0.49	-0.06	-0.06
H _{d2}	-	-	-	-	-	3.18	3.10	3.10	3.10	3.12	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.68	2.68	2.68	2.68
H _e	-	-	-	2.01	2	-	-	-	-	-	2.73	2.73	2.73	2.73	2.73	2.73	2.73	2.73	2.91	0.91	0.91	0.91
H _f	-	2.34	-	-	2.30	-	-	2.31	-0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.28	-0.02	-0.03	-0.03

^a el valor de MeIS significa la diferència en el desplaçament químic per un protó determinat, quan es compara el lligand o complex N secundari respecte el lligand o complex N-metilat (N terciari).

^b el valor de CIS significa la diferència en el desplaçament químic per un protó determinat, quan es compara el complex respecte el lligand lliure.

* no s'observa.

Observant la **Taula II- 3**, s'extreuen les següents conclusions: a) per ambdós casos, lligands i complexos, el grup metil i el nitro situats en l'anell aromàtic tenen una forta influència en el desplaçament de la resta de protons aromàtics, una destacada influència sobre els protons benzílics i una influència gairebé insignificant sobre els protons alifàtics de dits lligands; b) en tots els casos, excepte pels protons aromàtics, la complexació dona un valor positiu de **CIS**, on els valors més elevats d'aquest són observats pels protons benzílics i pels metils amínics (0.6-0.7 ppm). Els valors negatius de **CIS** pels protons aromàtics suggereix que l'anell aromàtic, a més d'actuar com a lligand σ -donor, també actua com a feble lligand π -acceptor; c) pels lligands, els protons metilènics (H_{b-d}), veïns de l'amina central, presenten un valor negatiu de **MeIS** en tots els casos com a conseqüència de l'efecte donador del grup metil. Com es d'esperar, els protons α (H_d) són els majoritàriament afectats; d) un efecte contrari es observat en els protons H_{b-d} pels complexos, els quals presenten un valor positiu de **MeIS**. En aquest cas, els protons més influenciats són ara H_c , els quals es troben en una posició β respecte l'amina central, seguit pels protons H_d , i finalment per H_b . La inversió de **MeIS** per complexos determina que des d'un punt de vista electrònic, el grup metil situat sobre l'amina central, paradoxalment, té un efecte electroatraient. Això és confirmat pels potencials redox $E_{1/2}$ de la parella Cu(III)/Cu(II) per amines terciàries, les quals són desplaçades anòdicament en relació als complexos que contenen amines secundàries.

Aquest efecte havia estat prèviament observat en solucions aquoses,³⁵ per complexos macrocíclics de Cu(II) no-organometàl·lics i va ésser atribuïda a diferents factors, com per exemple la formació d'enllaços d'hidrogen entre les amines secundàries i les molècules de solvent o bé a la disminució del solapament d'orbitals entre metall-lligand degut a efectes estèrics generats per l'amina terciària metilada, que desplaça el parell d'electrons fora del pla principal on es troba localitzat el centre metàl·lic. Efectivament, aquest efecte pot també ésser observat en els nostres complexos, on els productes

N-metilats **5-6** tenen els angles més grans entre els plans definits pels àtoms de carboni de l'anell aromàtic i els àtoms C1, Cu1, N1 i N2.

Referent a l'espectroscòpia UV-vis, els espectres dels complexos **2-7** es troben recollits en la **Figura II- 5**, mentre que els valors de λ_{\max} i els corresponents coeficients d'extinció es troben descrits a la part experimental i a la **Taula II- 4**.

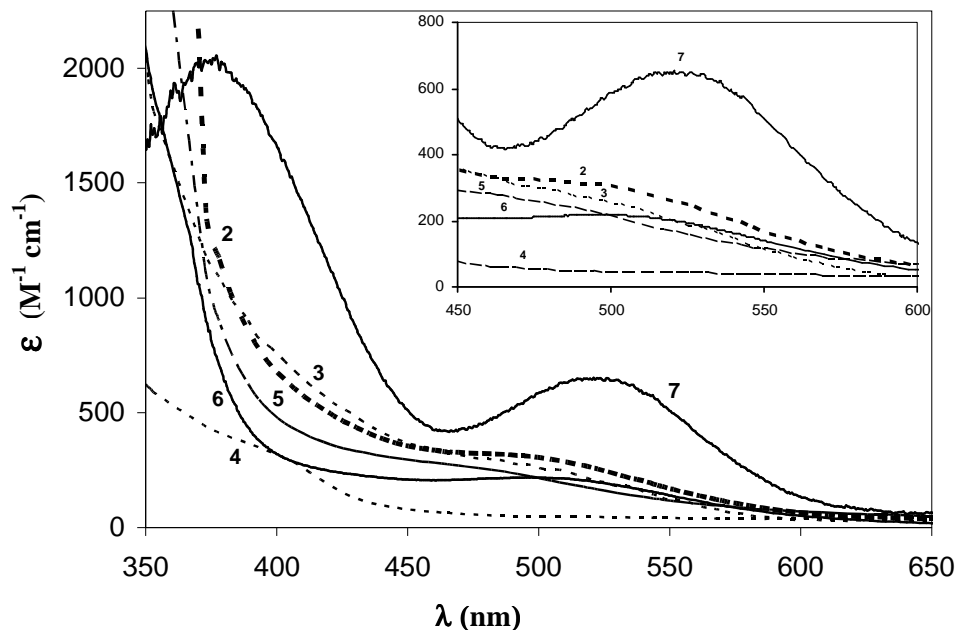


Figura II- 5. Espectres UV-Vis pels complexos **2-7**.

Per sota de 300 nm els complexos **2-7** presenten una banda molt intensa i una altra de menor intensitat però ample en el rang de 370-520 nm, que pot ésser assignada a dues transicions molt properes corresponents a transferències de càrrega lligand metall (LMCT) $\pi-d_{x^2-y^2}$.³⁶ En la **Figura II- 5** i en la **Taula II- 4** (veure també els espectres deconvolucionats a la part de material suplementari), els complexos **3, 5 i 6** pateixen un desplaçament cap al vermell de les bandes LMCT respecte al

³⁶ E. I. Solomon M. E. Hanson in "Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy. Vol 2, Chap. 1. Eds. E. I Solomon, A. B. P. Lever/Lever. John Wiley & Sons, 1999.

complex **2**, mentre que el complex **4** és l'únic que pateix un desplaçament cap al blau en comparació a **2**.

Taula II- 4. Valors UV-vis calculats i experimentals assignats a les transicions $\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$.

	$\pi_1 \rightarrow d_{x^2-y^2}$		$\pi_2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$	
	λ_{\max} (exp. ^a)	λ_{\max} (teòric)	λ_{\max} (exp.)	λ_{\max} (teòric)
2	390(0.68)	552	463	608
3	388(0.48)	617	487	649 ^b
4	277(0.26)	496	380	567
5	393(0.22)	560	478	623
6	397(0.39)	634	503	661 ^b
7	328(0.50)	469	386	497

^a en parèntesis trobem els coeficients d'extinció.

^b les energies dels orbitals π_1 i π_2 són invertides en consideració amb els altres complexos, veure text i **Esquema II- 3** per detalls.

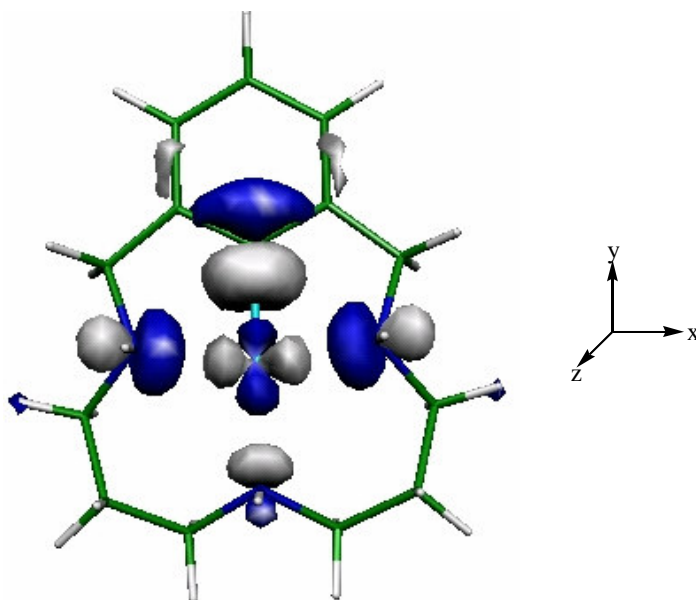
Es van dur a terme una sèrie de càlculs DFT (veure l'apartat de detalls computacionals) en els complexos **2-7** per tal d'elucidar les seves propietats electròniques i entendre la naturalesa de les transicions observades en l'espectre UV-vis. L'estructura del complex **2** es va optimitzar mitjançant càlculs DFT obtenint una excel·lent concordança amb les dades experimentals obtingudes de la resolució de l'estructura cristal·lina de dita molècula mitjançant difracció de raigs X (veure estructura calculada i la comparació dels paràmetres geomètrics en el material suplementari), la qual cosa valida el mètode teòric empleat per l'optimització geomètrica en aquests sistemes particulars.

A partir dels càlculs DFT depenents del temps realitzats sobre el complex **2**, s'arriba a la conclusió que la banda més intensa per sota de 300 nm implica com a principal orbital d'arribada, l'orbital frontera LUMO descrit a la **Figura II- 6(a)** pel complex **2** (només existeixen petites diferències per la resta de complexos **2-7**), i com a principal orbital de partida, l'orbital σ_1 descrit a la **Figura II- 6(b)**.

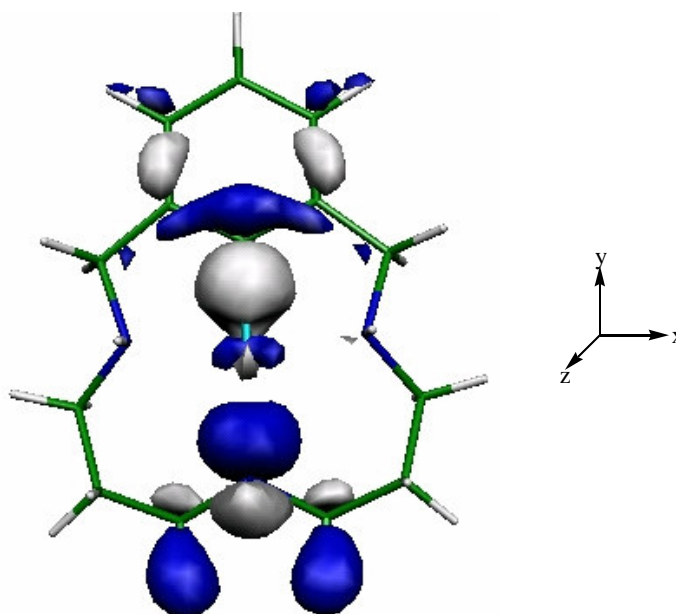
L'orbital LUMO és principalment una combinació de l'orbital $d_{x^2-y^2}$ de l'àtom de Cu i els orbitals p dels àtoms de nitrogen i de carboni que participen en l'enllaç Cu-C.

Per 7 existeix una contribució extra degut a l'orbital p_z del Cl.

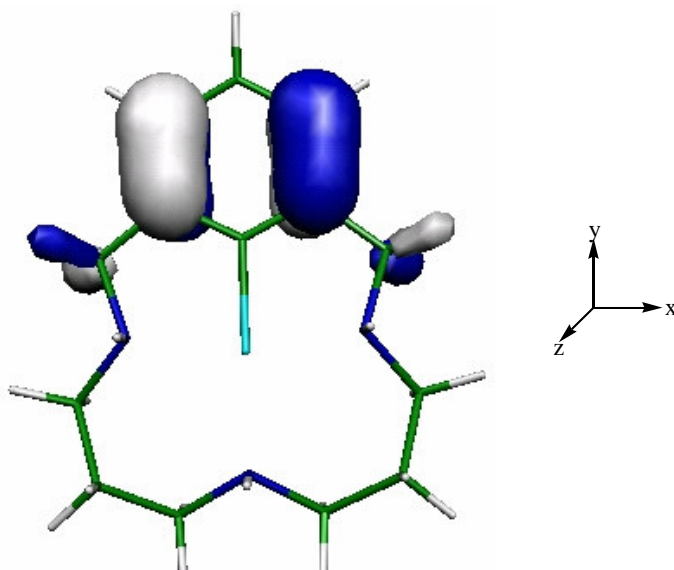
(a)



(b)



(c)



(d)

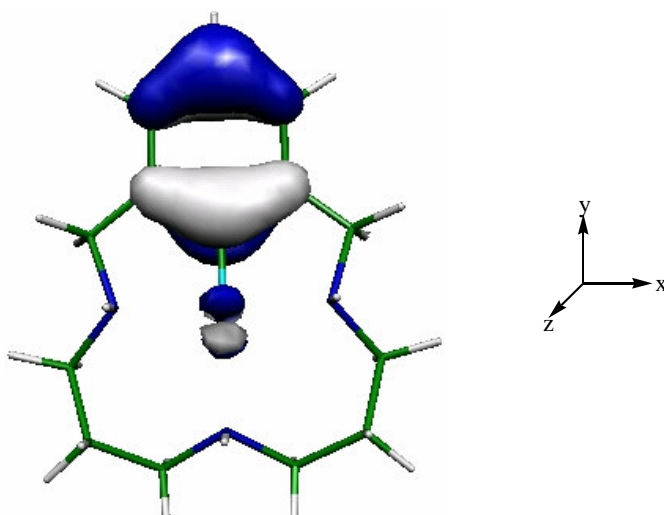


Figura II- 6. Representació 3D dels orbitals implicats en la excitació calculada més representativa de l'espectre UV-Vis pel complex **2**: (a) l'orbital LUMO, (b) l'orbital de partida (σ_1) implicat en la banda de major energia, c) l'orbital de partida (π_1) implicat en l'excitació més intensa π - $d_{x^2-y^2}$, i (d) l'orbital de partida (π_2) implicat en l'excitació de menor intensitat π - $d_{x^2-y^2}$. Els valors d'isosuperfície es disposen entre -0.05 i 0.05 unitats atòmiques.

L'orbital σ_1 , descrit a la **Figura II- 6(b)**, es format essencialment pels orbitals p_y dels àtoms continguts en l'eix N2-Cu1-Cl1. Aquest orbital és el HOMO-2, excepte pel complex **4** que correspon al HOMO-3 degut a l'aparició d'un orbital amb caràcter principalment nitro com a HOMO-2,³⁷ i pel complex **7** en el qual l'orbital σ_1 és el HOMO-6 degut a la intercalació de tres orbitals amb caràcter antienllaçant Cu-Cl, i un altre relacionat amb als enllaços Cu1-N1 i Cu1-N3 com a HOMO-5.³⁸

La banda $\pi-d_{x^2-y^2}$ LMCT es compon principalment de dues excitacions de transferència de càrrega del lligand al metall. El principal orbital d'arribada implicat és el LUMO (veure **Figura II- 6(a)**), però l'orbital de partida varia depenent del sistema. L'excitació més intensa és la que parteix de l'orbital π_1 , (veure **Figura II- 6(c)**), mentre que la menys intensa és la que parteix de l'orbital π_2 (veure **Figura II- 6(d)**).

En aquest últim, hi ha una petita contribució de l'orbital p_y i p_z corresponents a l'àtom de coure. Aquesta contribució esdevé més important pel complex **7**.

Els orbitals π_1 i π_2 són els orbitals HOMO i HOMO-1 pels complexos **2**, **4** i **5**. Per la resta de complexos, aquests dos orbitals són intercanviables, excepte pel complex **7**, pel qual els orbitals π_1 i π_2 són el HOMO-3 i HOMO-4, respectivament.

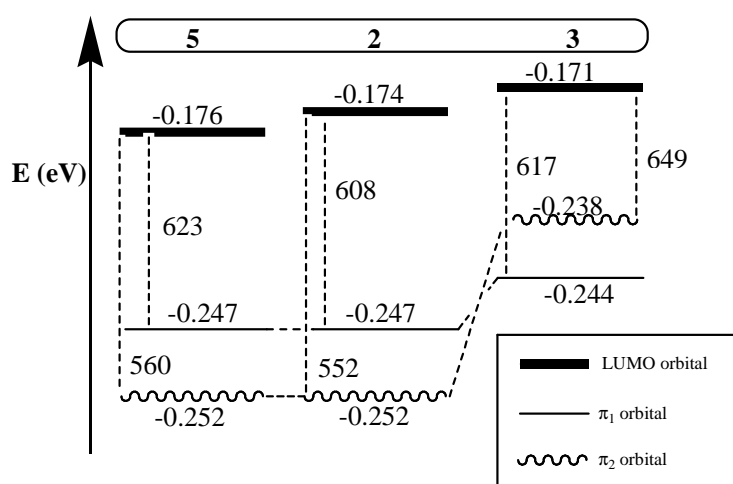
El solvent exerceix una forta influència sobre l'energia de la banda $\pi-d_{x^2-y^2}$ LMCT i una menor influència sobre la banda situada a longituds d'ona inferiors a 300 nm. Després d'incloure aquest efecte en els càlculs, la banda $\pi-d_{x^2-y^2}$ LMCT apareix desplaçada al blau, essent aquest desplaçament més rellevant per dissolvents amb una constant dielèctrica elevada.

³⁷ La transició des del HOMO-2 al orbital LUMO en el complex **4** és de baixa intensitat i no pot ésser observada experimentalment.

³⁸ Les transicions des dels orbitals HOMO, HOMO-1, HOMO-2 a l'orbital LUMO en el complex **7** donen un increment de la banda experimental observada a 522 nm i la transició des de l'orbital HOMO-5 a l'orbital LUMO en **7** dona una banda per sota de 300 nm, la qual no és observada separatament.

L'Esquema II- 3 dóna l'energia dels orbitals i els valors de longitud d'ona per les dues excitacions implicades en aquesta banda π - $d_{x^2-y^2}$, mentre que en la Taula II- 4 es recullen els principals trets de les transicions LMCT experimentals i calculades.

Esquema II- 3. Diagrama d'orbitals d'energia qualitativa implicats en la banda π - $d_{x^2-y^2}$ LMCT pels complexos 2, 3 i 5. Les energies dels orbitals són donades en eV i les longituds d'ona de les excitacions en nm.



Com podem observar amb l'excepció de 4, la transició experimental $\pi_1 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ es troba relativament poc afectada, mentre que la banda més baixa és la més sensible a l'efecte del substituent i fortament correlacionada amb els càlculs DFT amb un desplaçament d'aproximadament 150 nm. La transició $\pi_1 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ també correlaciona bé, excepte per 3, la qual presenta una petita sobreestimació de la longitud d'ona de la transició. La metilació de l'anell aromàtic de l'espècie 2 per donar lloc a l'espècie 3, produeix un major efecte sobre la banda π_2 - $d_{x^2-y^2}$, que la metilació de l'amina per donar lloc a 5. En ambdós casos,

es produeix un desplaçament de la banda cap al vermell, essent la magnitud del desplaçament més o menys dues vegades més llarg si la metilació té lloc sobre l'anell aromàtic que no sobre l'amina.

De fet, a partir dels valors de λ_{\max} de la **Taula II- 4** per la banda LMCT $\pi_2-d_{x^2-y^2}$, es troba que el complex **3** té un valor de λ_{\max} de 41 nm més gran que per **2** (experimentalment el desplaçament al vermell és de 24 nm) mentre que per **5** aquest valor és de només 15 nm més gran (experimentalment el desplaçament és de 15 nm). La inserció d'una unitat de metil en ambdós llocs dóna un desplaçament cap a longituds d'ona majors de 53 nm respecte **2** (experimentalment el valor és de 40 nm).

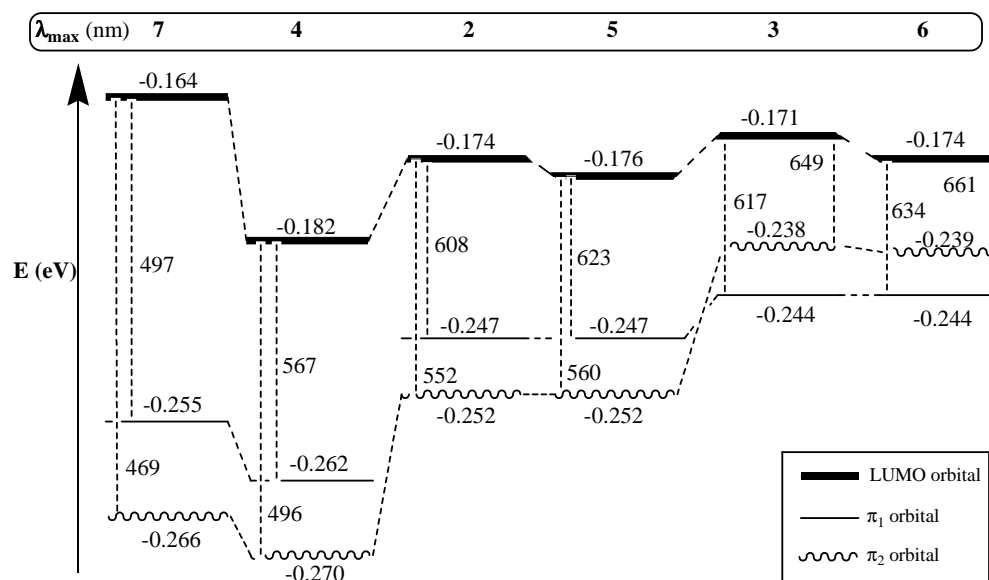
Prenent **2** com a referència, es va trobar que l'energia dels orbitals π_1 i π_2 es manté constant després de la metilació de l'amina (complex **5**) mentre que el LUMO pateix una lleu estabilització, com era d'esperar, tenint en compte el fet que el grup metil es comporta com un grup electroacceptor en aquestes espècies en particular (**Esquema II- 3**). La metilació de l'anell aromàtic en el complex **3** provoca l'efecte contrari en el LUMO, desestabilitzant-lo, la qual cosa no és sorprenent si es considera que el grup metil té un efecte electrodonador en aquesta posició. En aquest sentit, també es produeix una significant desestabilització dels orbitals π_1 i π_2 en el complex **3**.

De fet, l'orbital π_2 pateix una major desestabilització que π_1 perquè el grup metil coordinat al carboni aromàtic contribueix al orbital π_2 amb una interacció antienllaçant mentre aquesta no participa en l'orbital π_1 (veure orbitals implicats π_1 i π_2 en la **Figura II- 6**). La significant desestabilització dels orbitals π_1 i π_2 en el complex **3** explica el major desplaçament al vermell en dit complex respecte el complex **5**. Els orbitals del complex **6** tenen un comportament similar al complex **3**.

La inserció d'un grup nitro (complex **4**) en l'anell aromàtic produeix un desplaçament al blau de 41 nm respecte **2** (el valor

experimental és de 83 nm), un valor relativament llarg degut al fet que l'energia dels orbitals experimenten majors canvis. La raó es troba en la major estabilització dels orbitals π_1 i π_2 respecte al LUMO, donant com a resultat una major diferència energètica (veure l'**Esquema II- 4**). L'estabilització d'aquests orbitals és previsible tenint en compte que el grup nitro actua com a substituent electroacceptor.

Esquema II- 4. Diagrama d'orbitals d'energia qualitativa implicats en la banda π - $d_{x^2-y^2}$ LMCT pels complexos 2-7. Les energies dels orbitals són donades en eV i les longituds d'ona de les excitacions en nm.

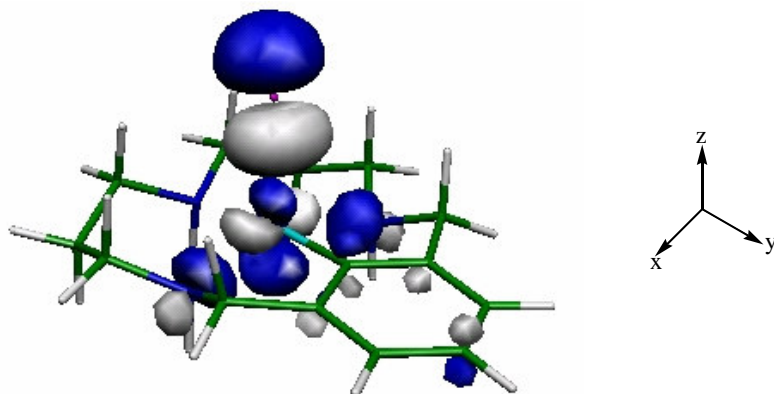


Pel complex 7, trobem dues bandes experimentals situades a 375 nm i 522 nm. Mitjançant el programa Gaussian deconvolution, la primera banda experimental pot ésser dividida en dues bandes, una a 327 nm i l'altra a 386 nm.

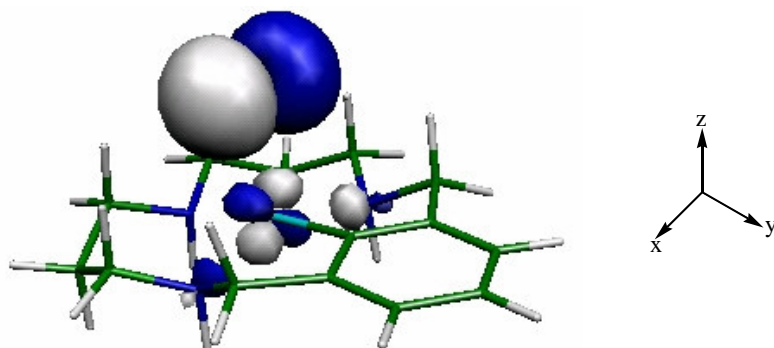
En aquest cas, els càlculs teòrics esdevenen una eina útil per indicar si la naturalesa dels principals orbitals implicats en aquestes transicions és més o menys el mateix que la banda π - $d_{x^2-y^2}$ MLCT pels altres complexos. I és que aquesta banda també

es composta per les mateixes excitacions $\pi_1 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ i $\pi_2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ trobades en els complexos de 2-6.

(a)



(b)



(c)

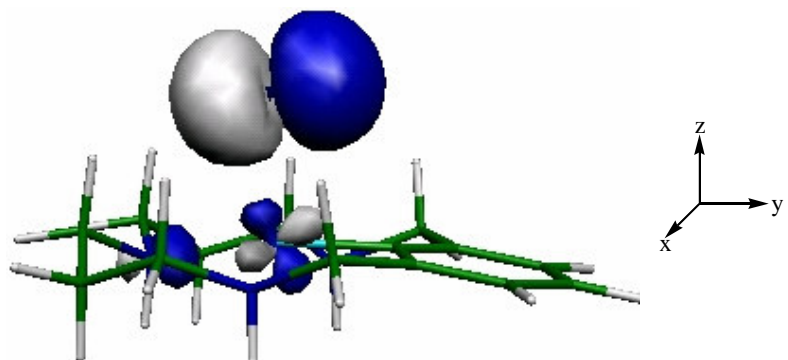


Figura II- 7. Representació 3D dels orbitals de partida implicats en l'excitació situada a 522 nm en l'espectre UV-Vis experimental del complex 7: orbitals (a) HOMO; (b) HOMO-1; i (c) HOMO-2. Els valors d'isosuperfície es disposen entre -0.05 i 0.05 unitats atòmiques.

Els nostres càlculs indiquen un desplaçament de 115 nm cap al blau respecte **2**, el qual concorda amb el valor experimental de 77 nm per la banda de 386 nm. El llarg desplaçament cap a longituds d'ona més baixes es degut a la important desestabilització de l'orbital LUMO i al mateix temps a una important estabilització dels orbitals π_1 i π_2 en aquest complex. La desestabilització de l'orbital LUMO pot ésser atribuïda a la transferència de càrrega (0.62e) de l'anió clorur al complex **2** en la formació del complex **7**. El desplaçament teòric cap al blau de $\pi_2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ en **7** comparat amb **2**, és degut al fet que els càlculs teòrics del complex **7** han estat realitzats usant només un monòmer de la pseudo-cadena obtinguda per difracció de raigs X i descrita en la **Figura II- 3**.

Per altra banda, la banda experimental situada a 522 nm es troba relacionada a tres transicions que parteixen dels orbitals antienllaçants π^* de l'enllaç Cu-Cl (HOMO, HOMO-1 i HOMO-2) (veure **Figura II- 7**) i finalitza a l'orbital LUMO.

Finalment, els nostres càlculs també permeten predir de manera similar les altes intensitats de les dues bandes observades experimentalment a 375 i 522 nm.

II.4.3. Propietats redox. Les propietats redox dels complexos **1-8** han estat estudiades mitjançant voltametries cícliques i tècniques coloumbimètriques i els seus paràmetres electroquímics es troben recollits en la **Taula II- 5**. La **Figura II- 8** presenta els voltamperogrames cíclics dels complexos **2-6**, on podem observar una ona químicament o electroquímicament quasireversible corresponent a la parella redox Cu(III)/Cu(II). Mitjançant experiments coloumbimètrics aconseguim la reducció dels complexos a l'estat d'oxidació II, observant que aquests no són estables i acaben patint reaccions irreversibles de descomposició. La parella redox Cu(III)/Cu(II) com és d'esperar es troba desplaçada per l'efecte electrònic produït pels substituents benzílics, així com per la substitució de l'amina central.

Taula II- 5. Paràmetres electroquímics trobats pels complexos 1-8.

Complex	$E_{1/2}$ (mV)	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	ΔE (mV)	$I_{p,a}/I_{p,c}$
1(ClO ₄) ₂					
2(OTf) ₂	-163	-0.116	-0.210	94	0.9
3(OTf) ₂	-201	-0.152	-0.250	98	0.6
4(OTf) ₂	6	0.076	-0.063	139	0.9
5(ClO ₄) ₂	-103	-0.056	-0.150	94	0.9
6(OTf) ₂	-129	-0.084	-0.174	90	0.8
7(ClO ₄) ₂	--	--	-0.400	--	--
8(OTf) ₂	-271	-0.148	-0.394	246	1

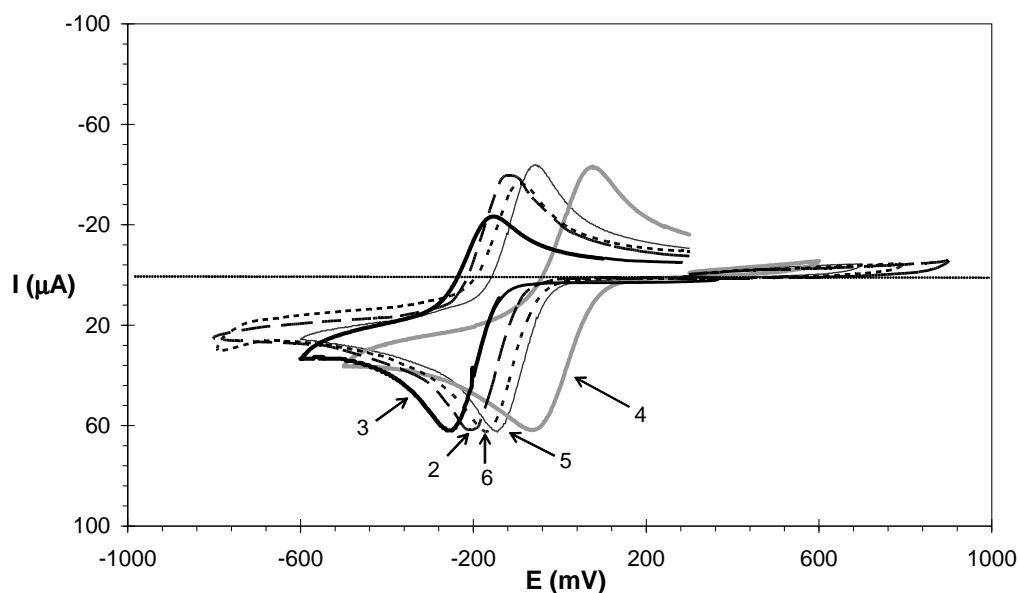


Figura II- 8. Voltametries cícliques pels complexos 2-6.

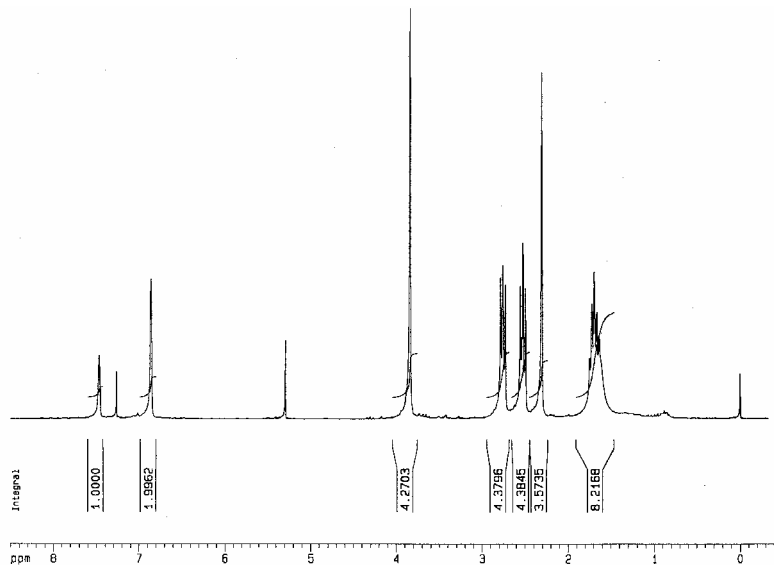
A fi d'avaluar aquests efectes electrònics, la parella redox Cu(III)/Cu(II) pel complex **2** ($E_{1/2} = -0.163$ V; $E_{p,a} = -0.116$ V, $E_{p,c} = -0.210$ V; $\Delta E = 94$ mV) és presa com a referència. Així doncs, substituents electroacceptors en l'anell aromàtic produiran una desestabilització de l'estat d'oxidació +3, de manera que el valor de $E_{1/2}$ pel complex **4** es trobarà fortament

desplaçat catòdicament 169 mV ($E_{1/2} = 0.006$ V; $E_{p,a} = 0.076$ V, $E_{p,c} = -0.063$ V; $\Delta E = 139$ mV). Per altra banda, substituents electrodonadors, com és el cas del complex **3**, produirà un efecte contrari estabilitzant el Cu(III) i com a conseqüència tindrà lloc un desplaçament cap al ànode de 38 mV respecte el complex **2** ($E_{1/2} = -0.201$ V; $E_{p,a} = -0.152$ V, $E_{p,c} = -0.250$ V; $\Delta E = 98$ mV). La baixa capacitat de solapament dels orbitals de les amines terciàries en comparació amb les amines secundàries produeix una disminució de la capacitat sigma donadora de les primeres respecte a les segones, manifestant-se de forma general amb un desplaçament del potencial d'ona mitja $E_{1/2}$ cap al càtode o potencials més grans. Aquest efecte és observat per **5**, on l'amina central es troba metilada, i per tant es produeix un significat desplaçament de 60 mV en direcció catòdica ($E_{1/2} = -0.103$ V; $E_{p,a} = -0.056$ V, $E_{p,c} = -0.150$ V; $\Delta E = 94$ mV). En el complex **6** es troben competint els dos efectes, la capacitat electrodonadora de la metilació de l'anell aromàtic en contra de la pobra capacitat sigma donadora de l'amina terciària, traduint-se en un desplaçament catòdic de 34 mV respecte complex **2** ($E_{1/2} = -0.129$ V; $E_{p,a} = -0.084$ V, $E_{p,c} = -0.174$ V; $\Delta E = 90$ mV). A més, els efectes electrònics estan relacionats amb l'estabilitat cinètica dels corresponents complexos de Cu(II); així doncs, el complex **4** té el valor més alt de I ($I_{p,a}/I_{p,c}$) mentre que el complex **3** té el valor més baix, confirmant el fet que grups electroatracients estabilitzen l'estat d'oxidació + II mentre que grups electrodonors afavoreixen l'estat d'oxidació + III. El comportament del complex **7** és radicalment diferent exposant una ona irreversible desplaçada catòdicament a -0.4 V. En conclusió, una família de complexos de Cu(III) contenint lligands triazamacrocíclics han estat descrits i les seves propietats estructurals, espectroscòpiques i redox han estat estudiades. Aquesta àmplia família de complexos contenen un gran interès perquè permeten descriure les propietats dels complexos de Cu en un estat d'oxidació poc habitual i a més ens han permès mesurar de manera quantitativa l'efecte Meyerstein.

II.5. Material Suplementari.

Figura II- S 1. Espectres RMN (200 MHz, 298 K, CD₃CN) del lligand HL³: (a) ¹H NMR i (b) ¹³C NMR.

(a)



(b)

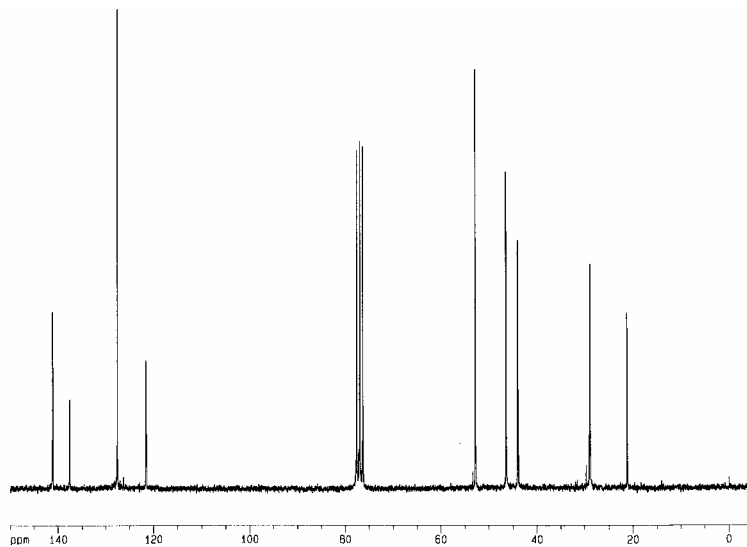
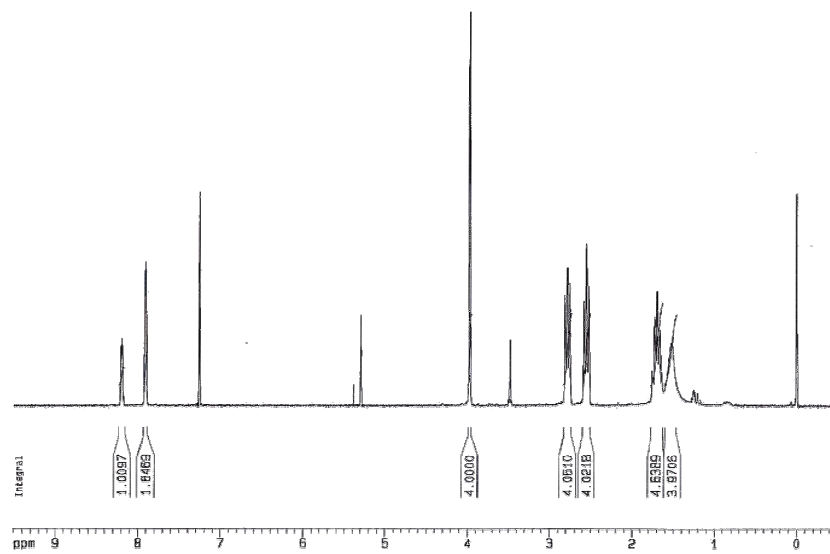


Figura II- S 2. Espectres de RMN (200 MHz, 298 K, CD₃CN) del lligand HL⁴: (a) ¹H NMR i (b) ¹³C NMR.

(a)



(b)

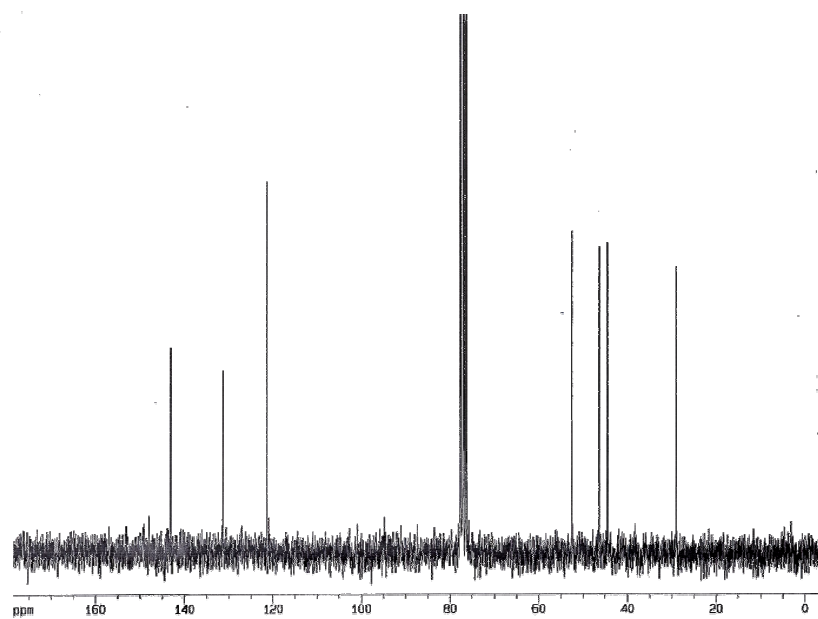
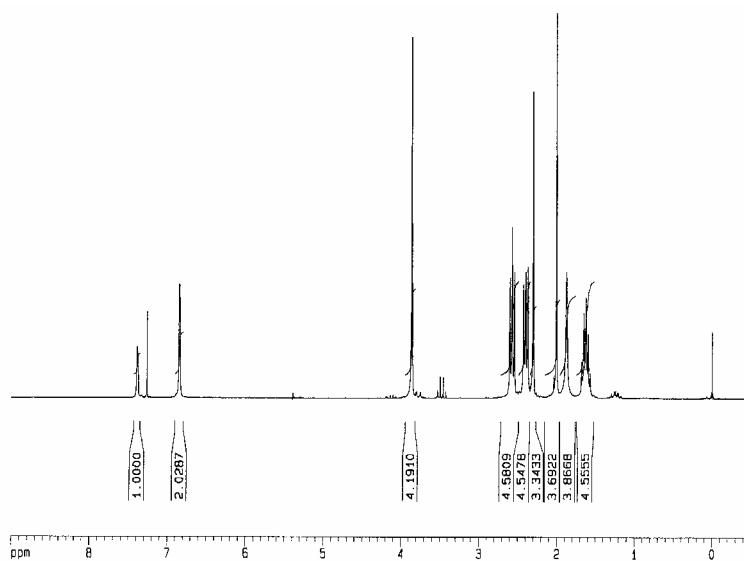


Figura II- S 3. Espectres de RMN (200 MHz, 298 K, CD₃CN) del lligand HL⁶: (a) ¹H NMR i (b) ¹³C NMR.

(a)



(b)

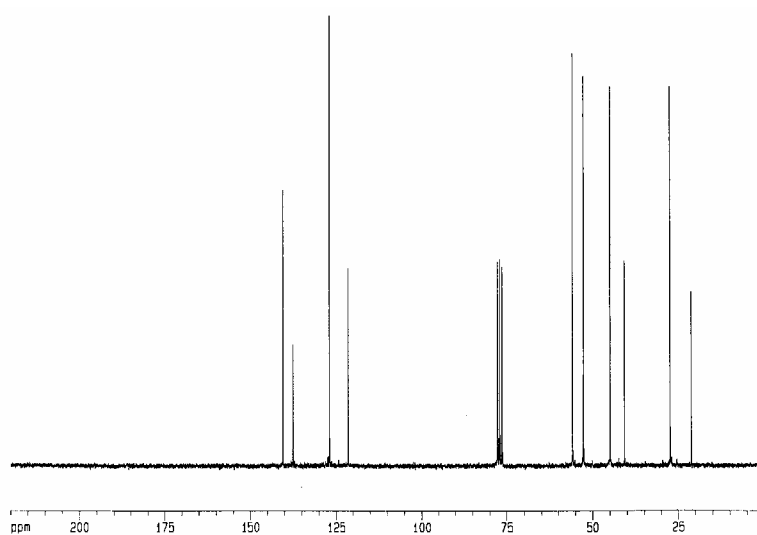
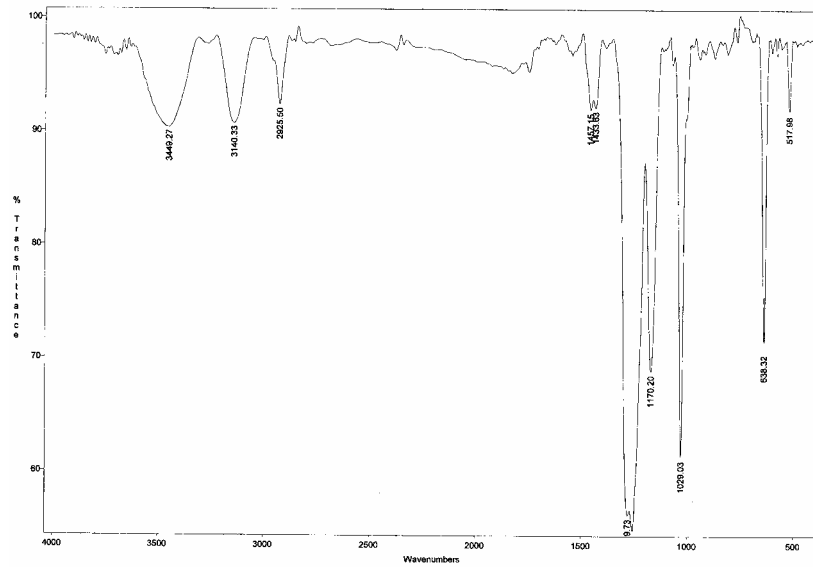


Figura II- S 4. Espectres IR dels diferents complexos organometàl·lics (a) $3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, i (b) $6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

(a)



(b)

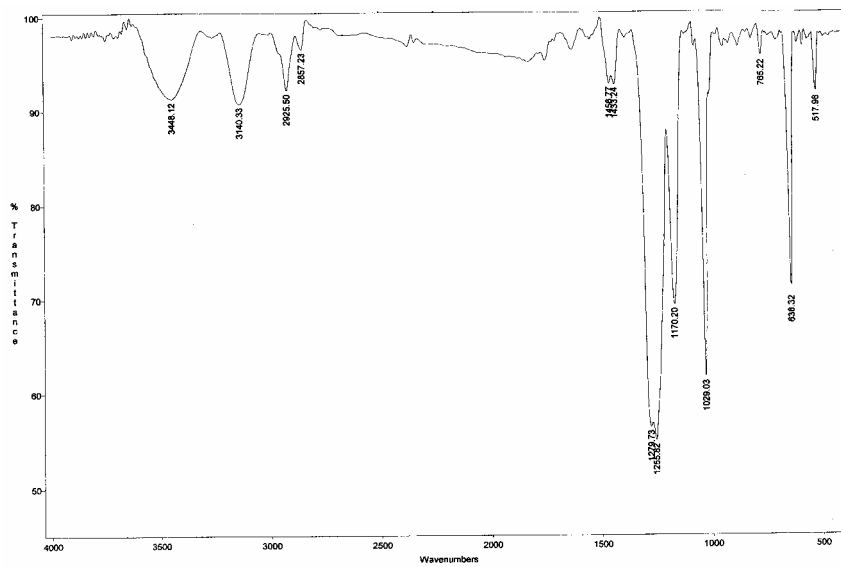
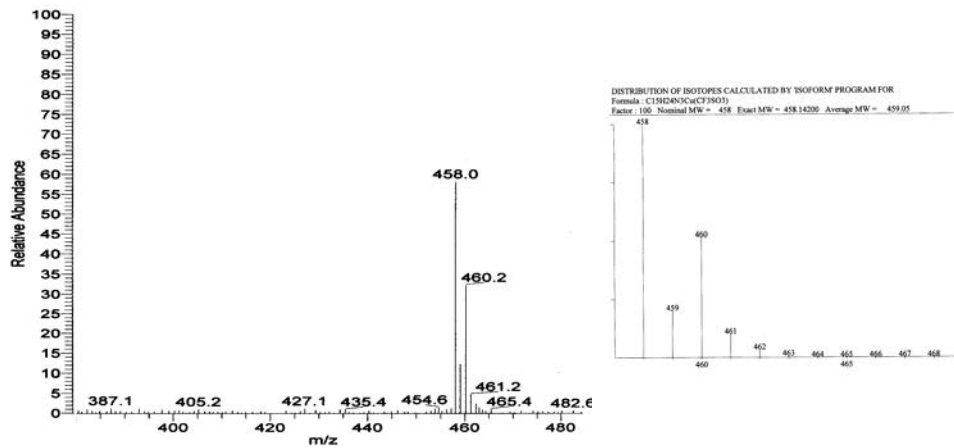


Figura II- S 5. Espectres ESI-MS dels diferents complexos de Cu(III) (a) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i (b) $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^6)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. A la part de la dreta es presenta la simulació corresponent als diferents fragments.

(a)



(b)

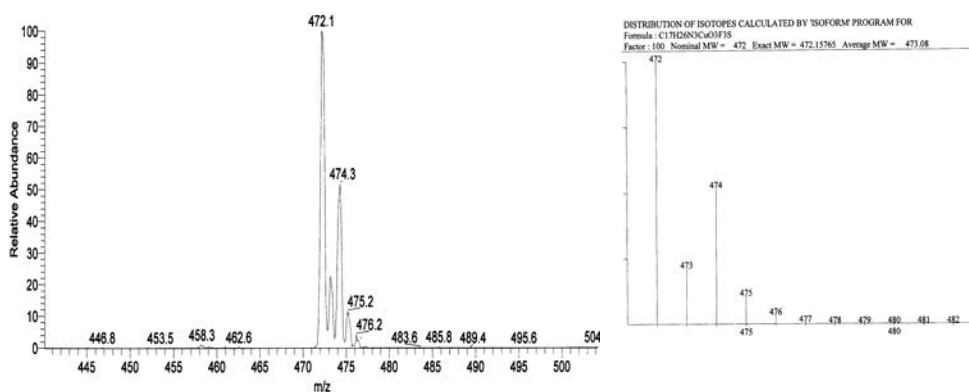
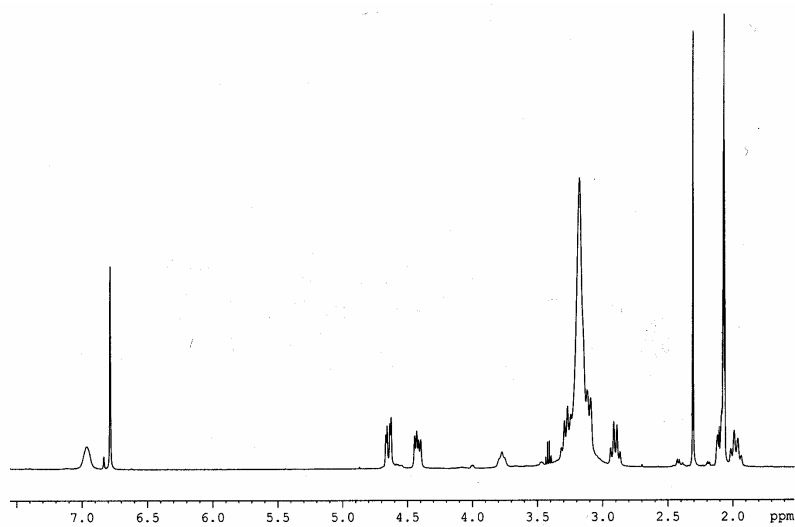
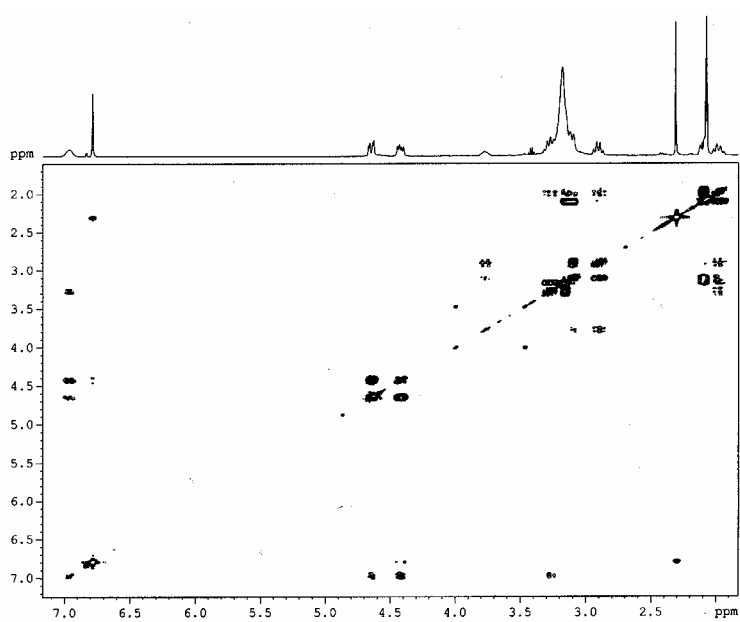


Figura II- S 6. Espectres de RMN (500 MHz, 298 K, CD₃CN) del complex [Cu^{III}(L³)](CF₃SO₃)₂, 3(CF₃SO₃)₂: (a) ¹H NMR, (b) COSY, (c) NOESY, (d) HMBC.

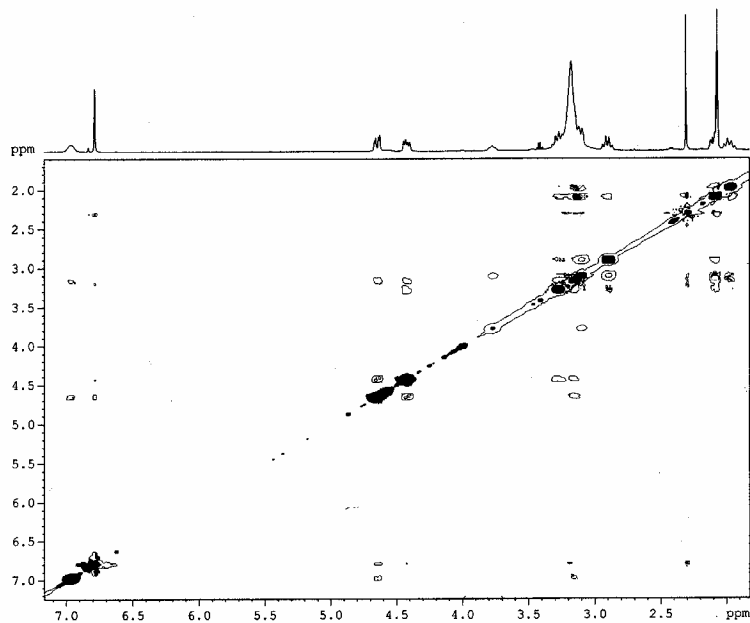
(a)



(b)



(c)



(d)

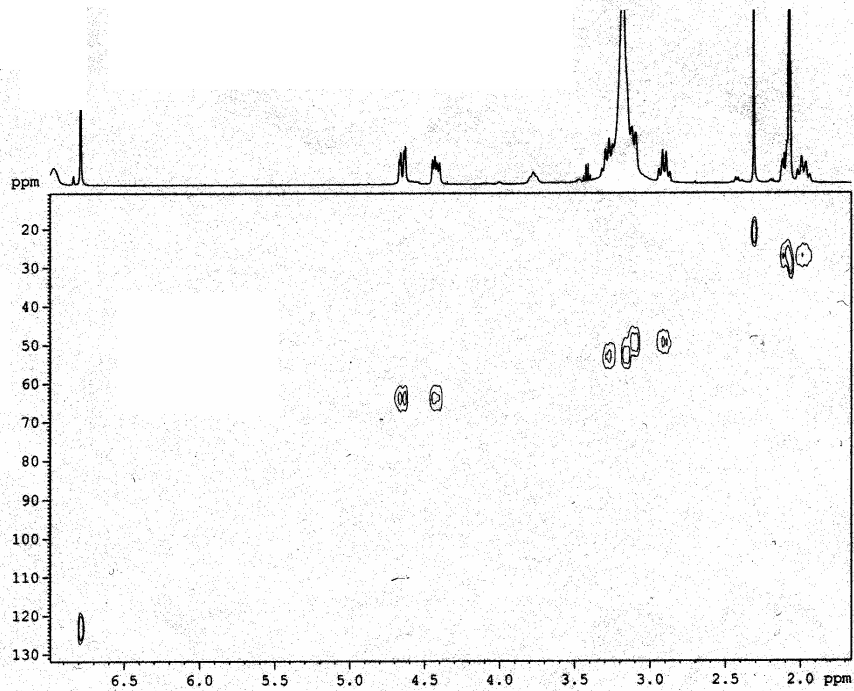
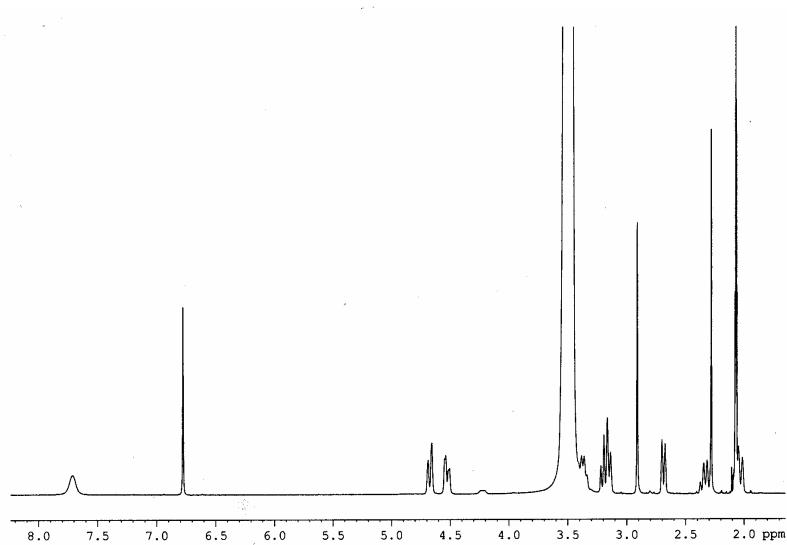
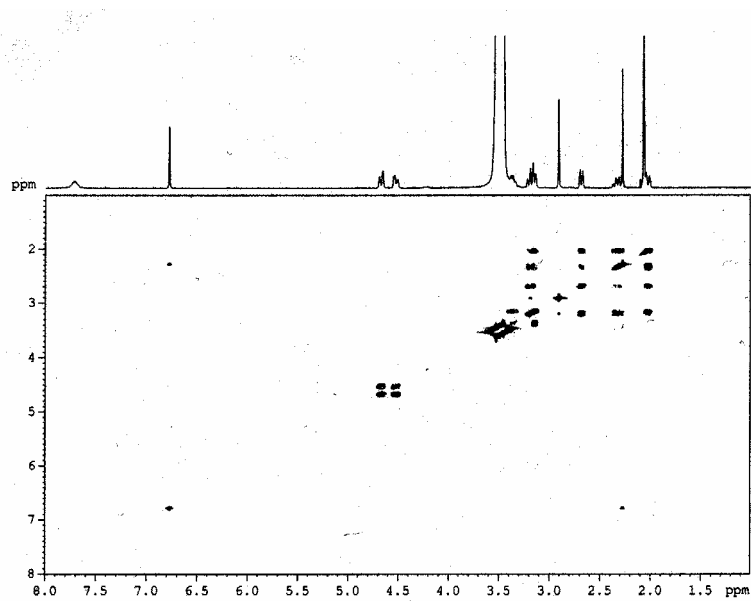


Figura II- S 7. Espectres de RMN (500 MHz, 298 K, CD₃CN) del complex [Cu^{III}(L⁶)](CF₃SO₃)₂, **6**(CF₃SO₃)₂: (a) ¹H NMR, (b) COSY, (c) NOESY, (d) HMBC.

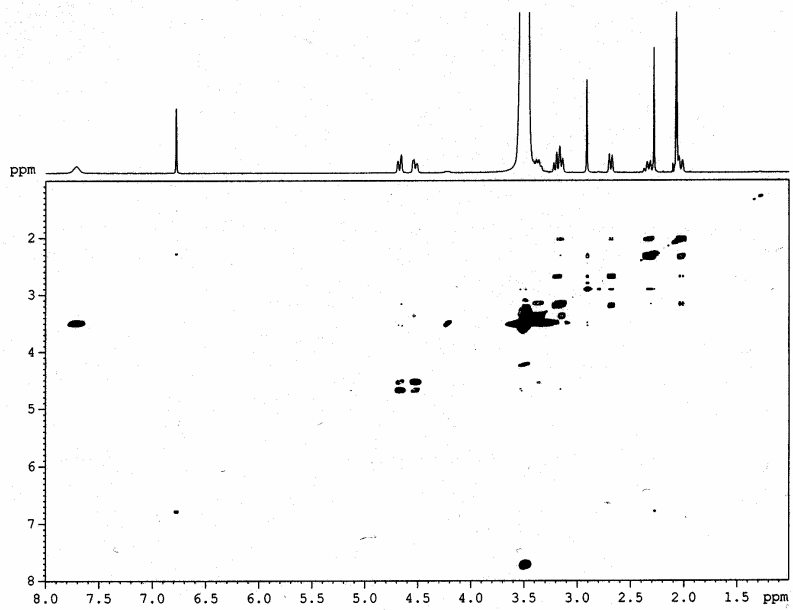
(a)



(b)



(c)



(d)

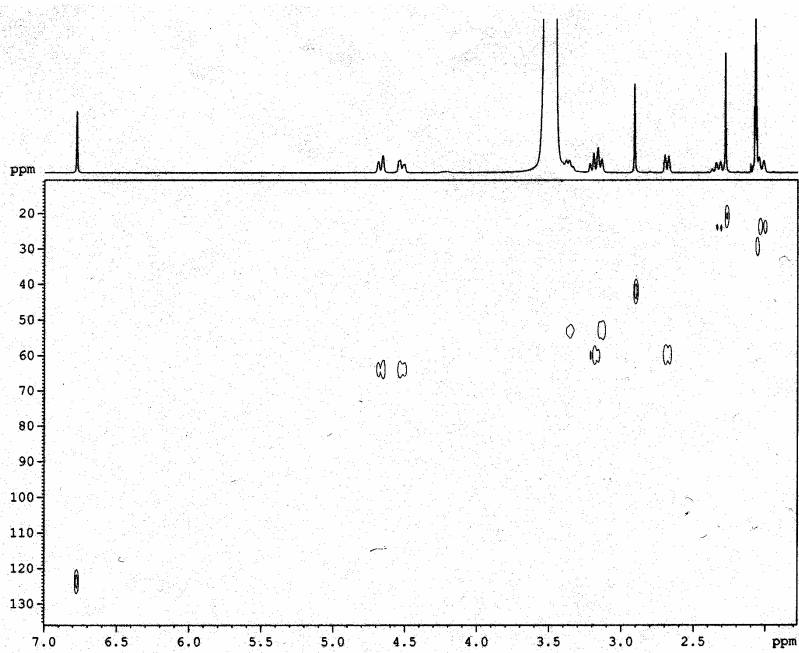
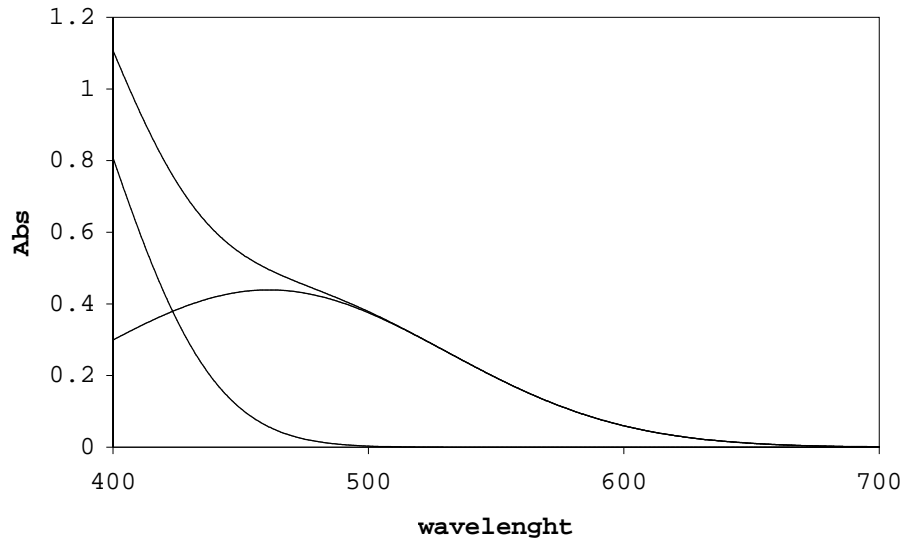
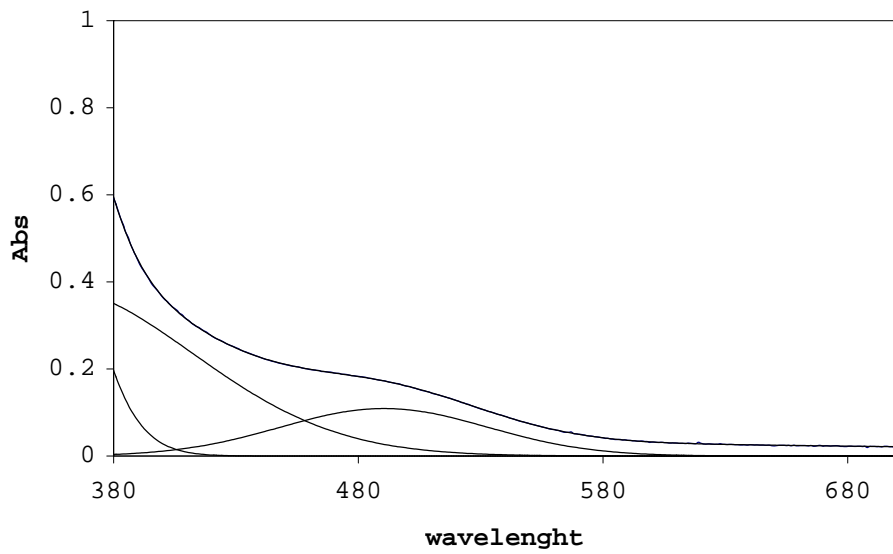


Figura II- S 8. Espectroscòpia UV-vis dels diferents complexos Cu^{III} amb la deconvolució de les seves respectives *espatlles* (a) $2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, (b) $3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (c) $4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (d) $5(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i (e) $6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

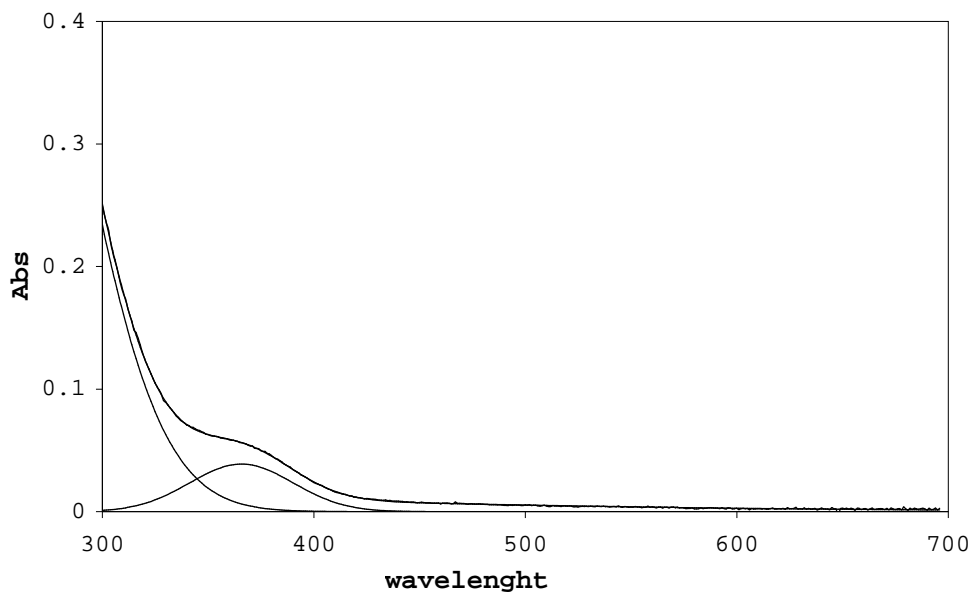
(a)



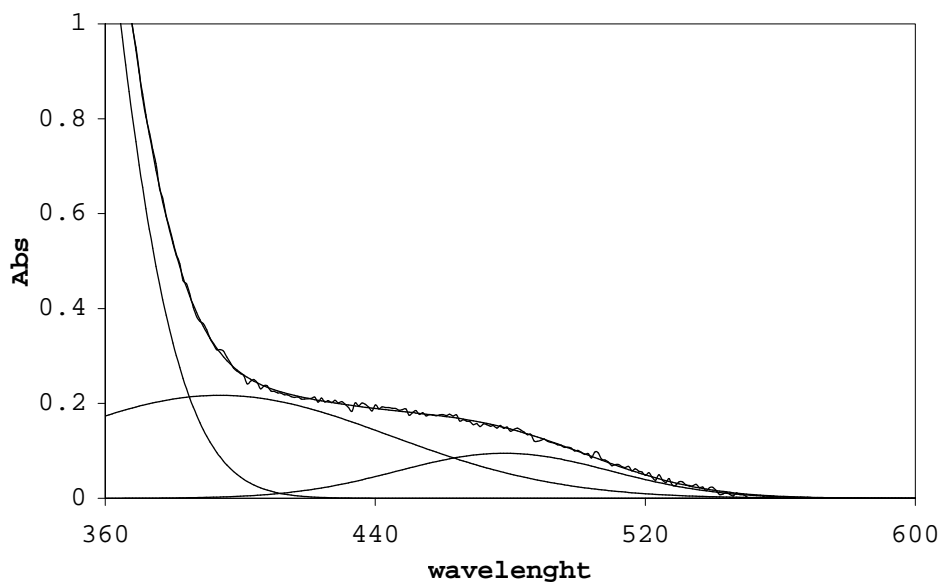
(b)



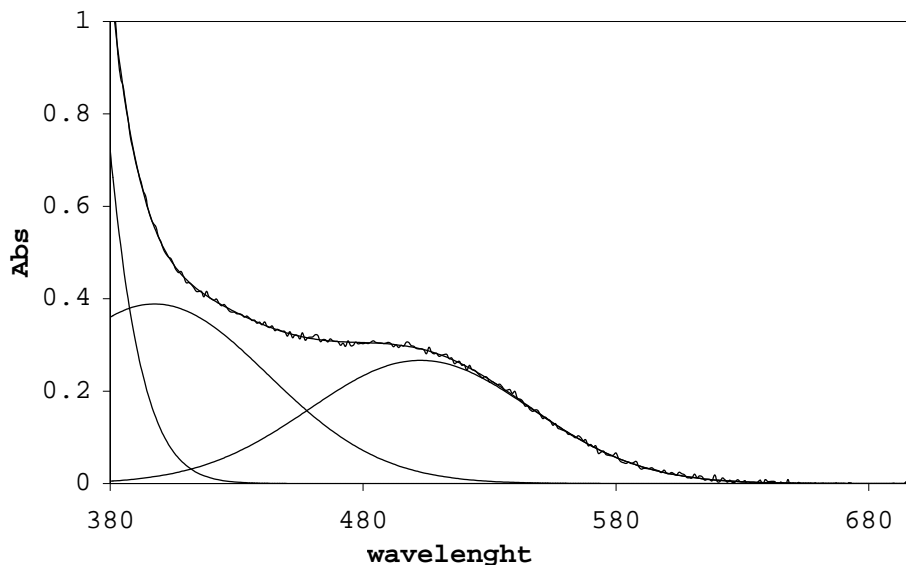
(c)



(d)



(e)



Taula II-S 1. Dades teòriques obtingudes per a la determinació dels millors plans.

Complex 2

Pla definit pels Àtoms C1, C2, C3, C4, C5, C6 :

$$-0.4031 * X - 0.7616 * Y + 0.5074 * Z + 0.0186 = 0$$

On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$$-0.2319 * x - 0.4004 * y + 0.8865 * z + 0.0967 = 0$$

On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	+ 0.0186	N1	- 0.4155	N2	+ 0.0296
N3	- 0.1145	C1	- 0.0072#	C2	+ 0.0074#
C3	- 0.0013#	H3	- 0.0041	C4	- 0.0051#
H4	- 0.0153	C5	+ 0.0055#	H5	+ 0.0158
C6	+ 0.0007#	C7	+ 0.0884	H7A	- 0.4609
H7B	+ 1.0048	C8	- 0.0899	H8A	- 0.5157
H8B	+ 0.8692	C9	- 0.5286	H9A	- 1.4582
H9B	- 0.4681	C10	+ 0.2980	H10A	+ 1.2385
H10B	+ 0.1111	C11	+ 0.8635	H11A	+ 0.8149
H11B	+ 1.7889	C12	+ 0.4124	H12A	+ 0.8615
H12B	- 0.5398	C13	+ 0.6745	H13A	+ 1.6195
H13B	+ 0.4570	C14	+ 0.0755	H14A	+ 0.9389
H14B	- 0.6160	C1A	+ 4.2283	F11	+ 3.9539
F12	+ 3.5646	F13	+ 5.5260	S1A	+ 3.7548
O11	+ 2.3326	O12	+ 4.1830	O13	+ 4.4793
C1B	+ 2.8105	F21	+ 1.6266	F22	+ 3.0581
F23	+ 3.7306	S1B	+ 2.8300	O21	+ 1.7800
O22	+ 4.1654	O23	+ 2.5773	H1N	- 1.2831
H2N	- 0.8355	H3N	- 0.9645		

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Pla definit pels Àtoms C1, Cu1, N1, N3 :

 $-0.2826 * X - 0.7878 * Y + 0.5473 * Z + 0.2137 = 0$

On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$-0.1587 * x - 0.4044 * y + 0.9007 * z + 0.0878 = 0$

On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	+ 0.2137#	N1	- 0.1142#	N2	+ 0.4380
N3	- 0.0813#	C1	- 0.0182#	C2	+ 0.0154
C3	- 0.1437	H3	- 0.1403	C4	- 0.3071
H4	- 0.4175	C5	- 0.3105	H5	- 0.4086
C6	- 0.1654	C7	+ 0.2783	H7A	- 0.2492
H7B	+ 1.2177	C8	+ 0.3938	H8A	+ 0.0102
H8B	+ 1.3562	C9	+ 0.0742	H9A	- 0.8716
H9B	+ 0.2538	C10	+ 0.8701	H10A	+ 1.8081
H10B	+ 0.7794	C11	+ 1.2524	H11A	+ 1.3125
H11B	+ 2.1514	C12	+ 0.6593	H12A	+ 1.1162
H12B	- 0.2726	C13	+ 0.7400	H13A	+ 1.6658
H13B	+ 0.4401	C14	- 0.0795	H14A	+ 0.7358
H14B	- 0.8357	C1A	+ 4.2427	F11	+ 3.9603
F12	+ 3.4586	F13	+ 5.5001	S1A	+ 3.9843
O11	+ 2.5739	O12	+ 4.3982	O13	+ 4.8217
C1B	+ 3.5488	F21	+ 2.4496	F22	+ 3.7086
F23	+ 4.5850	S1B	+ 3.4250	O21	+ 2.2625
O22	+ 4.6780	O23	+ 3.2910	H1N	- 0.9872
H2N	- 0.4107	H3N	- 0.9121		

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Plane1 Plane2 Angle (°)

1 2 7.43

Complex 3

Pla definit pels Àtoms C1, C2, C3, C4, C5, C6 :

 $-0.9096 * X - 0.1260 * Y + 0.3959 * Z + 8.7491 = 0$

On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$-0.9076 * x - 0.0635 * y + 0.4150 * z + 0.3201 = 0$

On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1'	+ 8.7491	C1'	+ 8.7136	N1'	+ 7.8941
H1'	+ 7.0074	S2'	+ 11.9204	N2'	+ 8.5835
H2'	+ 7.8203	C2'	+ 8.3637	C2S'	+ 12.7209
N3'	+ 9.0051	H3'	+ 8.1090	C3'	+ 8.2766
H3'A	+ 8.0493	F4'	+ 11.8567	O4'	+ 12.9877
C4'	+ 8.5471	F5'	+ 13.6998	C5'	+ 8.9048
H5'A	+ 9.0717	O5'	+ 10.9690	F6'	+ 13.2535
C6'	+ 8.9939	O6'	+ 11.3195	C7'	+ 8.1320
H7'A	+ 7.3179	H7'B	+ 8.9563	C8'	+ 8.0520
H8'A	+ 7.4946	H8'B	+ 9.0247	C9'	+ 7.7344
H9'A	+ 6.8259	H9'B	+ 7.7410	C10'	+ 8.7169
H10A	+ 9.6712	H10B	+ 8.5217	C11'	+ 9.4853
H11A	+ 9.2571	H11B	+ 10.3564	C12'	+ 9.3008
H12A	+ 9.7789	H12B	+ 8.3482	C13'	+ 9.8051
H13A	+ 10.6399	H13B	+ 9.7303	C14'	+ 9.4183
H14A	+ 8.9708	H14B	+ 10.3587	C16'	+ 8.4344
H16A	+ 8.6895	H16B	+ 8.8935	H16C	+ 7.5000
C1	+ 0.0138#	N1	+ 0.2243	H1	+ 1.1235
Cu1	- 0.0423	S2	- 3.2618	S2X	- 3.4084
N2	+ 0.0719	H2	+ 0.9019	C2	- 0.0003#

C2S	- 4.8732	N3	+ 0.1721	H3	+ 1.0838
C3	- 0.0112#	H3A	- 0.0650	O4	- 2.3614
F4	- 4.8493	F4'	- 5.6051	C4	+ 0.0080#
O5	- 3.1322	O5X	- 3.0811	F5	- 5.8692
F5"	- 5.4233	C5	+ 0.0052#	H5A	- 0.0106
O6	- 3.4080	F6	- 5.1262	F6"	- 5.7129
C6	- 0.0155#	C7	- 0.1030	H7A	+ 0.4609
H7B	- 1.0440	C8	- 0.3424	H8A	- 0.0001
H8B	- 1.3242	C9	+ 0.0755	H9A	+ 0.9954
H9B	- 0.1878	C10	- 0.5122	H10C	- 1.4741
H10D	- 0.4683	C11	- 0.4313	H11C	- 0.2013
H11D	- 1.4283	C12	+ 0.1094	H12C	- 0.1726
H12D	+ 1.0928	C13	- 0.4075	H13C	- 1.3832
H13D	- 0.1344	C14	- 0.2084	H14C	+ 0.2505
H14D	- 1.2442	C16	+ 0.0163	H16D	+ 0.0325
H16E	- 0.7878	H16F	+ 0.8105	S1'	+ 4.9899
O1'	+ 5.1454	O2'	+ 3.9126	O3'	+ 6.2423
F1'	+ 3.2860	F2'	+ 4.4223	F3'	+ 5.3422
C1S'	+ 4.4874	S1	+ 3.6725	O1	+ 3.1486
O2	+ 2.6810	F1	+ 4.6693	O3	+ 4.8839
F2	+ 3.1811	F3	+ 5.1412	C1S	+ 4.2007

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Pla definit pels Àtoms C1, Cu1, N1, N3 :

$$-0.8981 * X - 0.1584 * Y + 0.4104 * Z + 8.8836 = 0$$

On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$$-0.9019 * x - 0.0803 * y + 0.4244 * z + 0.3259 = 0$$

On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1'	+ 8.8836	C1'	+ 8.7949	N1'	+ 7.9789
H1'	+ 7.0992	S2'	+ 12.0182	N2'	+ 8.7756
H2'	+ 8.0217	C2'	+ 8.3986	C2S'	+ 12.7904
N3'	+ 9.1792	H3'	+ 8.2913	C3'	+ 8.2733
H3'A	+ 8.0121	F4'	+ 11.9004	O4'	+ 13.1091
C4'	+ 8.5527	F5'	+ 13.7378	C5'	+ 8.9579
H5'A	+ 9.1299	O5'	+ 11.1013	F6'	+ 13.3572
C6'	+ 9.0858	O6'	+ 11.3761	C7'	+ 8.1643
H7'A	+ 7.3293	H7'B	+ 8.9748	C8'	+ 8.1409
H8'A	+ 7.5587	H8'B	+ 9.1036	C9'	+ 7.8749
H9'A	+ 6.9766	H9'B	+ 7.8784	C10'	+ 8.8963
H10A	+ 9.8368	H10B	+ 8.7328	C11'	+ 9.7192
H11A	+ 9.5170	H11B	+ 10.5804	C12'	+ 9.5554
H12A	+ 10.0631	H12B	+ 8.6108	C13'	+ 10.0249
H13A	+ 10.8463	H13B	+ 9.9640	C14'	+ 9.5623
H14A	+ 9.1265	H14B	+ 10.5083	C16'	+ 8.3980
H16A	+ 8.6619	H16B	+ 8.8355	H16C	+ 7.4504
C1	- 0.0439#	N1	+ 0.0729#	H1	+ 0.9685
Cu1	- 0.1503#	S2	- 3.3476	S2X	- 3.4831
N2	- 0.0895	H2	+ 0.7332	C2	- 0.0727
C2S	- 4.9576	N3	+ 0.1213#	H3	+ 1.0348
C3	- 0.0461	H3A	- 0.1078	O4	- 2.4641
F4	- 4.8983	F4"	- 5.7223	C4	+ 0.0232
O5	- 3.1680	O5X	- 3.1239	F5	- 5.9427
F5"	- 5.5221	C5	+ 0.0331	H5A	+ 0.0494
O6	- 3.5295	F6	- 5.2523	F6"	- 5.7582
C6	- 0.0244	C7	- 0.2299	H7A	+ 0.3203
H7B	- 1.1784	C8	- 0.5448	H8A	- 0.2201
H8B	- 1.5224	C9	- 0.1554	H9A	+ 0.7626
H9B	- 0.4511	C10	- 0.7219	H10C	- 1.6774
H10D	- 0.6998	C11	- 0.5798	H11C	- 0.3753
H11D	- 1.5750	C12	+ 0.0089	H12C	- 0.2729
H12D	+ 0.9916	C13	- 0.4625	H13C	- 1.4394
H13D	- 0.1595	C14	- 0.2107	H14C	+ 0.2782
H14D	- 1.2394	C16	+ 0.0718	H16D	+ 0.1207
H16E	- 0.7346	H16F	+ 0.8617	S1'	+ 5.1391

CAPÍTOL II

O1'	+ 5.2718	O2'	+ 4.0973	O3'	+ 6.4062
F1'	+ 3.3669	F2'	+ 4.5312	F3'	+ 5.4009
C1S'	+ 4.5841	S1	+ 3.5481	O1	+ 2.9876
O2	+ 2.5805	F1	+ 4.6328	O3	+ 4.7454
F2	+ 3.1234	F3	+ 5.0515	C1S	+ 4.1263

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Planel Plane2 Angle (°)

1 2 2.14

Complex 5

Pla definit pels Àtoms C1, C2, C3, C4, C5, C6 :

 $-0.4794 * X - 0.8773 * Y + 0.0246 * Z - 0.0611 = 0$
 On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$-0.3605 * x - 0.9293 * y + 0.0797 * z + 0.4829 = 0$
 On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	- 0.0611	C11	- 3.5247	C12	- 3.9316
O1	- 2.4937	O2	- 3.2578	O3	- 4.7613
O4	- 3.4044	O5	- 4.3143	O6	- 4.8190
O7	- 2.5891	O8	- 4.0613	N1	+ 0.1752
N2	- 0.0386	N3	+ 0.1416	C1	- 0.0023#
C2	+ 0.0048#	C3	- 0.0062#	H3A	- 0.0170
C4	- 0.0039#	H4A	- 0.0146	C5	+ 0.0127#
H5A	+ 0.0361	C6	- 0.0051#	C7	- 0.0365
H7A	- 0.8962	H7B	+ 0.6567	C8	- 0.5911
H8A	- 1.5397	H8B	- 0.3856	C9	- 0.2746
H9A	+ 0.6867	H9B	- 0.6784	C10	- 0.7571
H10A	- 1.6998	H10B	- 0.6748	C11	- 0.7423
H11A	- 0.6593	H11B	- 1.6862	C12	- 0.2379
H12A	- 0.6145	H12B	+ 0.7259	C13	- 0.5821
H13A	- 0.3598	H13B	- 1.5375	C14	- 0.1245
H14A	+ 0.5200	H14B	- 1.0148	C15	+ 1.3636
H15A	+ 1.3708	H15B	+ 1.7887	H15C	+ 1.8388

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Pla definit pels Àtoms C1, Cu1, N1, N3 :

 $-0.5434 * X - 0.8229 * Y + 0.1659 * Z - 0.1887 = 0$
 On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$-0.4046 * x - 0.8630 * y + 0.3027 * z + 0.4611 = 0$
 On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	- 0.1887#	C11	- 3.5205	C12	- 3.3689
O1	- 2.6083	O2	- 3.0296	O3	- 4.7873
O4	- 3.4419	O5	- 3.9588	O6	- 4.1139
O7	- 2.0120	O8	- 3.4256	N1	- 0.1642#
N2	- 0.3899	N3	+ 0.2739#	C1	+ 0.0790#
C2	+ 0.0080	C3	+ 0.1550	H3A	+ 0.1011
C4	+ 0.3762	H4A	+ 0.4690	C5	+ 0.4636
H5A	+ 0.6357	C6	+ 0.2927	C7	- 0.2747
H7A	- 1.1681	H7B	+ 0.3603	C8	- 1.1290
H8A	- 2.0322	H8B	- 1.0176	C9	- 0.9412
H9A	- 0.0127	H9B	- 1.4836	C10	- 1.3064

H10A	- 2.2033	H10B	- 1.3272	C11	- 1.0023
H11A	- 1.0305	H11B	- 1.9175	C12	- 0.2912
H12A	- 0.6398	H12B	+ 0.6513	C13	- 0.4367
H13A	- 0.0838	H13B	- 1.3785	C14	+ 0.2206
H14A	+ 0.9670	H14B	- 0.6045	C15	+ 0.9386
H15A	+ 0.8488	H15B	+ 1.2878	H15C	+ 1.5392

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Plane1 Plane2 Angle (°)

1 2 9.43

Complex 6

Pla definit pels Àtoms C1, C2, C3, C4, C5, C6 :

 $0.9950 * X - 0.0463 * Y + 0.0880 * Z - 0.0746 = 0$
 On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$0.9290 * x - 0.0265 * y - 0.3690 * z + 0.0720 = 0$
 On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	- 0.0746	N1	+ 0.1077	N2	+ 0.0666
N3	+ 0.2134	C1	- 0.0008#	C2	- 0.0039#
C3	+ 0.0063#	H3	+ 0.0203	C4	- 0.0045#
C5	+ 0.0006#	H5	+ 0.0022	C6	+ 0.0022#
C7	- 0.0989	H7A	- 0.9886	H7B	+ 0.5891
C8	- 0.6629	H8A	- 1.6279	H8B	- 0.4983
C9	- 0.3180	H9A	+ 0.6573	H9B	- 0.7881
C10	- 0.6761	H10A	- 1.6420	H10B	- 0.5269
C11	- 0.5208	H11A	- 1.4958	H11B	- 0.3970
C12	+ 0.0427	H12A	- 0.2582	H12B	+ 1.0310
C13	- 0.3550	H13A	- 0.0421	H13B	- 1.3438
C14	- 0.0899	H14A	+ 0.5609	H14B	- 0.9989
C15	+ 1.5031	H15A	+ 1.8745	H15B	+ 1.9926
H15C	+ 1.5886	C16	+ 0.0168	H16A	+ 0.0248
H16B	+ 0.8190	H16C	- 0.7821	S10	- 3.3419
O11	- 2.3424	O12	- 3.5287	O13	- 3.2738
C100	- 4.8769	F11	- 4.8687	F12	- 5.0584
F13	- 5.9208	S2A	+ 3.9012	O1A	+ 5.0440
O2A	+ 2.8570	O3A	+ 3.3971	S2B	+ 3.7983
O1B	+ 5.1399	O2B	+ 3.0159	O3B	+ 3.1008
C200	+ 4.0925	F21	+ 5.0044	F22	+ 4.5190
F23	+ 2.9934	O1W	- 7.3235	HN1	+ 0.9246
HN3	+ 1.0351				

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Pla definit pels Àtoms C1, Cu1, N1, N3 :

 $0.9645 * X - 0.1350 * Y + 0.2271 * Z - 0.2328 = 0$
 On X, Y i Z són coordenades cartesianes

$0.9513 * x - 0.0817 * y - 0.2971 * z + 0.0171 = 0$
 On x, y i z són coordenades fraccionals

Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)	Àtom	Distància (Å)
Cu1	- 0.2328#	N1	- 0.0196#	N2	- 0.4352
N3	+ 0.0905#	C1	+ 0.1618#	C2	+ 0.2590
C3	+ 0.4987	H3	+ 0.5909	C4	+ 0.6071
C5	+ 0.4977	H5	+ 0.5822	C6	+ 0.2713
C7	+ 0.0130	H7A	- 0.8494	H7B	+ 0.7311

C8	- 0.9330	H8A	- 1.8621	H8B	- 0.7340
C9	- 0.8352	H9A	+ 0.1060	H9B	- 1.3912
C10	- 1.2704	H10A	- 2.1967	H10B	- 1.2869
C11	- 1.1160	H11A	- 2.0478	H11B	- 1.1579
C12	- 0.4798	H12A	- 0.8778	H12B	+ 0.4860
C13	- 0.6349	H13A	- 0.2917	H13B	- 1.5976
C14	+ 0.0259	H14A	+ 0.7120	H14B	- 0.8644
C15	+ 0.9180	H15A	+ 1.3364	H15B	+ 1.4697
H15C	+ 0.8394	C16	+ 0.8810	H16A	+ 0.9480
H16B	+ 1.7225	H16C	+ 0.1478	S10	- 3.3393
O11	- 2.4990	O12	- 3.3184	O13	- 3.2525
C100	- 5.0070	F11	- 5.1892	F12	- 5.2192
F13	- 5.9178	S2A	+ 3.7323	O1A	+ 4.7351
O2A	+ 2.5558	O3A	+ 3.3825	S2B	+ 3.5685
O1B	+ 4.8328	O2B	+ 2.6565	O3B	+ 2.9919
C200	+ 4.0971	F21	+ 5.1465	F22	+ 4.4241
F23	+ 3.1211	O1W	- 7.8009	HN1	+ 0.7729
HN3	+ 0.8967				

Distàncies pels Àtoms usats per definir el pla, són marcats amb #

Planel Plane2 Angle (°)

1 2 9.63

Taula II-S 2. Dades computacionals.

1.- Comparació entre les dades de raigs-X del complex 2 i la corresponent optimització geomètrica LDA/VWN (Distàncies en Å i angles en degrees).

dist.	CV	EV	angles	CV	EV
Cu1-C1	1.919	1.901	C1-Cu1-N3	82.469	82.788
N1-Cu1	2.006	1.952	C1-Cu1-N2	178.440	178.375
N2-Cu1	2.070	2.002	C1-Cu1-N1	82.266	81.689
N3-Cu1	2.005	1.960	N1-Cu1-N2	97.685	99.727
C6-C14	1.487	1.488	N1-Cu1-N3	160.326	157.240
C2-C7	1.487	1.488	N2-Cu1-N3	97.238	95.626
C14-N1	1.513	1.494	C14-N1-C13	112.180	110.469
N1-C13	1.493	1.483	C11-N2-C10	109.548	109.846
C11-N2	1.500	1.481	C8-N3-C7	111.991	109.403
N2-C10	1.500	1.487			
C8-N3	1.494	1.488			
N3-C7	1.514	1.502			

Desviacions estàndard per les distàncies i pels angles,

$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (CV - EV)^2}{N-1}}, \text{ on CV significa valor calculat, EV valor}$$

experimental (X Ray dada), i N és el número de distàncies o angles tinguts en compte.

	S_{n-1}
Distàncies	0.0332
Angles	1.8181

2.- Estructura (xyz coordenades) de les estructures calculades:

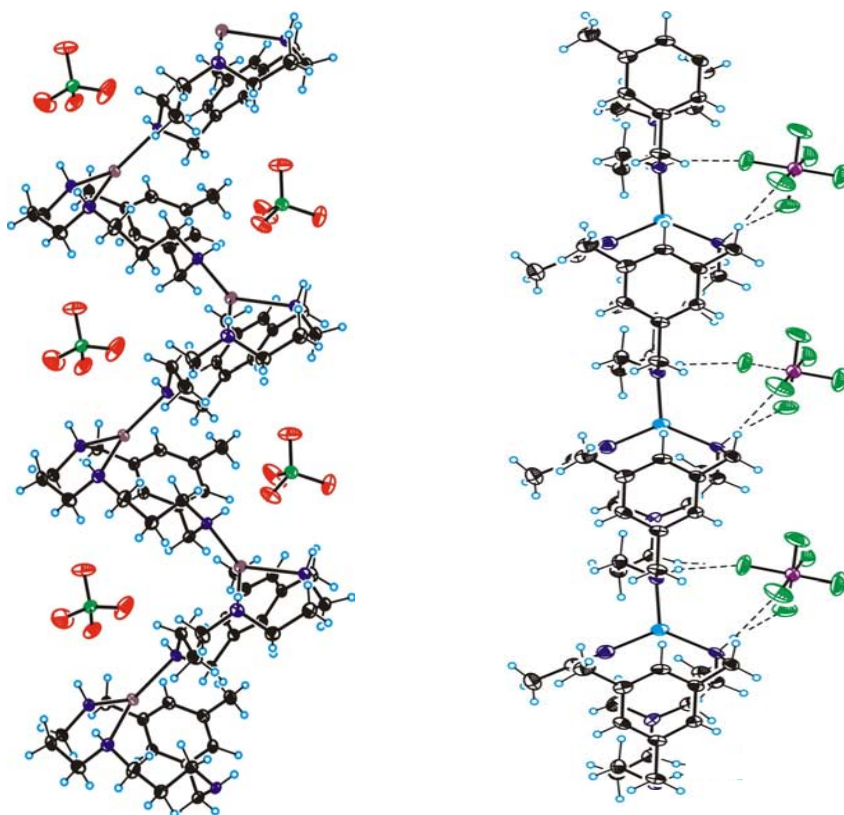
Complex 2				Complex 3			
1.H	-0.410424	4.482904	-2.539192	1.C	-0.320477	3.540653	-2.047573
2.C	-0.321383	3.527522	-2.020420	2.H	-2.434649	3.096365	-2.163834
3.H	-2.441675	3.120809	-2.141680	3.H	1.826844	3.678305	-1.826294
4.H	1.825945	3.692103	-1.822585	4.C	-1.460370	2.757699	-1.802742
5.C	-1.469416	2.768874	-1.789998	5.C	0.934260	3.085074	-1.613946
6.C	0.939123	3.091114	-1.610334	6.H	-2.634300	-0.039723	-1.771217
7.H	-2.631644	-0.040381	-1.772650	7.H	2.783868	0.682674	-1.321498
8.H	2.772600	0.662054	-1.337615	8.C	-1.367318	1.547539	-1.113829
9.C	-1.371968	1.548965	-1.110584	9.C	1.061034	1.879285	-0.920967
10.C	1.065240	1.876368	-0.927274	10.H	-2.481824	-2.151452	-0.786256
11.H	-2.472449	-2.159890	-0.789943	11.C	-2.455025	0.565154	-0.868844
12.C	-2.456162	0.561527	-0.867319	12.C	-0.102809	1.161116	-0.695955
13.C	-0.103823	1.165303	-0.701942	13.C	2.317975	1.219892	-0.480738
14.C	2.319844	1.206464	-0.494093	14.H	3.066656	1.901924	-0.048917
15.H	3.079199	1.882675	-0.071922	15.H	-3.412100	1.010419	-0.556059
16.H	-3.415601	1.001715	-0.554622	16.H	3.107714	-1.365254	-0.235765
17.H	3.108579	-1.379553	-0.229365	17.H	-0.700254	-3.590417	0.260726
18.H	-0.692475	-3.600081	0.272147	18.C	-2.689136	-1.680524	0.186929
19.C	-2.685020	-1.689018	0.182140	19.H	-3.770458	-1.459044	0.228342
20.H	-3.766909	-1.469498	0.218803	20.N	-1.967605	-0.373683	0.214661
21.N	-1.966135	-0.380012	0.212837	21.Cu	0.033058	-0.433313	0.349802
22.Cu	0.033127	-0.436114	0.346871	22.N	1.929455	0.188160	0.555758
23.N	1.930428	0.181845	0.548797	23.H	1.655966	-3.260258	0.529398
24.H	1.658302	-3.270732	0.552768	24.C	2.981582	-0.855680	0.731736
25.C	2.981947	-0.861875	0.733733	25.H	-2.999470	-3.457495	1.306089
26.H	-2.996350	-3.466822	1.299297	26.C	-0.895200	-3.157817	1.254685
27.C	-0.893377	-3.160930	1.262040	27.H	3.927055	-0.332498	0.960662
28.H	3.927461	-0.337255	0.959238	28.C	-2.306834	-2.600280	1.334075
29.C	-2.306749	-2.607198	1.331975	29.H	-2.184252	0.088074	1.117797
30.H	-2.183317	0.078382	1.117813	30.H	1.838883	0.700166	1.453365
31.H	1.839770	0.700122	1.443085	31.H	-0.780836	-3.969283	1.992887
32.H	-0.780342	-3.967093	2.006372	32.N	0.169150	-2.134257	1.518260
33.N	0.168068	-2.133546	1.524184	33.C	1.515271	-2.795957	1.518104
34.C	1.514791	-2.794709	1.535450	34.C	2.659916	-1.848118	1.836345
35.C	2.658966	-1.844430	1.846840	35.H	-2.487535	-2.112657	2.309465
36.H	-2.495813	-2.120662	2.306326	36.H	3.561129	-2.463615	1.991969
37.H	3.559835	-2.459116	2.008218	37.H	1.496377	-3.609911	2.262124
38.H	1.493050	-3.600099	2.288769	38.H	0.013638	-1.799291	2.486664
39.H	0.007409	-1.792438	2.489752	39.H	2.492574	-1.329789	2.798170
40.H	2.491620	-1.318207	2.804364	40.C	-0.448805	4.856105	-2.750923
				41.H	-0.738419	5.637674	-2.029487
				42.H	0.497148	5.160426	-3.214771
				43.H	-1.221818	4.818198	-3.529426
Complex 5				Complex 6			
1.C	-0.340006	3.725801	-2.124743	1.C	-0.321870	3.546870	-2.040177
2.H	-2.455241	3.304330	-2.271979	2.H	-2.434455	3.098323	-2.164023
3.H	1.803658	3.902252	-1.905925	3.H	1.824546	3.686471	-1.814000
4.C	-1.485409	2.959543	-1.906946	4.C	-1.460567	2.760843	-1.800845

CAPÍTOL II

5.C	0.918184	3.296954	-1.700550	5.C	0.932278	3.091566	-1.604974
6.H	-2.638516	0.155671	-1.909071	6.H	-2.625409	-0.031740	-1.797395
7.H	2.772449	0.905282	-1.433636	7.H	2.782889	0.700035	-1.337880
8.C	-1.386858	1.741405	-1.226206	8.C	-1.366101	1.548725	-1.115476
9.C	1.043535	2.082986	-1.017085	9.C	1.058598	1.883479	-0.916058
10.H	-2.378806	-1.977804	-0.978489	10.H	-2.357750	-2.166040	-0.877905
11.C	-2.468741	0.749535	-0.997467	11.C	-2.450919	0.560485	-0.885760
12.C	-0.122339	1.364085	-0.800331	12.C	-0.103957	1.163966	-0.689833
13.C	2.300192	1.420457	-0.582637	13.C	2.316753	1.220706	-0.486953
14.H	3.043513	2.097776	-0.134665	14.H	3.064319	1.897465	-0.045234
15.H	-3.430723	1.185446	-0.686795	15.H	-3.410553	0.998330	-0.570580
16.H	2.988545	-1.214749	-0.460497	16.H	3.005023	-1.413899	-0.351625
17.H	-0.620967	-3.358089	0.221571	17.H	-0.597165	-3.547375	0.317632
18.C	-2.668978	-1.527547	-0.016463	18.C	-2.649203	-1.720560	0.085965
19.H	-3.756297	-1.335947	-0.051464	19.H	-3.736722	-1.530361	0.051041
20.N	-1.985781	-0.202808	0.077726	20.N	-1.967412	-0.395780	0.186144
21.Cu	0.010001	-0.227313	0.266648	21.Cu	0.028741	-0.422542	0.374187
22.N	1.919527	0.361256	0.431060	22.N	1.938109	0.166881	0.533162
23.H	1.508942	-3.055155	0.444635	23.H	1.531570	-3.252042	0.559268
24.C	2.953611	-0.712327	0.518622	24.C	2.971102	-0.906770	0.625092
25.H	-2.968319	-3.352302	1.019059	25.H	-2.946290	-3.551384	1.111276
26.C	-0.902872	-2.924792	1.194304	26.C	-0.881833	-3.120993	1.292642
27.H	3.929034	-0.218288	0.675832	27.H	3.947159	-0.413233	0.779503
28.C	-2.346710	-2.449774	1.144747	28.C	-2.326595	-2.648416	1.242726
29.H	-2.246694	0.227760	0.983812	29.H	-2.228739	0.030899	1.093714
30.H	1.878974	0.841495	1.348913	30.H	1.898831	0.652165	1.448277
31.H	-0.814591	-3.729701	1.945737	31.H	-0.793540	-3.930510	2.039130
32.N	0.129846	-1.881347	1.531444	32.N	0.147431	-2.077067	1.637677
33.C	1.463162	-2.575503	1.435166	33.C	1.482168	-2.768766	1.547829
34.C	2.691853	-1.702555	1.638307	34.C	2.708472	-1.891772	1.749349
35.H	-2.674046	-2.011300	2.101668	35.H	-2.656048	-2.215504	2.201423
36.H	3.557913	-2.384864	1.672131	36.H	3.575937	-2.571849	1.789794
37.H	1.467579	-3.384239	2.187601	37.H	1.486961	-3.574501	2.303475
38.H	2.688792	-1.199793	2.619349	38.H	2.701176	-1.383168	2.727388
39.H	-0.428777	4.678384	-2.648462	39.C	-0.449951	4.863178	-2.742346
40.C	-0.082754	-1.395041	2.927808	40.H	-0.732751	5.645772	-2.019395
41.H	-1.063781	-0.915506	3.026604	41.H	0.494582	5.164209	-3.211422
42.H	-0.034016	-2.240257	3.636303	42.H	-1.227126	4.828044	-3.516812
43.H	0.686668	-0.664657	3.204731	43.C	-0.073075	-1.594678	3.033951
				44.H	-1.051636	-1.108934	3.126917
				45.H	-0.035093	-2.442489	3.740033
				46.H	0.698730	-0.869855	3.318727
Complex 4				Complex 7			
1.C	-0.212134	3.543797	-1.919706	1.H	-0.420820	4.377554	-2.534764
2.H	-2.330875	3.249017	-2.037194	2.C	-0.316073	3.371819	-2.128000
3.H	1.925670	3.711357	-1.776398	3.H	-2.437280	2.967649	-2.225981
4.C	-1.385107	2.837271	-1.678975	4.H	1.826253	3.544842	-1.896274
5.C	1.050002	3.104927	-1.534024	5.C	-1.453114	2.580511	-1.955887
6.H	-2.661547	0.109984	-1.644426	6.C	0.950324	2.905964	-1.770050
7.H	2.833001	0.665971	-1.316349	7.H	-2.471132	-0.389397	-2.051821
8.C	-1.307340	1.624573	-0.998465	8.H	2.714883	0.303779	-1.635707

9.C	1.143002	1.886618	-0.855910	9.C	-1.330343	1.290470	-1.429540
10.H	-2.583493	-2.015715	-0.719651	10.C	1.094397	1.619285	-1.241164
11.C	-2.426511	0.684030	-0.734504	11.H	-2.576972	-2.318492	-0.905808
12.C	-0.042913	1.203492	-0.610349	12.C	-2.417895	0.298869	-1.192683
13.C	2.385974	1.176264	-0.448860	13.C	-0.055700	0.859759	-1.098645
14.H	3.153184	1.823775	0.003411	14.C	2.354858	0.946448	-0.815807
15.H	-3.351324	1.168641	-0.384657	15.H	3.160546	1.639221	-0.526614
16.H	3.057364	-1.453417	-0.364876	16.H	-3.410963	0.748252	-1.036024
17.H	-0.825502	-3.553414	0.203573	17.H	3.180085	-1.522432	-0.408191
18.C	-2.729596	-1.567834	0.275257	18.H	-0.766651	-3.718994	0.017507
19.H	-3.796884	-1.297469	0.367574	19.C	-2.744789	-1.811083	0.056880
20.N	-1.948929	-0.295125	0.312742	20.H	-3.826142	-1.604894	0.151404
21.Cu	0.055846	-0.430651	0.385646	21.N	-2.006734	-0.527781	-0.008541
22.N	1.983434	0.110922	0.548217	22.Cu	0.089683	-0.765056	-0.117782
23.H	1.548496	-3.323380	0.371705	23.N	1.997096	0.030177	0.318499
24.C	2.991645	-0.988694	0.630864	24.H	1.692110	-3.376340	0.239650
25.H	-3.073566	-3.365769	1.347903	25.C	3.034893	-1.001444	0.550849
26.C	-0.962522	-3.148919	1.218810	26.H	-3.000116	-3.546472	1.259418
27.H	3.967903	-0.518705	0.846692	27.C	-0.895869	-3.307884	1.031555
28.C	-2.344819	-2.538907	1.376874	28.H	3.986013	-0.507404	0.819235
29.H	-2.119324	0.153430	1.232753	29.C	-2.287321	-2.708187	1.199898
30.H	1.947167	0.576994	1.474562	30.H	-2.198975	0.024338	0.842605
31.H	-0.851936	-3.990060	1.923598	31.H	1.889303	0.608144	1.167421
32.N	0.156356	-2.181419	1.475235	32.H	-0.762607	-4.130027	1.756646
33.C	1.470717	-2.899623	1.385324	33.N	0.190366	-2.310819	1.234294
34.C	2.669176	-2.019833	1.699043	34.C	1.527824	-2.963568	1.247900
35.H	-2.467649	-2.078529	2.374122	35.C	2.650154	-2.005167	1.630361
36.H	3.546715	-2.681944	1.783774	36.H	-2.369713	-2.181471	2.169105
37.H	1.443993	-3.746039	2.092037	37.H	3.543952	-2.614458	1.840594
38.H	0.057804	-1.881389	2.462700	38.H	1.504948	-3.803471	1.964456
39.H	2.567316	-1.545456	2.692178	39.H	0.047858	-1.893370	2.169518
40.N	-0.350469	4.839234	-2.660037	40.H	2.414914	-1.488987	2.579978
41.O	-1.495968	5.107145	-3.015352	41.Cl	0.415010	-1.938264	-2.081150
42.O	0.667499	5.498596	-2.843514				

CAPÍTOL III



*Nous complexos de Cu(I) i Ag(I) amb
l·ligands triazamacrocíclics: polímers
de coordinació i intercanvi H/D.*

CAPÍTOL III..... TAULA DE CONTINGUTS

III. Nous complexos de Cu(I) i Ag(I) amb lligands triazamacrocíclics: polímers de coordinació i intercanvi H/D.....	109
III.1. Sumari.....	109
III.2. Introducció.....	109
III.3. Secció experimental.....	111
III.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents.....	111
III.3.2. Instrumentació.....	112
III.3.3. Preparacions.....	113
III.3.3.1. Síntesi precursors de Cu(I).....	113
III.3.3.2. Síntesi complexos de Cu(I).....	114
III.3.3.3. Síntesi lligands deuterats.....	115
III.3.3.4. Complexos de Ag(I).....	116
III.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	117
III.3.5. Detalls computacionals.....	118
III.4. Resultats i discussió.....	119
III.4.1. Complexos de Cu(I) amb lligands triazamacrocíclics.....	119
III.4.1.1. Síntesi dels complexos de Cu(I).....	119
III.4.1.2. Caracterització dels complexos de Cu(I).....	120
III.4.1.2.1. Propietats espectroscòpiques en dissolució.....	120
III.4.1.2.2. Propietats estructurals en estat sòlid.....	123
III.4.1.3. Reactivitat dels complexos de Cu(I).....	125
III.4.1.3.1. Activació d'oxigen molecular.....	125
III.4.1.3.2. Intercanvi H/D per la síntesi del lligands deuterats.....	126
III.4.2. Complexos de Ag(I).....	130
III.4.2.1. Introducció i síntesi.....	130
III.4.2.2. Propietats espectroscòpiques en dissolució.....	131
III.4.2.3. Propietats estructurals en estat sòlid.....	133
III.4.3. Breu estudi comparatiu entre l'estructura polimèrica de la Ag(I) i del Cu(I).....	136
III.5. Material Suplementari.....	137

III. Nous complexos de Cu(I) i Ag(I) amb lligands triazamacrocíclics: polímers de coordinació i intercanvi H/D.

III.1. Sumari.

S'ha sintetitzat i caracteritzat espectroscòpicament i estructuralment una nova família de complexos de Cu(I) i de Ag(I) amb lligands triazamacrocíclics, demostrant que aquests complexos presenten una diferent estructura a l'estat sòlid i en dissolució. Així doncs, mentre que en dissolució es demostra que es tracta d'una espècie monomèrica, la determinació estructural per difracció de raigs X d'aquests complexos, ens indica la formació d'espècies polimèriques. Per altra banda, s'ha estudiat la reactivitat dels complexos de Cu(I), en particular, la seva implicació en la formació de lligands deuterats mitjançant l'intercanvi H/D en condicions suaus, i la formació de complexos bisfenoxo a partir de la reactivitat entre els corresponents complexos de Cu(I) i oxigen molecular.

III.2. Introducció.

El disseny de polímers de coordinació és una àrea de gran interès actual. En particular, com a materials funcionals en els camps de la catàlisi, separació, absorció, reconeixement molecular, òptica i magnetisme. La xarxa cristal·lina 2D o 3D és de gran importància per poder generar sistemes amb alta dimensionalitat amb noves topologies estructurals i propietats funcionals.^{1,2}

¹ (a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460. (b) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 575. (c) A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord.Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117. (d) M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, *1*. (e) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417. (f) M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283. (g) P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638. (h) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725.

² (a) Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z.-T. Xu, E. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204. (b) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K.

L'estructura dels polímers de coordinació de major interès és derivada de lligands pontals entre metalls, els quals contenen nitrògens donors en disposicions geomètriques senzilles. El lligand pontal més extensivament estudiat és de tipus 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy). El grau de control estructural pot ésser introduït per manipulació de la disposició dels grups 4-piridil del lligand 4,4'-bipiridina a través de la introducció de varis grups enllaçants. Basats en aquestes organoamines i lligands similars, varis tipus de polímers de coordinació han estat preparats amb diferent disposició espacial incloent una, dues i tres dimensions i exhibint diferents formes estructurals com en forma de diamant, de reixes, d'esglaons, de totxos i octaèdrica. Aquesta diferent disposició estructural es reflecteix en un diferent comportament funcional.³

Per altra banda, un ampli camp de la recerca actual es troba enfocada en les interaccions entre complexos metàl·lics i biomolècules com les tiazoles,⁴ imidazoles,⁵ 1-metilimidazoles,^{5,6} histidines,^{6,7} etc., les quals provoquen l'intercanvi isotòpic d'enllaços C-H en presència o absència de dits complexos metàl·lics.⁴⁻⁷ L'estudi de l'efecte dels complexos metàl·lics sobre la reacció d'intercanvi H/D en heterocicles és generalment duta a terme a través de dues vies,⁸ (a) l'addició de quantitats equimolars de lligand i de la sal metàl·lica i mesurar de forma simultània la constant d'intercanvi H/D mitjançant tècniques espectroscòpiques o (b) mitjançant la preparació, purificació i caracterització del complex seguit per l'intercanvi H/D. Tanmateix, en un recent estudi, Buncel i col·laboradors van

Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2081. (c) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5158.

³ (a) M.-L. Tong, K.-M. Chen, B.-H. Ye, L.-N. Ji, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2237. (b) M.-L. Tong, S.-L. Zheng, X.-M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3729. (c) J. Tao, M.-L. Tong, J.-X. Shi, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2000**, 2043. (d) S.-L. Zheng, M.-L. Tong, S.-D. Tan, Y. Wang, J.-X. Shi, Y.-X. Tong, H. K. Lee, X.-M. Chen, *Organometallics* **2001**, 20, 5319.

⁴ Interaccions ions metàl·lics i biomolècules. Veure Part XVII: E. Buncel, O.J. Clement, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1333.

⁵ E. Buncel E., O. Clement, I. Onyido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2679.

⁶ H.A. Joly, Ph.D Thesis, **1987**, Queen's University, Kingston, Canada.

⁷ (a) E. Buncel, H.A. Joly, J.R. Jones, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1240.

(b) E. Buncel, H.A. Joly, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1426.

⁸ J.R. Jones, S.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1979**, 1773.

publicar l'observació del primer exemple d'un complex de Cr(III), *cis*-[Cr(en)₂(MeIm)Cl]Cl₂, on es produïa l'intercanvi d'un protó de la imidazola per un deuteri.⁵ El mateix autor va publicar dit intercanvi amb una tiazola o imidazola però mitjançant l'ús de complexos de Pt(II).^{9,10} Pel nostre coneixement, el nostre estudi representa el primer exemple d'un intercanvi isotòpic mitjançant complexos de Cu(I) amb lligands triazamacrocíclics. Aquest intercanvi té lloc sense un etapa prèvia d'aïllament i de purificació del complex de Cu(I), cosa que pot implicar la formació d'espècies hidroxilades i protonades, que provoquin un menor rendiment en la reacció d'intercanvi isotòpic.

III.3. Secció experimental.

III.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents.

Per dur a terme la síntesi dels complexos de Cu(I) i de Ag(I) s'han utilitzat dissolvents comercials amb un tractament previ d'anhidrització, bàsicament acetonitril (SDS) i èter dietílic (SDS), els quals es mantenen sota atmosfera de nitrogen.¹¹ Els reactius comercials s'utilitzen sense un tractament previ, com per exemple els utilitzats per dur a terme la síntesi del complex [Cu^I(CH₃CN)₄](X) (X = PF₆⁻, OTf⁻, ClO₄⁻);¹² com són Cu₂O, HPF₆, Cu(CF₃SO₃)₂, Cu(ClO₄)₂·6H₂O, fil de Cu, o les sals de Ag^I comercials, AgNO₃, AgBF₄, o AgClO₄, i també tots aquells reactius utilitzats per dur a terme la síntesi dels lligands i que ja han estat anomenats al capítol II. La preparació i manipulació de complexos de Cu(I) es duta a terme en una caixa seca model Unilab en unes concentracions d'aigua i d'oxigen inferiors a 1 ppm.

⁹ E. Buncel, O. Clement, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1995**, 1333.

¹⁰ O. Clement, A.W. Roszak, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 612-620.

¹¹ W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Elsevier Science: Oxford, **2002**.

¹² a) J. Rijn, J. Reedijk, M. Dartmann, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2579-2591; b) G.J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90-92; **1990**, *28*, 68-70.

III.3.2. Instrumentació.

Espectres Infra-Roig: s'han realitzat amb un espectrofotòmetre FT-IR Mattson-Galaxy Satellite amb pastilles de KBr o utilitzant un sistema MKII Golden Gate single reflection ATR. *Espectres UV-Vis:* per la seva obtenció s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. *Espectres RMN:* els espectre de ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN s'han obtingut amb un espectròmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona i amb un espectròmetre Bruker DPX500 Model Avance del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona. Tant els espectres de protó com els de carboni s'han referenciat amb tetrametilsilà (TMS), en cas d'utilitzar dissolvents orgànics deuterats. *Anàlisis Elementals de C,H,N,S:* s'han realitzat amb l'analitzador elemental Carlo Erba Instruments, Model CHNS 1108, del Servei Científico-tècnic de la UdG. La difracció de Raigs-X dels complexos han estat realitzats al servei de Cristal·lografia de la Bayer a Leverkusen i duts a terme pel Dr. Jordi Benet-Buchholz mitjançant un difractòmetre equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD.1000, un ànode MACScience Co. i un monocromador de grafit SIEMENS LT2.

Espectres de Masses: s'han realitzat en el Servei d'espectrometria de Masses de la Universitat de Girona. L'aparell utilitzat és un espectròmetre de masses de baixa resolució amb analitzador quadrupolar Navigator amb sistema Aqua i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electrosprai (ESI) mitjançant un aparell (ThermoQuest) amb modes d'ionització positiu i negatiu. L'interval de masses de l'analitzador és de m/z 2-1600. El flux de la fase mòbil ve proporcionat per una bomba binària P2000 de Thermo Separation Products. El flux ha estat de 0.3 mL/min usant com a fase mòbil acetonitril o metanol. Les mostres han estat introduïdes per infusió directa a través del sistema Aqua de l'espectròmetre.

III.3.3. Preparacions.**III.3.3.1. Síntesi precursors de Cu(I).****Síntesi de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$**

En un Schlenck de 100 mL es pesa 1 g de Cu_2O (6.99 mmols) i es suspèn en 15 mL de CH_3CN desoxigenat i anhidre, tot sota atmosfera d'Ar. Sobre aquesta suspensió, en agitació vigorosa, s'addiciona lentament, vigilant l'augment de temperatura mitjançant un bany de gel, 2.5 mL de HPF_6 . Amb aquesta addició el Cu_2O es dissolt ràpidament de manera completa. La dissolució es deixa reposar sota una atmosfera d'Ar. Precipita un sòlid blanc que es filtra i s'asseca al buit. El producte es dissol en el mínim de CH_3CN calent desoxigenat i es deixa al congelador sota una atmosfera d'Ar. Al cap de 3 hores, el sòlid es filtra sota Ar i s'asseca al buit. Un cop obtingut el producte pur, aquest es manté dins la caixa anaeròbica.

Rendiment: 3.39 g (9.10 mmols, 65.1%). Caracterització: IR (KBr, cm^{-1}) = 2250 (CN), 841, 568.

Síntesi de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$

La síntesi es duta íntegrament dins d'una caixa anaeròbica. En un vial es pesen 250 mg de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (0.69 mmols) i es dissolen en 5 mL de MeCN. Seguidament s'addiciona un tall de fil de coure. La solució es deixa agitant fins que desapareix el color blau inicial i esdevé incolora. Aleshores s'elimina el dissolvent, obtenint-se 503 mg (96.9%) d'un sòlid blanc, que es manté dins la caixa seca, degut a la seva alta sensibilitat a l'aire i la humitat.

Caracterització: IR (KBr, cm^{-1}) = 2250 (CN), 1259, 1162, 1032, 655, 519 (CF_3SO_3). Anàlisi Elemental calculat (%) per $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cu}_1\text{N}_4\text{F}_3\text{S}_1\text{O}_3$ (Mm = 375.99 g/mol): N 14.90, C 28.72, H 3.12; experimental N 14.41, C 28.90, H 2.99.

III.3.3.2. Síntesi complexos de Cu(I).

La síntesi i estructura dels lligands utilitzats en aquest treball han estat descrits en el capítol II.

[Cu^I(HL²)(CH₃CN)](PF₆), 9(PF₆). La síntesi és duta íntegrament dins d'una caixa anaeròbica. Es pesen 25.6 mg (0.1097 mmol) del lligand HL² i 40.89 mg (0.1097 mmol) de [Cu^I(CH₃CN)₄](PF₆) i s'addicionen 2 mL d'acetonitril. Després de dues hores d'agitació, s'obté un precipitat blanc provinent de l'addició de èter dietílic. El precipitat es filtra i s'asseca. L'anàlisi d'aquest producte en dissolució dona lloc a la determinació d'una espècie monomèrica. ¹HNMR (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 7.89 (s, 1H; H_x), 7.32 (t, ³J(H,H) = 8 Hz, 1H; H_y), 7.16 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_z), 3.88 (m, 4H; H_a), 2.83 (m, 4H; H_b), 2.73 (m, 4H; H_d), 2.61 (s, 3H; NH), 1.64 (q, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_c). El mateix procediment és utilitzat per a la síntesi dels complexos **10(PF₆)**, **11(PF₆)**, **12(OTf)** i **13(PF₆)**.

[Cu^I(HL³)(CH₃CN)](PF₆), 10(PF₆). ¹HNMR (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 7.65 (s, 1H; H_x), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_z), 3.81 (m, 4H; H_a), 2.80 (m, 4H; H_b), 2.72 (m, 4H; H_d), 2.36 (s, 3H; H_f), 1.60 (q, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_c).

[Cu^I(HL⁴)(CH₃CN)](PF₆), 11(PF₆). ¹HNMR (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 8.30 (s, 1H; H_x), 8.00 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_z), 3.97 (m, 4H; H_a), 2.86 (m, 4H; H_b), 2.67 (m, 4H; H_d), 1.68 (q, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_c).

[Cu^I(HL⁵)(CH₃CN)](OTf), 12(OTf). ¹HNMR (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 7.77 (s, 1H; H_x), 7.28 (t, ³J(H,H) = 8 Hz, 1H; H_y), 7.13 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; H_z), 3.88 (m, 4H; H_a), 2.60 (m, 4H; H_b), 2.50 (m, 4H; H_d), 2.07 (s, 3H; H_e), 1.62 (q, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_c).

[Cu^I(HL⁶)(CH₃CN)](PF₆), 13(PF₆). ¹HNMR (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 7.50 (s, 1H; H_x), 6.97 (s, 2H; H_z), 3.82 (m, 4H; H_a), 2.60 (m,

4H; H_b), 2.45 (m, 4H; H_d), 2.33 (s, 3H; H_f), 2.07 (s, 3H; H_e), 1.59 (q, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_c).

[[Cu^I(HL³)(CH₃CN)](PF₆)_n, [14(PF₆)_n. Estructura obtinguda en estat sòlid per lenta difusió d'èter dietílic sobre una dissolució en acetonitril del complex **10(PF₆)**. El procés és realitzat íntegrament dins la caixa anaeròbica. IR (cm⁻¹): 3341, 3283, 3234, 2936, 2876, 1604, 1458, 1097, 993, 876, 827, 728. Anàlisi Elemental: calculat (%) per C₁₇H₂₈Cu₁F₆N₄P₁·CH₃CN (Mm = 537.99 g/mol): N 13.02, C 42.42, H 5.83; experimental N 12.98, C 42.42, H 6.16.

[[Cu^I(HL⁶)(CH₃CN)](PF₆)_n, [15(PF₆)_n. Estructura obtinguda en estat sòlid i amb un procediment similar a **[14(PF₆)_n**. IR (cm⁻¹): 3340, 3280, 3229, 2938, 2873, 1611, 1449, 1103, 990, 871, 825, 731. Anàlisi Elemental calculat (%) per C₁₈H₃₀Cu₁F₆N₄P₁·CH₃CN (Mm = 552.02 g/mol): N 12.69, C 43.52, H 6.03; experimental N 12.61, C 43.50, H 6.26.

III.3.3.3. Síntesi lligands deuterats.

Es pesen 80.0 mg (0.306 mmols) de HL⁶ i 114 mg (0.306 mmols) de [Cu^I(CH₃CN)₄](PF₆) en un mateix vial. Es dissolen en 5 mL d'acetona[D₆] desoxigenada i es deixa la mescla de reacció en agitació i sota atmosfera d'argó durant 2 dies. Passat aquest temps ens assegurem que es produeix completament l'intercanvi del H per el D. El complex [Cu^I(L(D))](PF₆) sintetitzat "in situ" en acetona deuterada es tracta amb 2.5 equivalents de 1,10-fenantrolina (phen) (139.27 mg, 0.765 mmols) dissolts en 1 mL de CH₂Cl₂ anhidre i desoxigenat. Es produeix una precipitació parcial del complex [Cu^I(phen)₂](PF₆), el qual es filtra, i la solució filtrada es porta a sequedat. Per eliminar la resta de complex [Cu^I(phen)₂](PF₆) i l'excés de la pròpia fenantrolina es purifica el producte per cromatografia en columna, amb sílice com a fase estacionària i CH₂Cl₂/CH₃OH/NH₃ 96/4/1.5 com a eluent. La metodologia sintètica utilitzada per l'obtenció de la resta de lligands deuterats és similar.

DL². Rendiment: 45% (36.156 mg, 0.154 mmols). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 298K): 7.24-7.02 (m, 3H; H_y, H_z), 3.89 (s, 4H; H_a), 2.80 (t, ³J(H,H) = 3 Hz, 4H; H_b), 2.56 (t, ³J(H,H) = 3 Hz, 4H; H_d), 1.72 (quint, 7H; H_c (4H), NH (3H)).

DL³. Rendiment: 35%. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 298K): 6.86 (m, 2H; H_z), 3.84 (s, 4H; H_a), 2.80 (t, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 4H; H_b), 2.56 (t, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 4H; H_d), 2.31 (s, 3H; H_f), 2.04 (3H; NH), 1.72 (quint, 4H; H_c).

DL⁵. Rendiment: 65%. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 298K): 7.20-7.02 (m, 3H; H_y, H_z), 3.91 (s, 4H; H_a), 2.58 (t, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_b), 2.41 (t, ³J(H,H) = 6 Hz, 4H; H_d), 2.01 (s, 3H; H_e), 1.63 (quint, 4H; H_c).

DL⁶. Rendiment: 30%. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 298K): 6.84 (s, 2H; H_z), 3.87 (s, 4H; H_a), 2.58 (t, ³J(H,H) = 5 Hz, 4H; H_b), 2.43 (t, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 4H; H_d), 2.30 (s, 3H; H_f), 2.01 (s, 3H; H_e), 1.63 (quint, 4H; H_c).

III.3.3.4. Complexos de Ag(I).

[Ag^I(HL⁶)]NO₃, 16(NO₃). Es pesen 10 mg (0.038 mmols) del lligand HL⁶ en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 6.5 mg (0.028 mmols) de AgNO₃ i es dissolen en 2 mL de CH₃CN prèviament desoxigenat amb Ar. S'agita vigorosament la solució inicialment incolora, però ràpidament esdevé d'un color groc-taronjós fins que al final, esdevé d'una tonalitat marronosa. La reacció es deixa tota la nit i posteriorment la solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició d'una pols marró fosc.

¹H-RMN (200 MHz, CD₃CN, 25°C): 7.51 (s, 1H; H_x), 7.01 (s, 2H; H_z), 3.86 (s, 4H; H_a), 2.65 (t, 4H; H_b), 2.43 (t, 4H; H_d), 2.32 (s, 3H; H_f), 2.02 (s, 3H; H_e), 1.62 (q, 4H; H_c); IR (KBr, cm⁻¹): 3237.14 (m), 2928.20 (m), 2851.83 (m), 2798.99 (m), 1460.24 (m), 1365.36 (s), 1326.49 (s), 1101.16 (m), 1065.29 (m), 1035.20 (m); ESI-MS (CH₃CN): 368 [Ag(HL⁶)]⁺.

Per dur a terme la seva cristal·lització es va utilitzar AgClO_4 , i amb el lligand HL^3 , essent aquest un contraió adient per a l'obtenció de cristalls amb un rendiment del 60% (9.89 mg, 0.023 mmols) i que correspon al polímer de coordinació de fórmula general $[[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{HL}^3)](\text{ClO}_4)]_n$, $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$. Anàlisi Elemental: calculat (%) per $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Ag}_1\text{Cl}_1\text{N}_3\text{O}_4$ (Mm = 454.77 g/mol): N 9.24, C 39.62, H 5.54; experimental N 9.07, C 39.59, H 5.76.

III.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.

Cristalls adequats per la difracció de raigs X de monocristalls de les substàncies $[\text{15}(\text{PF}_6)]_n$, i $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$ han estat obtinguts per difusió lenta de èter dietílic en acetonitril. Els cristalls mesurats han estat preparats sota condicions inerts en polièter perfluorat com a oli de protecció per a la seva manipulació.

Els mesuraments fets amb radiació de molibdè ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, 0.71073 Å) han estat realitzats en un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD-1000, un ànode de rotació MACScience Co. de radiació de molibdè, un monocromador de grafit i un sistema de refrigeració de cristalls Siemens LT2 (-120 °C). Les dades han estat obtingudes entre els angles de theta que van de 1.5 a 32° i s'han recol·lectat de l'esfera completa utilitzant escanejats de ω i de ϕ . Programes emprats: Col·lecció de dades amb Smart 5.060 (Bruker-AXS 1999), reducció de dades amb Saint Plus versió 1.6 (Bruker-AXS 1999), correcció d'absorció amb SADABS V. 2.03 (2002) i resolució i refinament d'estructures amb SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).

El text següent és el resum de les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament dels diferents polímers de coordinació.

Complex $[\text{15}(\text{PF}_6)]_n$: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}$, $M_r = 510.97$; monoclínic(etc); grup espacial $P2_1/c$, $a = 8.0056(2)$ Å, $b = 19.0401(5)$ Å, $c = 14.9131(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.4530(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2235.44(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{cal}} = 1.518$ Mg/m³, $\mu = 1.110$ mm⁻¹, 33602 reflexes recol·lectats dels quals 7148 són únics ($R_{\text{int}} = 0.0942$),

446 paràmetres refinats, R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0596, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0950, Goodness of fit on F^2 = 0.972, residus màxims de densitat d'electrons 0.515 (-0.547) e.Å⁻³.

Complex **[17(ClO₄)]_n**: C₁₅H₂₅AgClN₃O₄, M_r = 454.70; monoclínic; grup espacial $P2_1/c$, a = 12.6988(9) Å, b = 15.1247(11) Å, c = 9.5967(6) Å, α = 90°, β = 103.935(3)°, γ = 90°, V = 1788.9(2) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.688 Mg/m³, μ = 1.300 mm⁻¹, 25063 reflexes recol·lectats dels quals 5779 són únics (R_{int} = 0.0954), 318 paràmetres refinats, R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0401, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0779, Goodness of fit on F^2 = 0.880, residus màxims de densitat d'electrons 0.672 (-1.353) e.Å⁻³.

III.3.5. Detalls computacionals.

Els càlculs descrits es van dur a terme mitjançant el paquet Amsterdam density functional (ADF) desenvolupat per Baerends et al.^{13,14,15} i vectoritzat per Ravenek.¹⁶ L'esquema d'integració numèrica empleat ha estat el de te Velde i Baerends.¹⁷

Per descriure els orbitals 3s, 3p, 3d, 4s, i 4p del Cu s'ha utilitzat una base triple- ξ , mentre que els àtoms corresponents als lligands, com el carboni (2s,2p), nitrogen (2s,2p), oxigen (2s,2p), i hidrogen (1s) es van representar amb una base doble- ξ de valència complementada amb una funció 3d extra de polarització.^{18,19} Els electrons més propers al nucli o electrons de cor del metall es van tractar amb l'aproximació de nucli congelat, és a dir sense tenir en compte els electrons de les

¹³ E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

¹⁴ C. Fonseca Guerra, O. Visser, J.G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, *Methods and Techniques for Computational Chemistry*, STEF, Cagliari, **1995**, p. 305.

¹⁵ G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, G.J. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

¹⁶ W. Ravenek, *Algorithms and Applications on Vector and Parallel Computers*, Elsevier, Amsterdam, 1987.

¹⁷ G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.

¹⁸ G.J. Snijders, E.J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.

¹⁹ P. Vernooijs, E.J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System. Internal Report*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1981**.

capes més internes.²⁰ Una gamma de funcions slater auxiliars s,p,d,f i g, centrades en tot el nucli, han estat introduïdes a fi d'ajustar acuradament la densitat molecular i el potencial de Coulomb.²¹ Les geometries van ser optimitzades mitjançant l'aproximació de la densitat local (LDA/VWN), que inclou el bescanvi $X\alpha$ ($\alpha = 2/3$),²² juntament amb el funcional de correlació electró gas (en la parametrització Vosko-Wilk-Nusair,²³ on d'acord amb Stoll et al.²⁴ només la correlació entre electrons de diferent espín és utilitzada). Les geometries moleculars van ser optimitzades usant els gradients d'energia analítics introduïts per Versluis i Ziegler.²⁵

III.4. Resultats i discussió.

III.4.1. Complexos de Cu(I) amb lligands triazamacrocíclics

III.4.1.1. Síntesi dels complexos de Cu(I).

Els lligands utilitzats en aquest treball han estat prèviament descrits en el capítol II, i la seva estructura i nomenclatura es mostra en la següent figura:

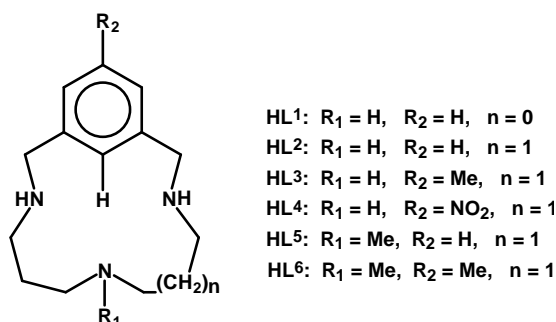


Figura III- 1. Lligands triazamacrocíclics HLⁱ (i = 1-6).

²⁰ E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

²¹ J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method. Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1984**.

²² J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974; Vol. 4.

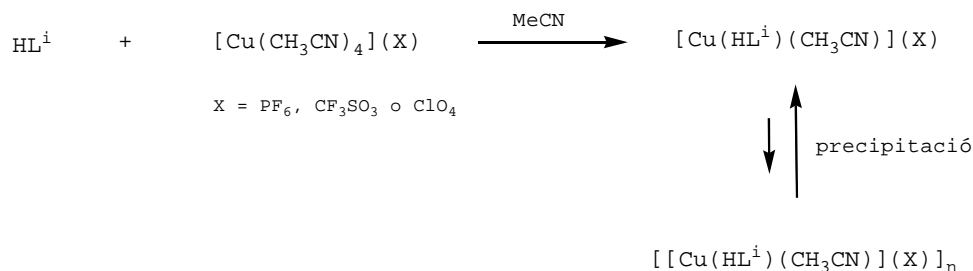
²³ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

²⁴ H. Stoll, E. Golka, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1980**, *55*, 29.

²⁵ L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *28*, 322.

La reacció realitzada dins de la caixa anaeròbica entre quantitats equimolars de lligand HL²-HL⁶ i [Cu^I(CH₃CN)₄](X) (X = PF₆⁻, OTf⁻, ClO₄⁻) i en acetonitril anhidre, permet la formació dels corresponents complexos de Cu(I), [Cu^I(HL²)(CH₃CN)](OTf), **9(OTf)**, [Cu^I(HL³)(CH₃CN)](PF₆), **10(PF₆)**, [Cu^I(HL⁴)(CH₃CN)](PF₆), **11(PF₆)**, [Cu^I(HL⁵)(CH₃CN)](OTf), **12(OTf)** i [Cu^I(HL⁶)(CH₃CN)](PF₆), **13(PF₆)**. Els complexos precursors [Cu^I(CH₃CN)₄](X) (X = PF₆⁻, OTf⁻, ClO₄⁻) també són sintetitzats dins la caixa anaeròbica, segons procediments descrits a la bibliografia.¹² D'aquesta manera, la precipitació dels complexos en dissolució dóna lloc a la formació de polímers de coordinació de Cu(I). La resolució de l'estructura cristal·lina de l'espècie **[15(PF₆)]_n**, obtinguda per difusió amb èter dietílic, ens permet confirmar la formació d'un polímer de coordinació. La dissolució d'aquest polímer en acetonitril permet el seu trencament, obtenint un altre cop l'espècie monomèrica en dissolució.

Esquema III- 1. Síntesi dels complexos de Cu(I).



III.4.1.2. Caracterització dels complexos de Cu(I).

III.4.1.2.1. Propietats espectroscòpiques en dissolució.

El coeficient de difusió del complex **10(PF₆)** es calcula per ressonància magnètica nuclear obtenint un valor de 10^{-8.6} m/s² (veure figura **Figura III- S 2**), de manera que es confirma la naturalesa monomèrica d'aquestes espècies diamagnètiques en dissolució. L'estructura de dits complexos es mostra en la **Figura III- 2**, on el Cu es troba en el centre del macrocicle,

presentant una coordinació tetracoordinada, amb una molècula d'acetonitril coordinada de manera làbil. Possiblement, la síntesi de dits complexos en un dissolvent no coordinant, com el diclorometà, ens permetria observar una estructura tricoordinada.²⁶ Els espectres de ¹H-RMN dels complexos de Cu(I) **9-13** mostren senyals ben definides, indicant un comportament fluxional en solució.

Aquests espectres i els corresponents als lligands HL²-HL⁶ van ésser registrats en CD₃CN a 25°C. Els espectres i les assignacions dels diferents protons pels complexos de Cu(I) són recollides al material suplementari i a la **Taula III- 1** respectivament, basant-se en la nomenclatura presentada en la **Figura III- 2**.

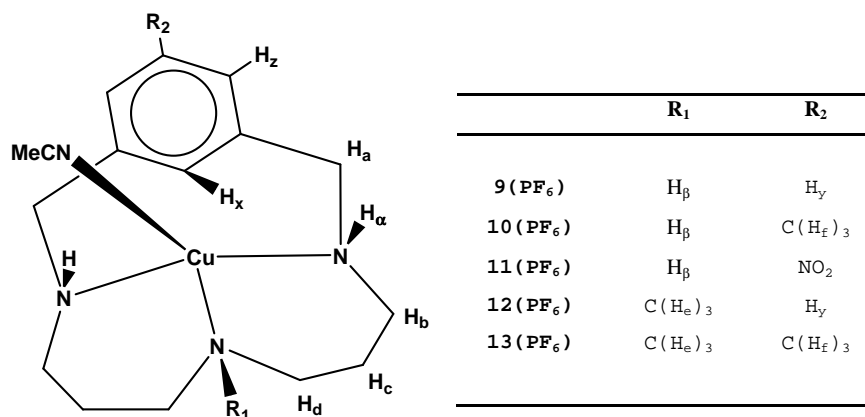


Figura III- 2. Descripció de la nomenclatura utilitzada pels complexos de Cu(I), per tal de diferenciar els protons de dits complexos.

En la **Taula III- 1** es defineixen una sèrie de paràmetres com són **CIS** i **MeIS**. El paràmetre **MeIS** és definit com la diferència en el desplaçament químic d'un determinat protó del complex N-metilat en comparació amb el mateix protó, però quan aquest complex no es troba metilat en l'amina central, mentre que **CIS** és definit com la diferència en el desplaçament químic d'un determinat protó entre el complex i el respectiu lligand lliure.

²⁶ H-C. Liang, C.X. Zhang, M.J. Henson, R.D. Sommer, K.R. Hatwell, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, A.L. Rheingold, E.I. Solomon, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4170-4171.

Taula III- 1. Desplaçaments químics en ppm pels lligands HL²-HL⁶ i els seus respectius complexos de Cu(I) 9-13 en CD₃CN i a 25°C.

	Lligands							Complexos de Cu(I)											
	HL ²	HL ³	HL ⁴	HL ⁵	MeIS	HL ⁶	MeIS	9(OTf)	CIS	10(PF ₆)	CIS	11(PF ₆)	CIS	12(OTf)	CIS	MeIS	13(PF ₆)	CIS	MeIS
H _x	7.81	7.58	8.27	7.79	-	7.55	-	7.89	0.08	7.65	0.07	8.30	0.03	7.77	0.02	-0.12	7.50	0.05	-0.15
H _y	7.25	-	-	7.24	-	-	-	7.32	0.07	-	-	-	-	7.28	0.04	-0.04	-	-	-
H _z	7.11	6.91	7.95	7.07	-	6.88	-	7.16	0.05	6.99	0.08	8.00	0.05	7.13	0.06	-0.03	6.97	0.09	-0.02
H _a	3.87	3.84	3.98	3.90	0.03	3.84	0.00	3.88	0.01	3.81	-0.03	3.97	-0.01	3.88	-0.02	0.00	3.82	-0.02	0.01
H _b	2.84	2.78	2.77	2.50	-0.34	2.50	-0.26	2.83	-0.01	2.80	0.02	2.86	0.09	2.60	0.10	-0.23	2.60	0.10	-0.20
H _c	1.68	1.66	1.65	1.63	-0.05	1.61	-0.05	1.64	-0.04	1.60	-0.06	1.68	0.03	1.62	-0.01	-0.02	1.59	-0.02	-0.01
H _d	2.56	2.52	2.53	2.49	-0.07	2.46	-0.06	2.73	0.16	2.72	0.20	2.67	0.14	2.50	0.01	-0.23	2.45	-0.01	-0.27
H _e	-	-	-	2.01	-	2.00	-	-	-	-	-	-	-	2.07	0.06	-	2.07	0.07	-
H _f	-	2.34	-	-	-	2.30	-	-	-	2.36	-	-	-	-	-	-	2.33	0.03	-0.03

De la taula anterior es pot extreure una sèrie de conclusions:

- tant pels lligands com pels complexos, la substitució aromàtica, ja sigui per un metil com per un grup nitro, produeix una notable influència sobre els protons aromàtics i benzílics i una influència més feble sobre la resta de protons metilènics. En el cas de la metilació aromàtica produeix un desplaçament cap a camps més alts, d'acord amb el seu poder electrodonador, mentre que en el cas de la nitració aromàtica es detecta un efecte invers, d'acord amb la naturalesa electroacceptora del grup nitro,
- en tots els casos, la complexació no produeix una variació molt important en els valors de CIS, comparat amb els respectius complexos de Cu(III) (veure capítol II),
- en tots dos casos, lligands i complexos, presenten valors negatius de MeIS, essent més importants sobre els protons metilènics (H_b-H_d), com a conseqüència de l'efecte electrodonador exercit pel grup metil. En aquest sentit, i en contraposició amb els complexos de Cu(III), en aquest cas la N-metilació té un efecte electrodonador en els complexos de Cu(I) i no

electroacceptor com era en el cas dels complexos organometàl·lics de Cu(III),

d) finalment, comentar el valor de CIS pels protons H_x , essent aquests importants per tal de determinar el grau d'activació de l'enllaç C- H_x . Així doncs, en cap cas la presència de l'àtom de Cu(I) provoca un desplaçament molt important en el valor de δ en acetonitril deuterat (aquest fet serà discutit en l'apartat III.4.1.3.2.).

III.4.1.2.2. Propietats estructurals en estat sòlid.

La cristal·lització del complex **13(PF₆)** mitjançant la difusió d'èter dietílic en acetonitril dins la caixa anaeròbica, i posterior difracció de raigs X de dits cristalls incoloros, ens permet determinar l'estructura polimèrica del complex **[15(PF₆)]_n**.

Les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament es troben descrits a la part experimental, mentre que els paràmetres estructurals més remarcables pel polímer de coordinació **[15(PF₆)]_n** es troben recollits en la **Taula III- 2**.

Taula III- 2. Distàncies (Å) i angles d'enllaç (deg) més característics del complex **[15(PF₆)]_n**.

Cu(1)-N(4)	1.944(2)
Cu(1)-N(3)	2.014(2)
Cu(1)-N(1)	2.038(2)
Cu(1)···Cu(1)	8.006(2)
N(4)-Cu(1)-N(3)	125.52(9)
N(4)-Cu(1)-N(1)	114.24(9)
N(3)-Cu(1)-N(1)	120.24(9)

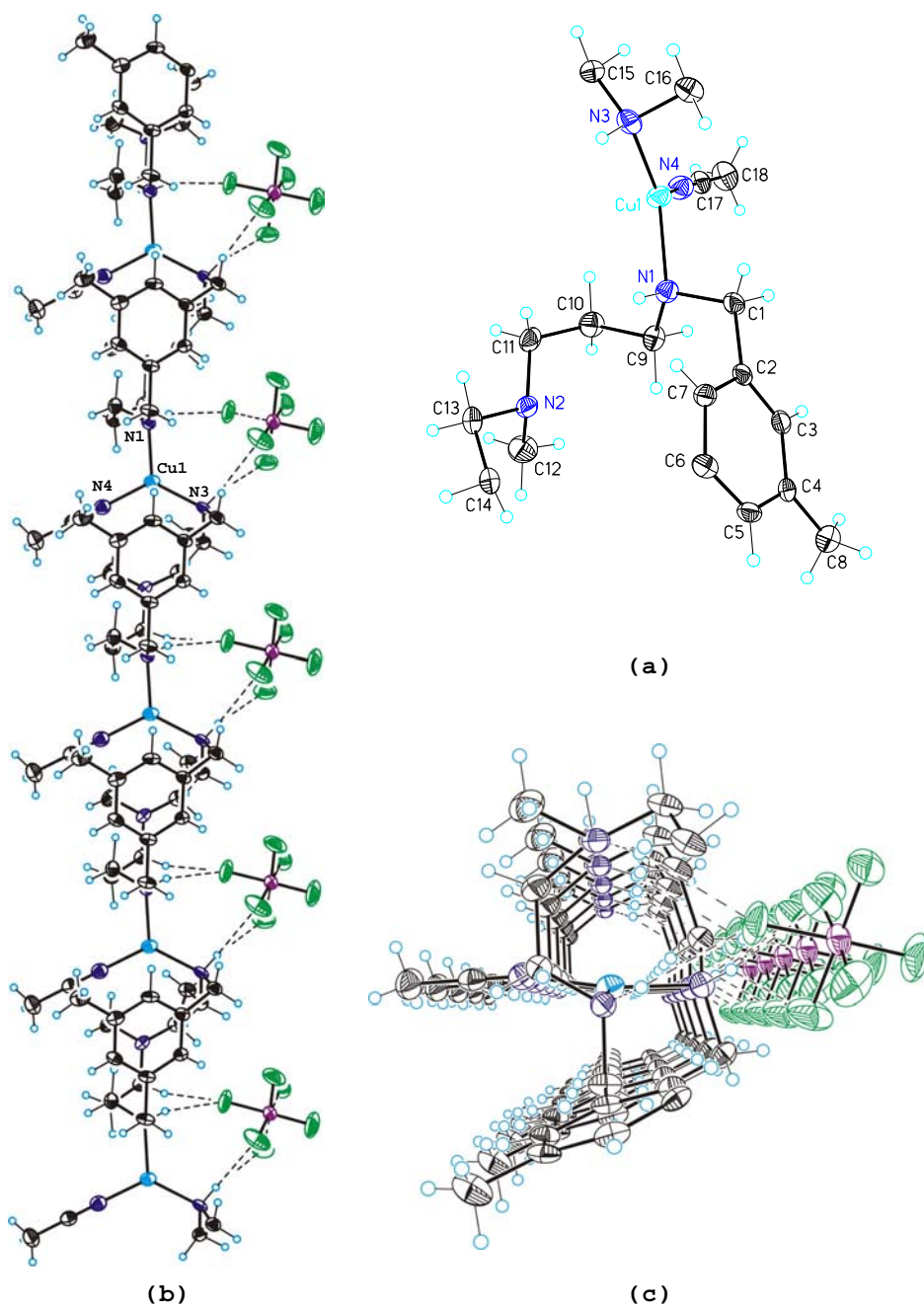


Figura III- 3. (a) Diagrama ORTEP de la unitat catiònica de repetició del polímer $[15(\text{PF}_6)]_n$. (b) Visió frontal i (c) visió lateral del polímer de coordinació $[15(\text{PF}_6)]_n$, on es pot observar la presència del lligand macrocíclic actuant de pont entre diferents centres metàl·lics de Cu(I).

Es tracta d'una estructura polimèrica lineal, on cada àtom de Cu presenta separatament una estructura trigonal plana, situant-se fora del macrocicle i units a través de macrocicles que actuen de pont. D'aquesta manera, cada àtom metàl·lic coordina un àtom de nitrogen corresponent a una amina secundària d'un macrocicle (Cu(1)-N(3) de 2.014(2) Å) i a un altra amina secundària d'un altre macrocicle diferent (Cu(1)-N(1) de 2.038(2) Å), donant la possibilitat de formació del polímer. La tercera posició de coordinació és ocupada per una molècula d'acetonitril (Cu(1)-N(4) de 1.944(2) Å). Per altra banda, s'observa una molècula de contraió PF_6^- per cada unitat mínima de polímer (veure empaquetament del complex a la **Figura III- S 4** del material suplementari).

III.4.1.3. Reactivitat dels complexos de Cu(I).

Aquests complexos de Cu(I) presenten una reactivitat de gran interès, com són:

- la formació de complexos bisfenoxo a partir de la reacció entre els corresponents complexos de Cu(I) i oxigen molecular (veure capítol V).
- la implicació dels complexos de Cu(I) en l'activació de l'enllaç C-H en acetona deuterada, que ens ha permès la síntesi de nous lligands deuterats mitjançant l'intercanvi H/D. Dits lligands són de gran utilitat, ja que ens permeten determinar els valors de KIE i d'aquesta manera poder entrar en una discussió mecanística sobre la reacció de desproporció (veure capítol IV).

III.4.1.3.1. Activació d'oxigen molecular.

La formació dels complexos bisfenoxo a partir de la reactivitat entre els corresponents complexos de Cu(I) i oxigen molecular serà detallat i estudiat més endavant (veure capítol V).

III.4.1.3.2. Intercanvi H/D per la síntesi del lligands deuterats.

Els complexos de coure(I) amb els lligand HL^2 , HL^3 , HL^5 i HL^6 , són estables en acetonitril com s'observa mitjançant estudis espectroscòpics de RMN, però en acetona deuterada es produeix l'activació de l'enllaç C-H, produint-se l'intercanvi del H corresponent al carboni orientat cap el centre del macrocicle, per un deuteri, provinent del propi dissolvent deuterat. Aquest intercanvi s'observa mitjançant estudis de 1H -RMN, ja que la conversió del H pel deuteri es veu reflectit en la desaparició de la senyal del protó aromàtic corresponent. A la bibliografia es coneixen estudis referents a l'intercanvi H/D per altres complexos de Pt^{II} ,^{9,10} o de Cr^{III} ,⁵ però amb Cu^I , aquest és el primer estudi que es realitza.

Per tal de donar suport a aquest estudi, s'han realitzat una sèrie de càlculs teòrics que ens han permès explicar la reacció d'intercanvi H/D en acetona deuterada, prenent com a referència el sistema $[Cu^I(HL^2)]^+$ (singlet, +1) en acetona. Un cop s'ha optimitzat la geometria es conclou que la distància C-H incrementa lleugerament fins a 1.110 Å (la distància del lligand lliure és de 1.101 Å), cosa que explicaria la capacitat d'intercanvi del protó pel deuteri. Càlculs similars realitzats sobre el sistema $[Cu^I(HL^2)(CH_3CN)]^+$ (singlet, +1), també estan d'acord amb el trobat experimentalment i conclouen que les diferències trobades entre les distàncies d'enllaç C-H del sistema $[Cu^I(HL^2)(CH_3CN)]^+$ i el lligand lliure no són significants (1.103 Å respecte a 1.101 Å pel lligand lliure), cosa que justificaria el fet que dita reacció d'intercanvi H/D no tingui lloc en acetonitril com a dissolvent (veure **Figura III- 4**).

A més a més, l'acetonitril coordina fortament amb el centre de Cu ($d(M-CH_3CN) = 2.005$ Å), alterant la geometria del sistema (Td) i impeding estèricament l'intercanvi del protó pel deuteri. En el cas de dissolvents com acetona ($d(M-CH_3COCH_3) = 2.877$ Å) o èter ($d(M-CH_3OCH_3) = 3.604$ Å), la distància M-dissolvent

incrementa significativament, demostrant el poc caràcter coordinant de dits solvents, i com a conseqüència la poca influència estèrica sobre l'intercanvi H/D.

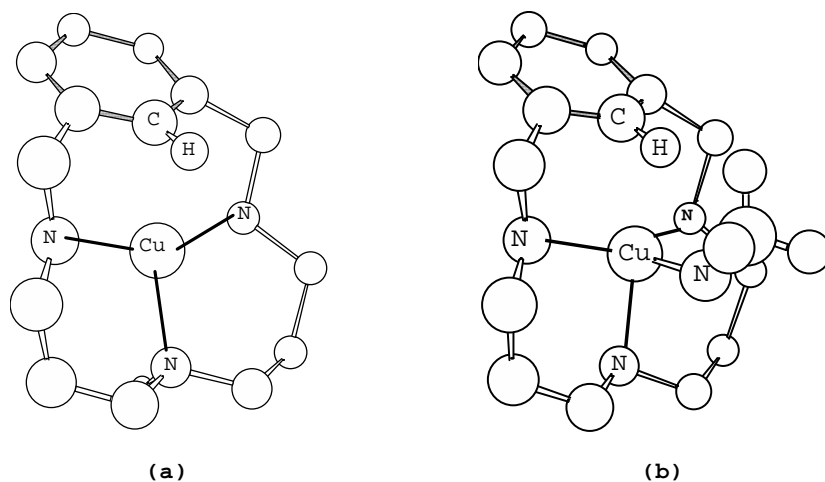
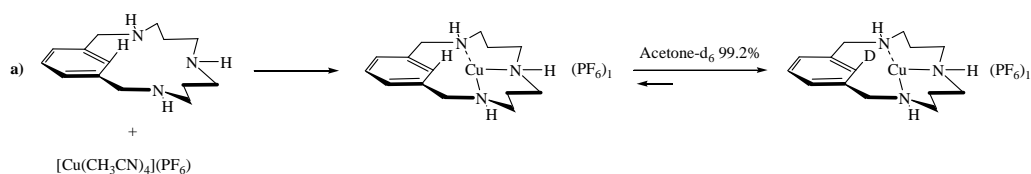
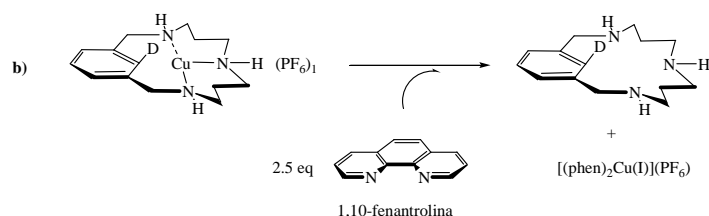


Figura III- 4. (a) Visió Chem3D de la geometria optimitzada pel sistema $[(HL^2)Cu^I]^+$ (b) Visió Chem3D de la geometria optimitzada pel sistema $[(HL^2)Cu^I(CH_3CN)]^+$.

A banda dels estudis teòrics, experimentalment s'ha seguit la reacció d'intercanvi per ressonància magnètica de protó, establint el punt d'intercanvi total quan la senyal corresponent al protó del carboni orientat cap al centre del macrocicle, hagi desaparegut completament.

Esquema III- 2. Reacció d'intercanvi H/D en la síntesi del lligand DL^2
 a) desplaçament de l'equilibri cap a la forma deuterada, quan el complex de $Cu^I(HL^2)$ és sintetitzat en acetona deuterada b) extracció del metall de Cu(I) amb fenantrolina, obtenint el lligand deuterat lliure, DL^2 .





L'estudi del seguiment de la reacció per ¹H-RMN s'ha realitzat pels lligands HL² i HL⁶, produint-se en el cas del lligand HL² la desaparició del senyal singlet situat a 8.10 ppm, mentre que pel lligand HL⁶, aquest intercanvi té lloc de manera completa per la determinació de la caiguda del singlet situat a 7.85 ppm.

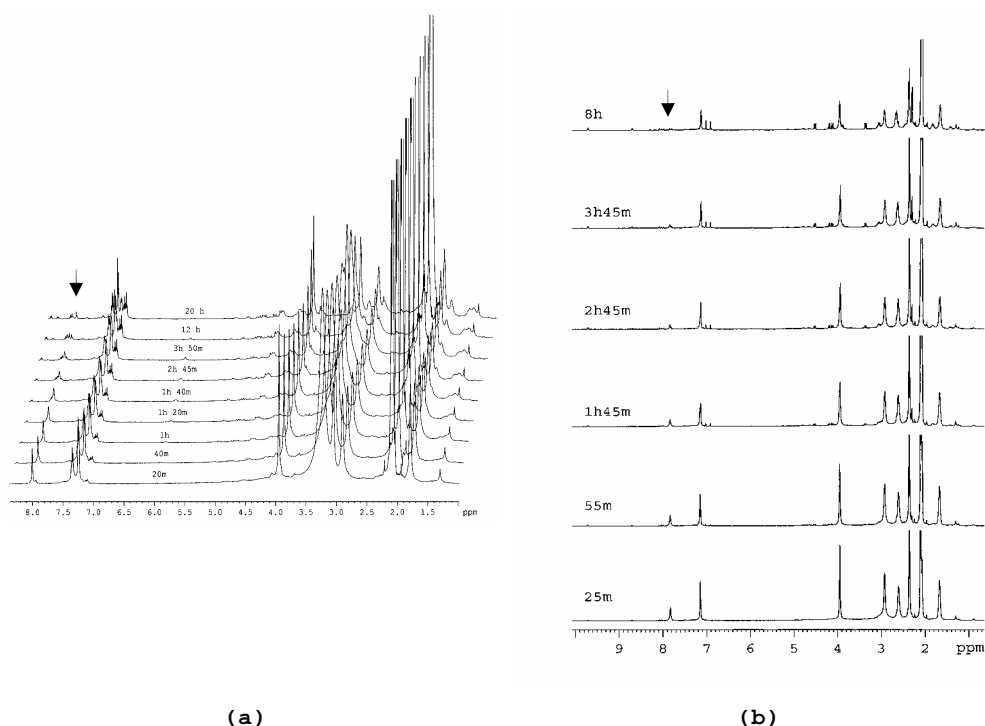


Figura III- 5. Evolució del intercanvi per ¹H-RMN (500 MHz, CD₃CN, 298K) del lligand (a) HL² i (b) HL⁶.

La desaparició de la senyal és completa tot i no veure's visualment i això és degut a la formació de certes impureses en aquesta regió de l'espectre, cosa que provoca que encara que

sembli que pel lligand HL² la reacció necessiti més temps de reacció, això no és així. Si nosaltres representem l'àrea de l'integral del protó H_x en funció del temps d'intercanvi, i ajustem els punts experimentals a una cinètica de primer ordre, obtenim uns determinats valors de constant de velocitat d'intercanvi H/D pels diferents lligands. En la **Figura III- 5** del material suplementari es representa el perfil cinètic de la reacció d'intercanvi H/D pels lligands HL² i HL⁶, obtenint un valor de constant cinètica de $0.6468 \pm 0.0174 \text{ min}^{-1}$ i de $0.4628 \pm 0.0125 \text{ min}^{-1}$, respectivament. Aquest estudi determina que es produeix un major efecte sobre l'activació de l'enllaç C-H en acetona deuterada, pel lligand HL² que no pel lligand HL⁶.

Un cop completada la reacció d'intercanvi, la solució es abocada sobre una dissolució de 1,10-fenantrolina, la qual captura el Cu(I) formant-se un complex molt estable $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)$, deixant lliure el lligand DL². Per tal d'eliminar l'excés de fenantrolina, i possible complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)$ que no hagi estat eliminat per filtració, el producte es purifica a través d'una columna de sílice utilitzant una mescla d'elució de 96:4:2 CH₂Cl₂:CH₃OH:NH₄OH en el cas del lligand HL⁶ o bé una mescla d'elució més polar en el cas del lligand HL².

Tots els lligands deuterats han estat sintetitzats amb una metodologia similar i caracteritzats per ¹H-RMN en CDCl₃ a 298K, eina bàsica per al seguiment de l'intercanvi H/D.

Aquests lligands han estat útils per determinar valors de KIE i d'aquesta manera poder entrar en una discussió mecanística sobre la reacció de desproporció (veure capítol IV).

III.4.2. Complexos de Ag(I).

III.4.2.1. Introducció i síntesi.

En els nostres sistemes triazamacrocíclics es detecta una similitud entre l'estructura dels complexos de Cu(I) i Ag(I) (veure més endavant), però diferències en quan a la seva reactivitat.

En aquest sentit i en relació a l'activació de l'enllaç C-H, experimentalment, es pot destacar el cas de l'activació C-H per complexos de Cu(II) o Ni(II) (veure capítols II i VI) en acetonitril, en contraposició amb el cas dels complexos de Ag(I) i Cu(I), els quals mitjançant diferents tècniques espectroscòpiques es demostra que no es produeix l'activació de l'enllaç C-H en aquest dissolvent. Aquest no és el cas del sistema de Cu(I) en acetona deuterada, on es produeix l'activació del enllaç C-H, traduint-se en l'intercanvi de l'hidrogen pel deuteri. Per contra, la formació de complexos triazamacrocíclics de Ag(I) en acetona deuterada no mostren l'intercanvi de l'hidrogen pel deuteri (veure **Figura III- S 10**). Aquest fet, és un exemple de la diferent reactivitat que presenten els complexos de Cu(I) i de Ag(I). Per altra banda, cal remarcar que altres sistemes aromàtics com els *N-confused* porfirines de Furuta i col·laboradors,²⁷ permeten que sals de Ag(I) siguin capaces d'activar enllaços C-H, produint un canvi en el seu estat d'oxidació a Ag(III), gràcies al fet que es tracten de sistemes rics en electrons.²⁸ Recordem que dits sistemes també són capaços d'activar enllaços C-H aromàtics mitjançant sals de Cu(II).^{28b} Per tant, es tracten de sistemes de gran interès, degut a la seva capacitat per estabilitzar metalls amb alts estats d'oxidació.

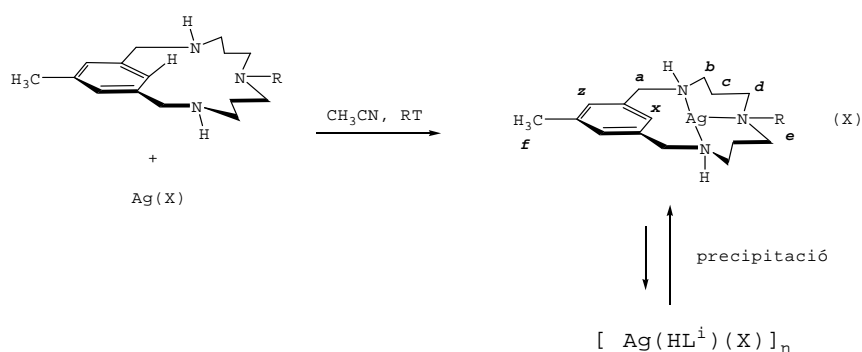
Així doncs, descrits en anterioritat els complexos de Cu(I), en aquest cas parlarem de la síntesi i caracterització en

²⁷ a) Y. Shin, H. Furuta, A. Osaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *41*, 619-621. b) D.A. Colby, T. Lash, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *23*, 5397-5402.

²⁸ a) H. Furuta, T. Ogawa, Y. Uwatoko, K. Araki, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2676-2682. b) H. Furuta, H. Maeda, A. Osaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 803-807.

dissolució d'un complex anàleg de Ag amb els lligands HL⁶ i HL³. La reacció en acetonitril, a temperatura ambient i en condicions anaeròbiques del lligand HL⁶ amb AgNO₃ dóna lloc a la formació d'una solució marronosa que inicialment era taronja. La difusió en èter de dita dissolució permet l'obtenció d'una pols marró corresponent al complex **16(NO₃)** i a certes impureses de Ag⁰. En canvi, utilitzant AgClO₄, em pogut obtenir cristalls incoloros aptes per a la seva difracció de raig X, i que ens ha confirmat la formació d'una estructura polimèrica en estat sòlid.

Esquema III- 3. Ruta sintètica d'obtenció del complex de Ag(I) i la nomenclatura utilitzada per diferenciar els protons de dit complex i on R = H o Me i X = NO₃⁻ o ClO₄⁻.



III.4.2.2. Propietats espectroscòpiques en dissolució.

Des del punt de vista espectroscòpic ha estat molt important el fet que la configuració electrònica de la Ag^I sigui d¹⁰, diamagnètic, i per tant poder observar les senyals de ¹H-RMN en el rang habitual (0-10 ppm). El coeficient de difusió del complex **17(ClO₄)** es calcula per ressonància magnètica nuclear obtenint un valor de 10^{-8.73} m²/s (veure figura **Figura III- S 8**), de manera que es confirma, en aquest cas també, la naturalesa monomèrica d'aquestes espècies diamagnètiques en dissolució. Els espectres de ¹H-RMN dels complexos de Ag(I) **16-17** mostren senyals ben definides, indicant un comportament fluxional en solució. Observant l'espectre, es pot veure la senyal

corresponent al H_x a 7.51 ppm (similar al complex de Cu(I)), confirmant que no es produeix l'activació de l'enllaç C-H.

En la **Taula III- 3** es troben llistats els valors dels desplaçaments químics corresponents als protons del lligand HL^6 , del complex de Cu^I , **13(PF₆)** i del anàleg de Ag^I , **16(NO₃)**.

Taula III- 3. Desplaçament químic pel lligand HL^6 i pels seus respectius complexos de Cu(I) i Ag(I) obtinguts en CD_3CN i a 25°C (200 MHz).

	Lligand HL^6	Complex Cu(I)		Complex Ag(I)	
		13(PF₆)	CIS ^a	16(NO₃)	CIS ^a
H_x	7.55	7.50	0.05	7.51	0.04
H_z	6.88	6.97	-0.09	7.01	-0.13
H_a	3.84	3.82	0.02	3.86	-0.02
H_b	2.50	2.60	-0.10	2.65	-0.15
H_c	1.61	1.59	0.02	1.59	0.02
H_d	2.46	2.45	0.01	2.43	0.03
H_e	2.00	2.07	-0.07	2.02	-0.02
H_f	2.30	2.33	-0.03	2.32	-0.02

^a el valor de CIS significa la diferència en el desplaçament químic per un protó determinat, quan es compara el complex, ja sigui **13(PF₆)** o **16(NO₃)**, respecte el lligand lliure.

Una tendència que s'observa en **Taula III- 3** tant pel complex **13(PF₆)** com pel complex **16(NO₃)**, és la major influència de la complexació del lligand sobre els protons H_z i H_b , en comparació amb la resta de protons del sistema. De forma general, s'observa una gran similitud entre els valors de CIS pels complexos de Cu i Ag, que s'estén per tots els àtoms d'hidrogen del macrocicle.

Aquesta similitud espectroscòpica entre dits complexos de Cu(I) i Ag(I), ens permet pensar en una similitud estructural en dissolució entre els diferents complexos metàl·lics. A més mitjançant aquest estudi espectroscòpic, s'ha demostrat que en

els dos casos (Ag^{I} i Cu^{I}), no té lloc la capacitat d'activació d'enllaços C-H en acetonitril. Finalment, destacar que aquestes estructures tenen un comportament totalment diferent en dissolució, on formen espècies monomèriques 1:1, en comparació amb la seva estructura en estat sòlid, on és polimèrica com es demostra estructuralment en els dos casos.²⁹

III.4.2.3. Propietats estructurals en estat sòlid.

La cristal·lització del complex de Ag mitjançant la difusió d'èter en acetonitril, i posterior difracció dels cristalls incoloros corresponents al complex $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$, ens permet determinar l'estructura polimèrica de dit complex.

Les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament es troben descrits a la part experimental, mentre que els paràmetres estructurals més remarcables pel polímer de coordinació $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$ es troben recollits en la **Taula III- 4**.

Taula III- 4. Distàncies (Å) i angles d'enllaç (deg) més característics del complex $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$.

$\text{Ag}(1)-\text{N}(1)$	2.236(2)
$\text{Ag}(1)-\text{N}(2)$	2.272(3)
$\text{Ag}(1)-\text{N}(3)$	2.367(3)
$\text{Ag}(1)\cdots\text{Ag}(1)$	6.405(2)
$\text{N}(1)-\text{Ag}(1)-\text{N}(2)$	142.59(10)
$\text{N}(2)-\text{Ag}(1)-\text{N}(3)$	95.67(9)
$\text{N}(3)-\text{Ag}(1)-\text{N}(1)$	121.42(9)

²⁹ a) L. Ping, R.A. Henderson, R.W. Harrington, W. Clegg, Ch. Wu, X-T Wu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 181-188; b) E. Fournier, F. Lebrun, M. Drouin, A. Decaen, P.D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3127-3135.

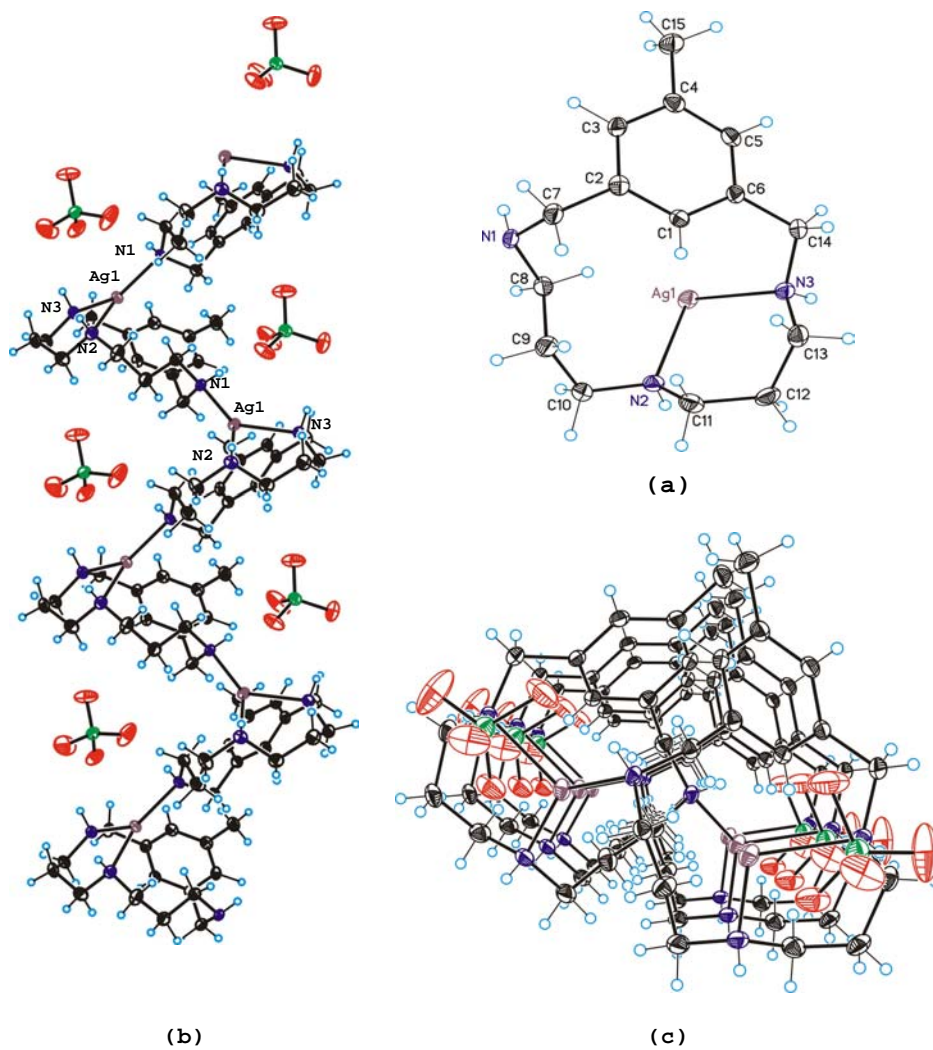


Figura III- 6. (a) Diagrama ORTEP de la unitat catiònica de repetició del polímer $[17(\text{ClO}_4)]_n$. (b) Visió lateral i (c) visió frontal de l'estructura lineal en forma de ziga-zaga del complex polimèric $[17(\text{ClO}_4)]_n$, on es pot observar la presència dels macrocicles actuant de pont entre diferents àtoms de Ag(I).

Es tracta d'una estructura polimèrica lineal en forma de ziga-zaga, on cada àtom de Ag presenta separadament una estructura trigonal plana, situant-se fora del macrocicle i units a través de macrocicles que actuen de pont. D'aquesta manera, cada àtom metàl·lic es coordina a un àtom de nitrogen corresponent a una amina secundària d'un macrocicle (Ag(1)-N(1) de 2.236(2) Å) i a dos àtoms de nitrogen corresponents a dues amines secundàries d'un altre macrocicle diferent (Ag(1)-N(2) de 2.272(3) Å i Ag(1)-N(3) de 2.367(3) Å), donant la possibilitat de formació del polímer. Per altra banda, s'observa una molècula de contraió ClO_4^- per cada unitat mínima de polímer.

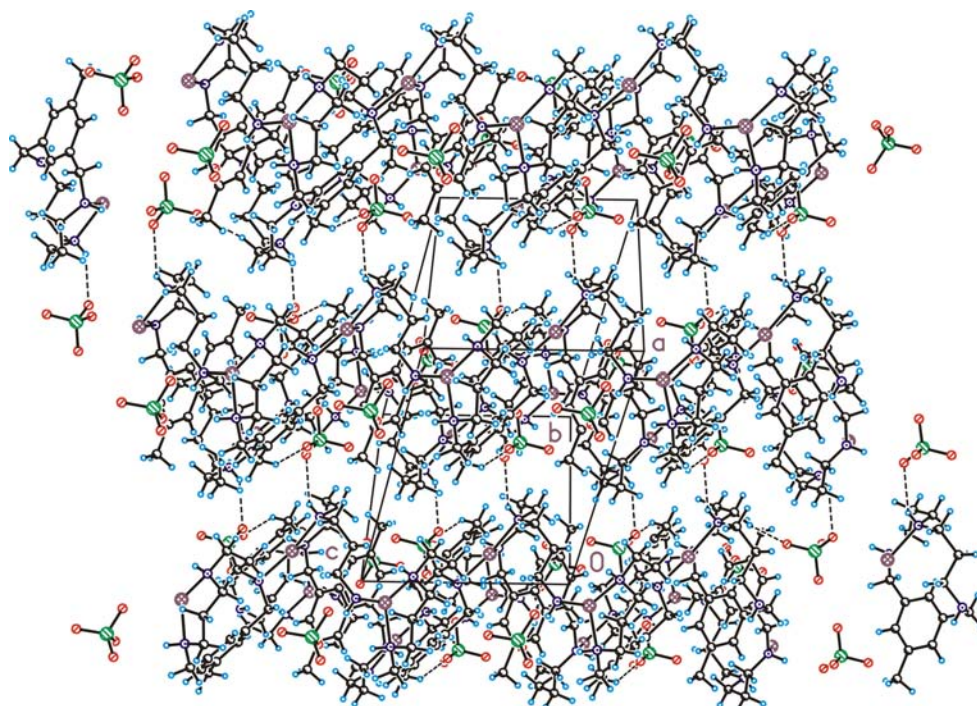


Figura III- 7. Visió de l'empaquetament cristal·lí del complex $[\text{17}(\text{ClO}_4)]_n$.

En aquesta perspectiva s'observa com existeixen unions entre les diferents cadenes polimèriques a través d'enllaços d'hidrogen, entre hidrògens dels macrocicles i els contraions perclorats, els quals actuen de pont entre cadenes.

III.4.3. Breu estudi comparatiu entre l'estructura polimèrica de la Ag(I) i del Cu(I).

En la **Figura III- 6** s'observen diferents visions de l'estructura polimèrica del complex de Ag(I), determinant una estructura en forma de ziga-zaga. Aquesta estructura pot ésser comparada amb el polímer de Cu(I), el qual presenta una estructura lineal, on la seva visió frontal permet observar l'alineament de cada una de les unitats catióniques que componen dit polímer (veure **Figura III- 8**).

Referent a les distàncies Ag-N, aquestes són majors que les distàncies Cu-N, degut al major tamany de l'àtom de Ag respecte l'àtom de Cu.

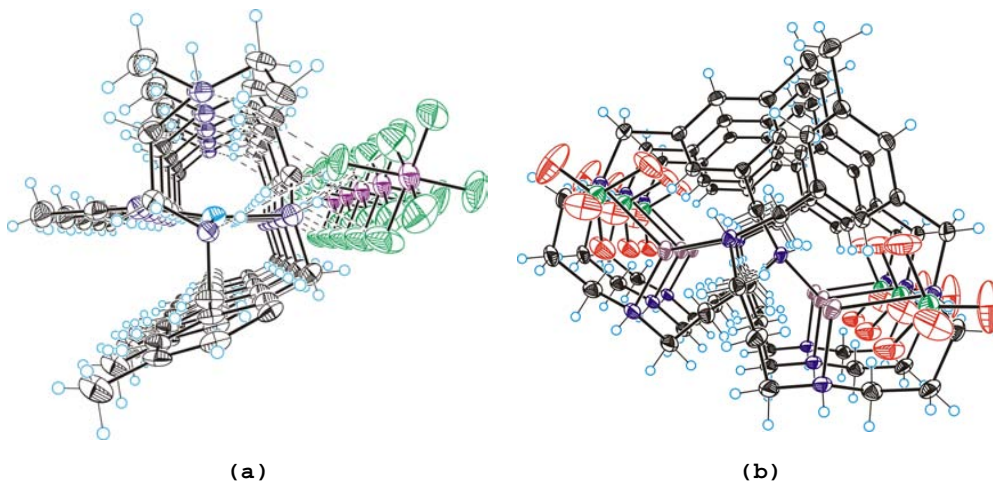
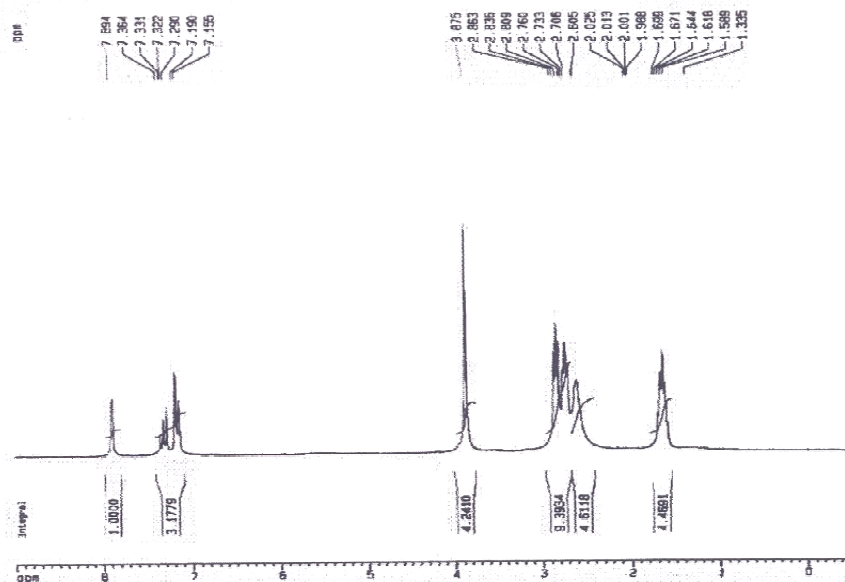


Figura III- 8. Visions frontals dels diferents polímers de coordinació, (a) polímer de Cu(I) i (b) polímer de Ag(I).

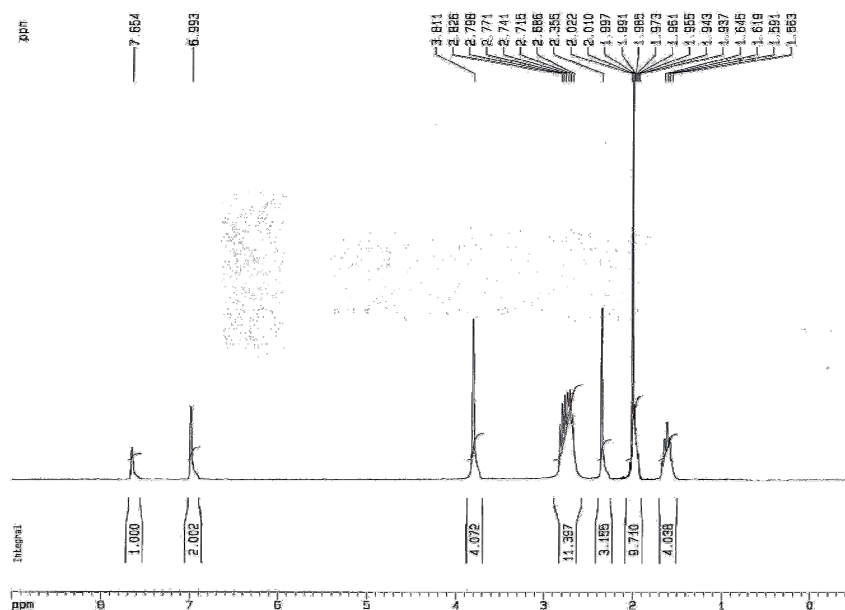
III.5. Material Suplementari.

Figura III- S 1. Espectres ^1H RMN (200 MHz, 298 K, CD_3CN) dels diferents complexos de Cu(I): (a) **9**(PF_6), (b) **10**(PF_6), (c) **11**(PF_6), (d) **12**(OTf) i (e) **13**(PF_6).

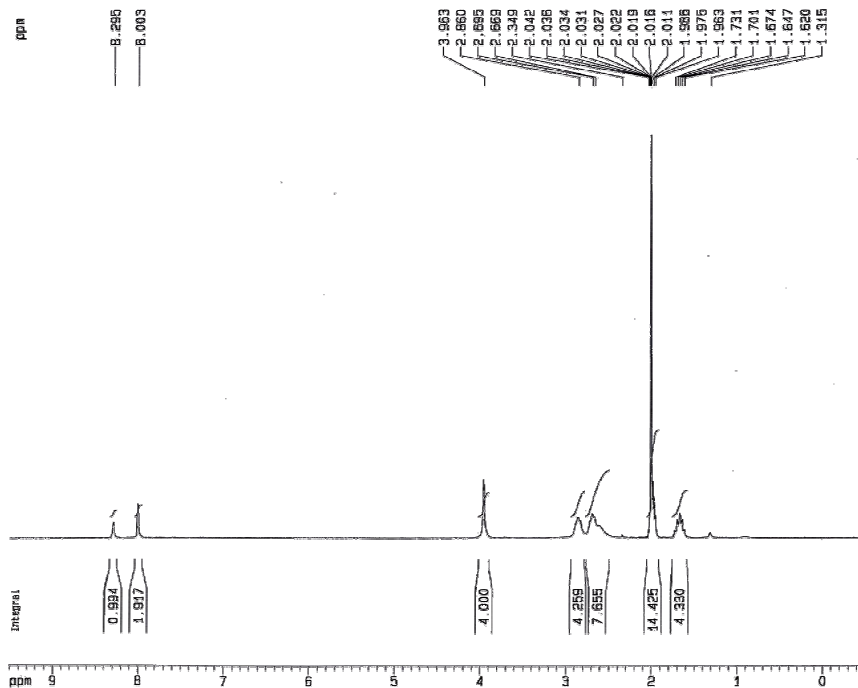
(a)



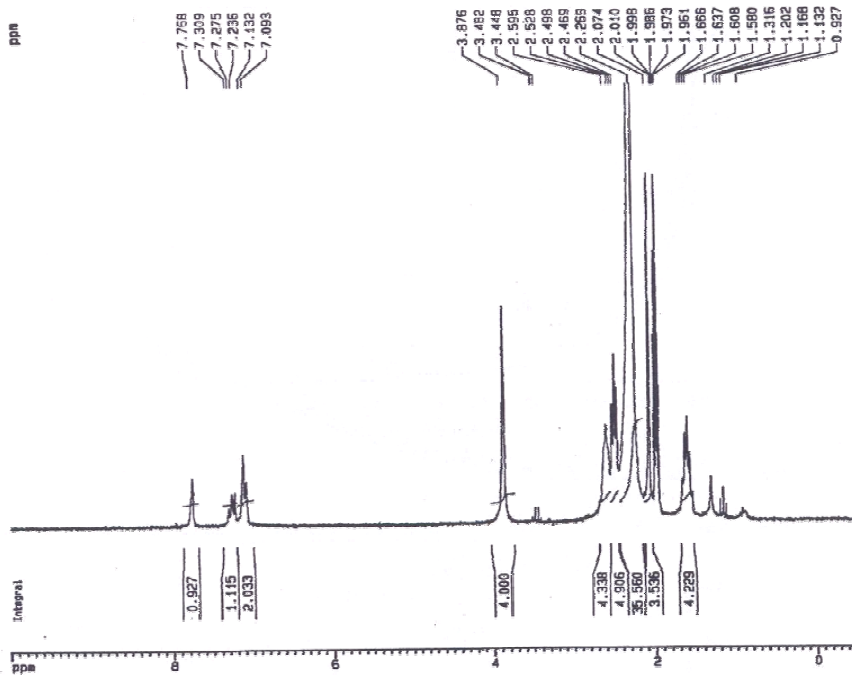
(b)



(c)



(d)



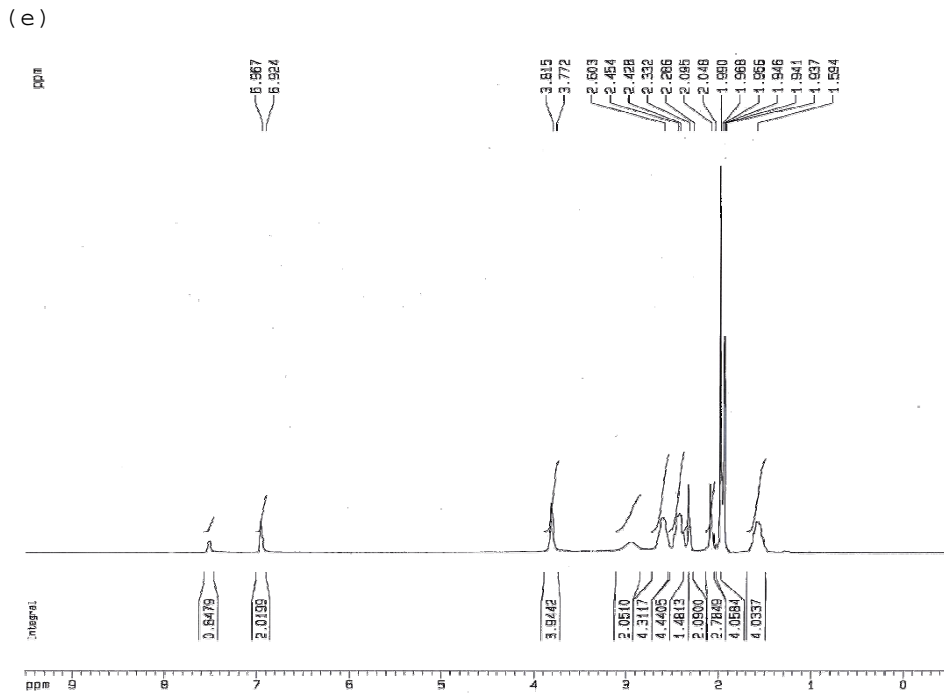


Figura III- S 2 Espectre ¹H RMN per determinar el coeficient de difusió del complex 10(PF₆).

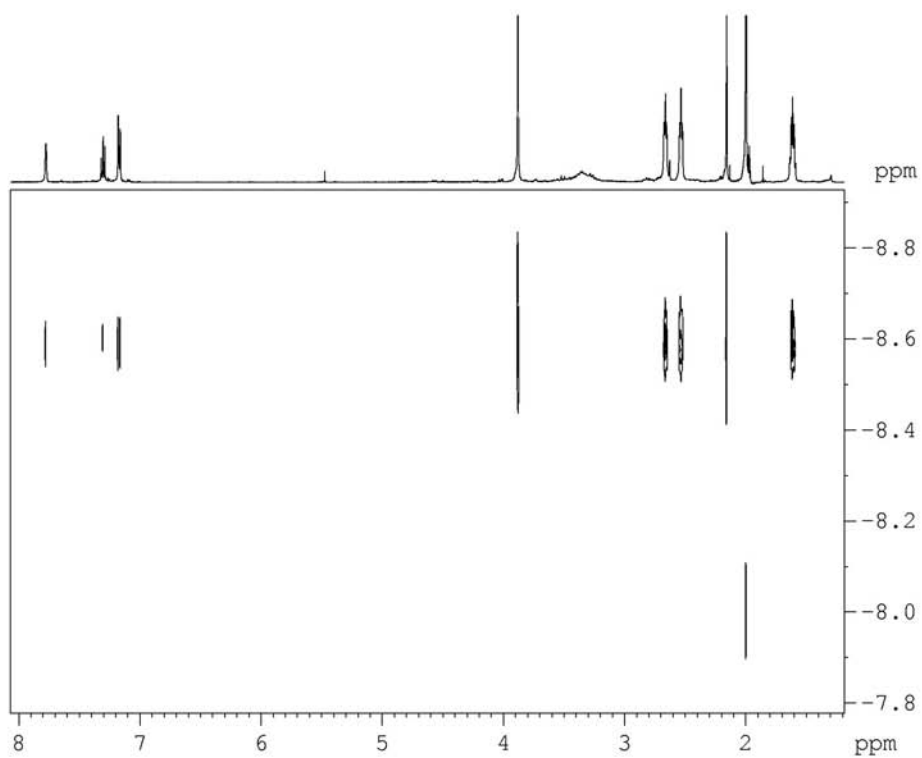


Figura III- S 3. Espectre IR del complex polimèric $[15(\text{PF}_6)]_n$.

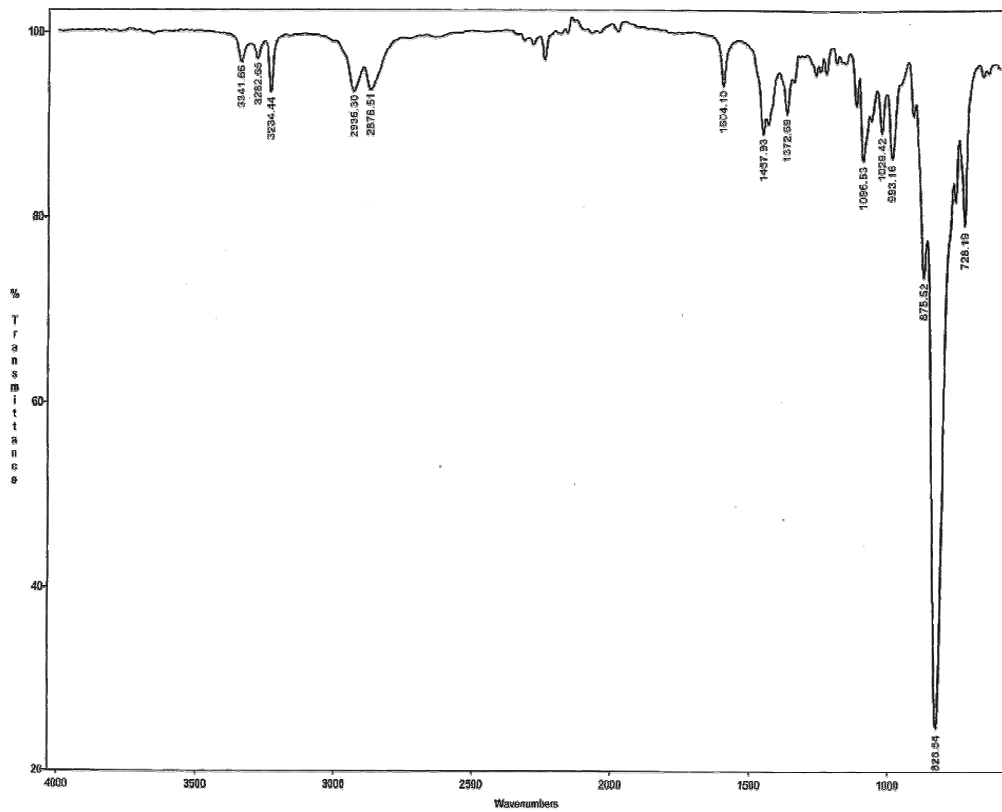


Figura III- S 4. Representació gràfica de l'empaquetament del complex polimèric $[15(\text{PF}_6)]_n$.

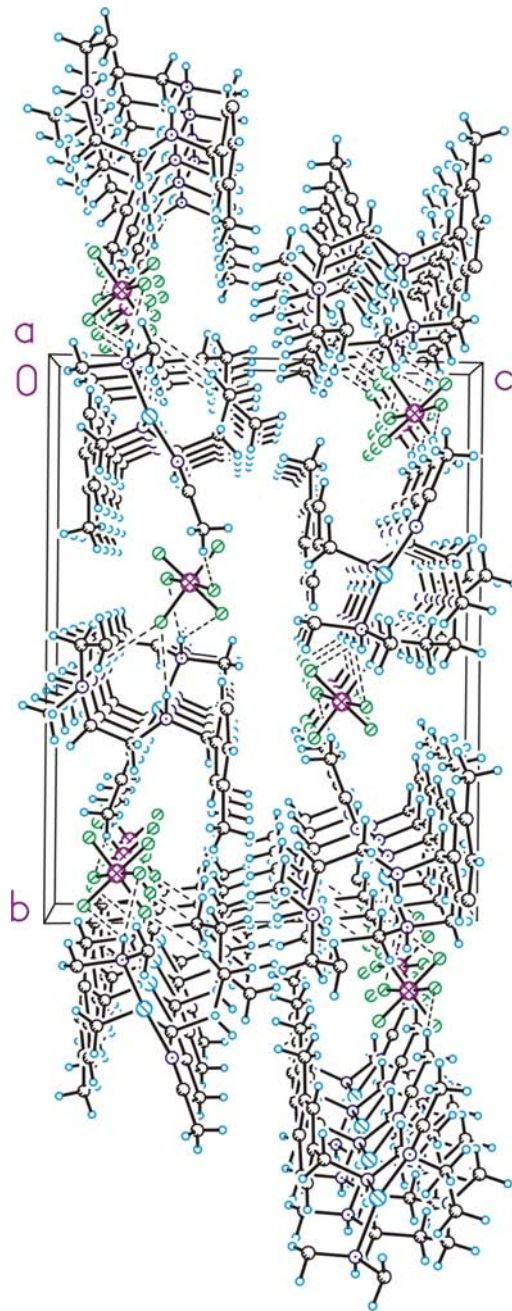
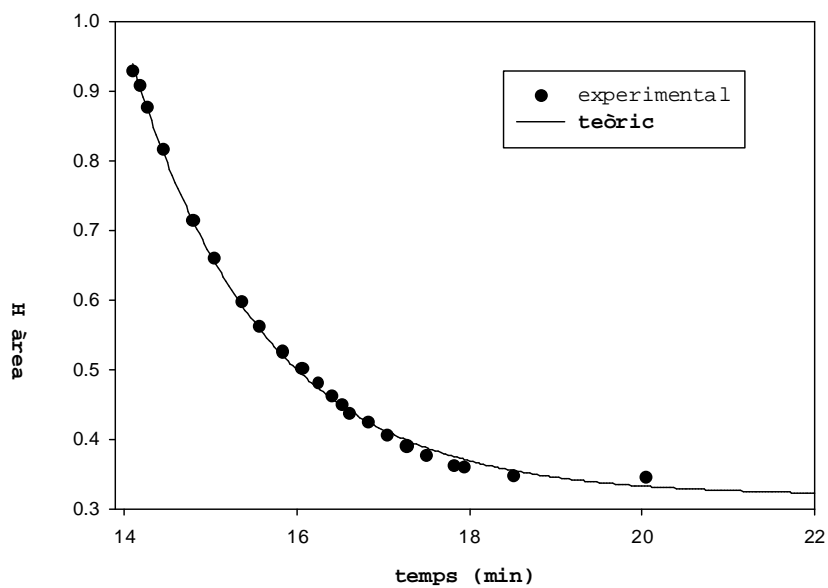


Figura III- S 5. Perfil cinètic de l'intercanvi H/D pels lligands (a) HL^2 i (b) HL^6 .

(a)



(b)

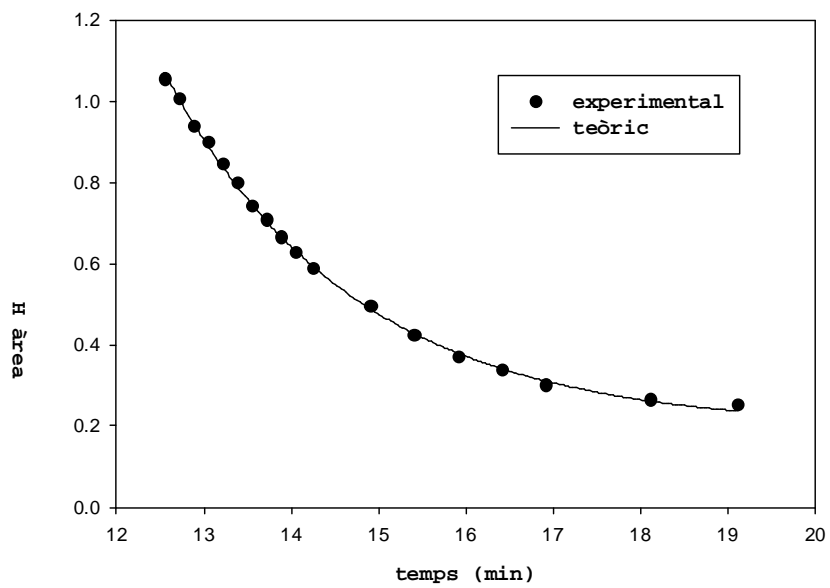
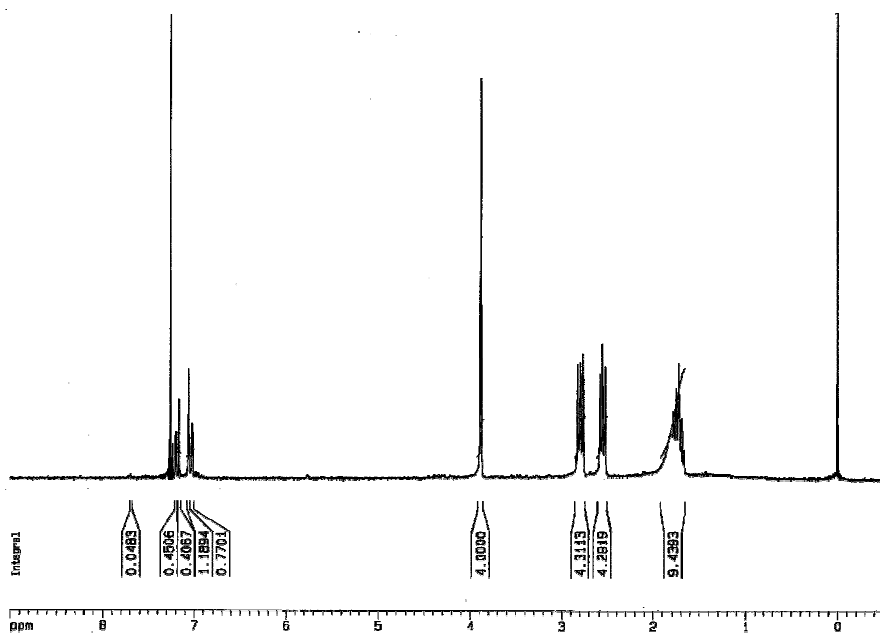
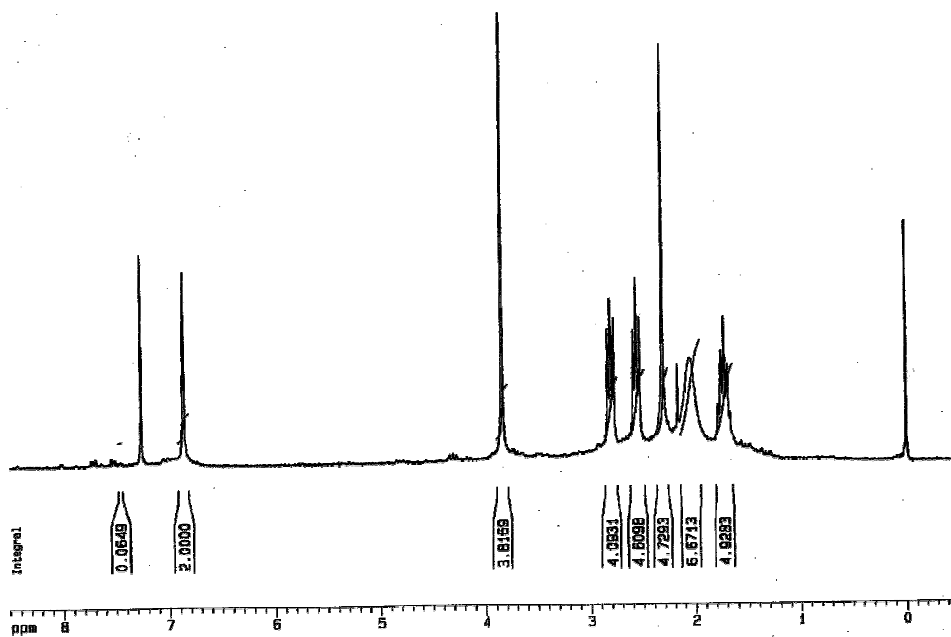


Figura III- S 6. Espectres ^1H RMN (200 MHz, 298 K, CD_3CN) dels diferents lligands deuterats: (a) DL^2 , (b) DL^3 , (c) DL^5 i (d) DL^6 .

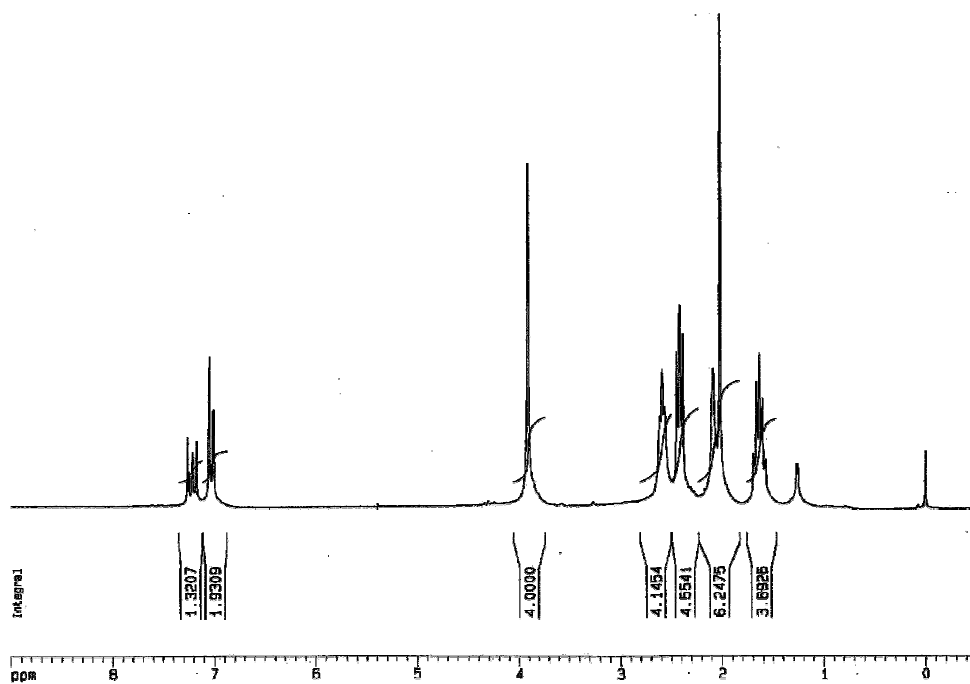
(a)



(b)



(c)



(d)

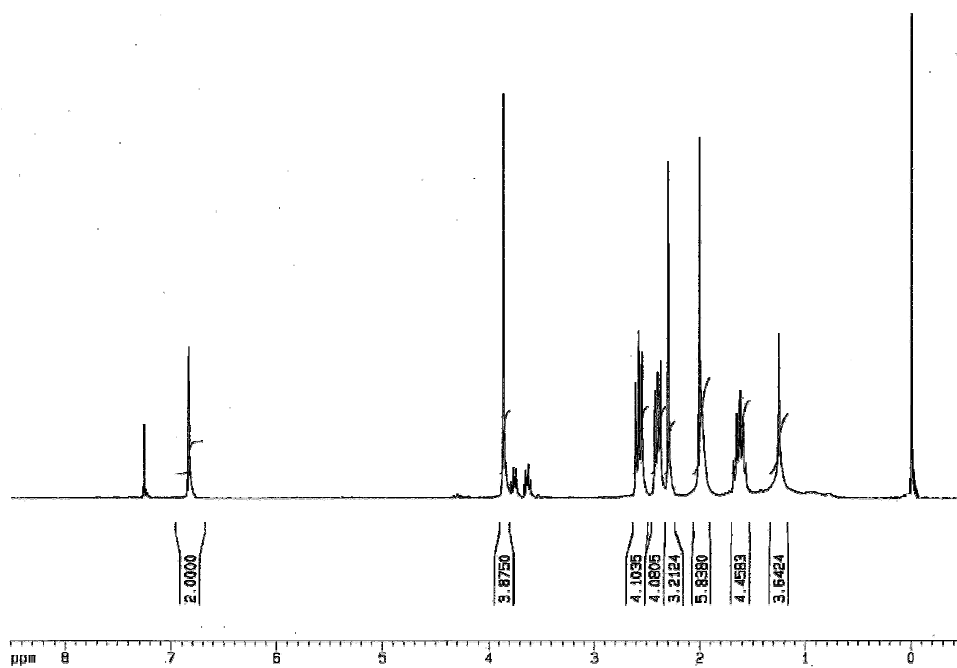
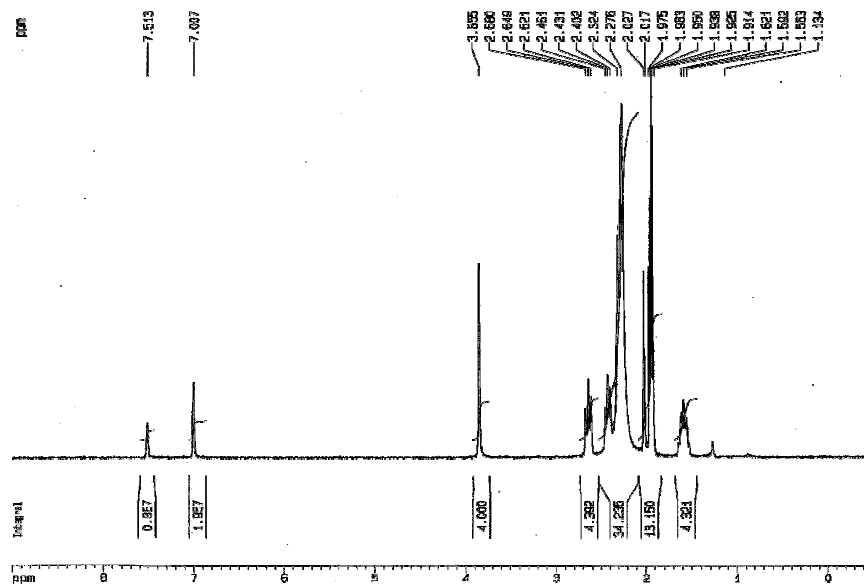


Figura III- S 7. (a) Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, 298K, CD_3CN) i (b) espectre ESI-MS del complex $16(\text{NO}_3)_1$.

(a)



(b)

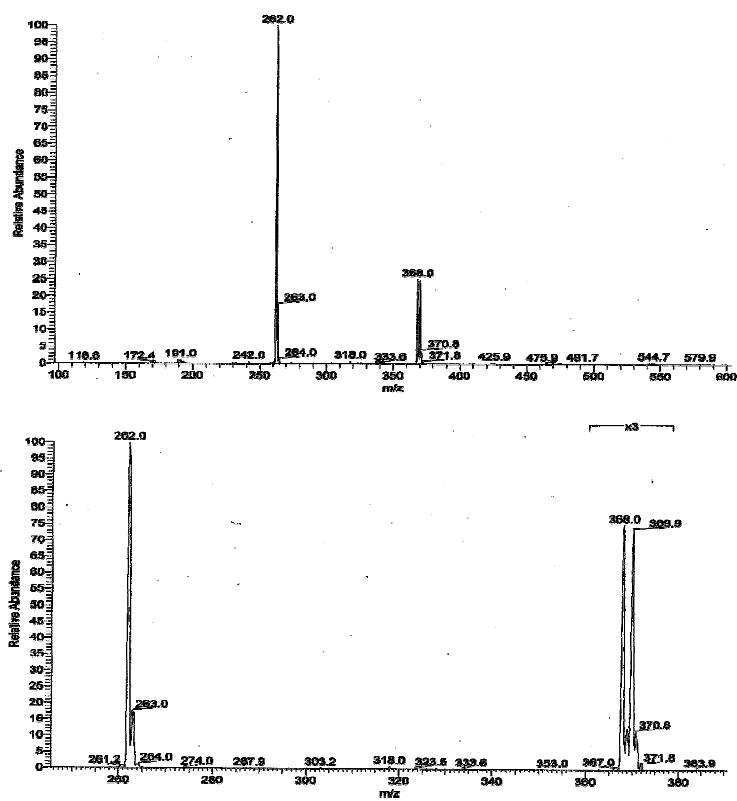


Figura III- S 8. Espectre ^1H RMN per determinar el coeficient de difusió del complex $17(\text{ClO}_4)$.

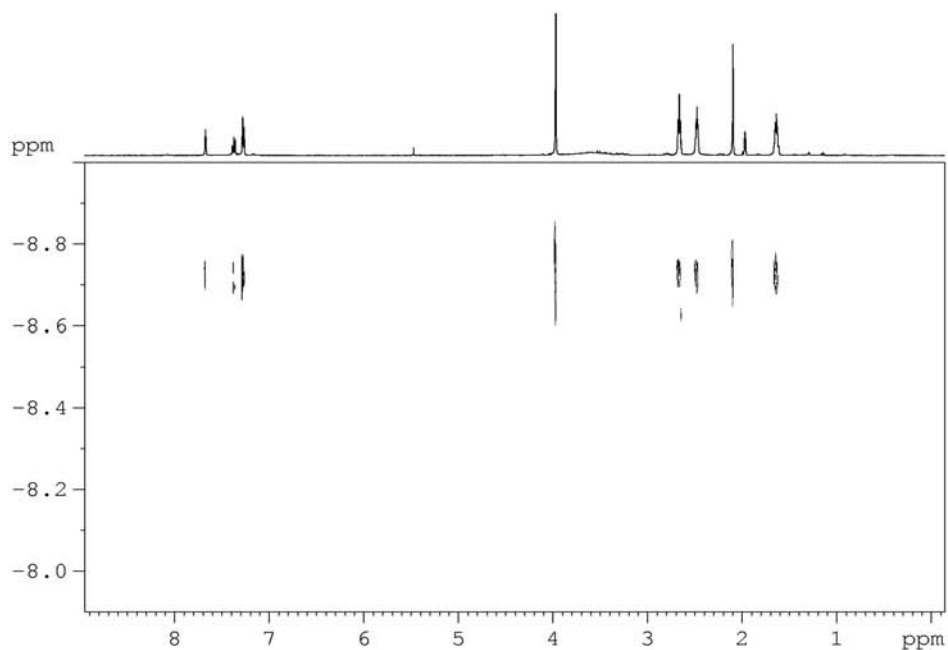


Figura III- S 9. Espectre IR del complex polimèric $[17(\text{ClO}_4)]_n$.

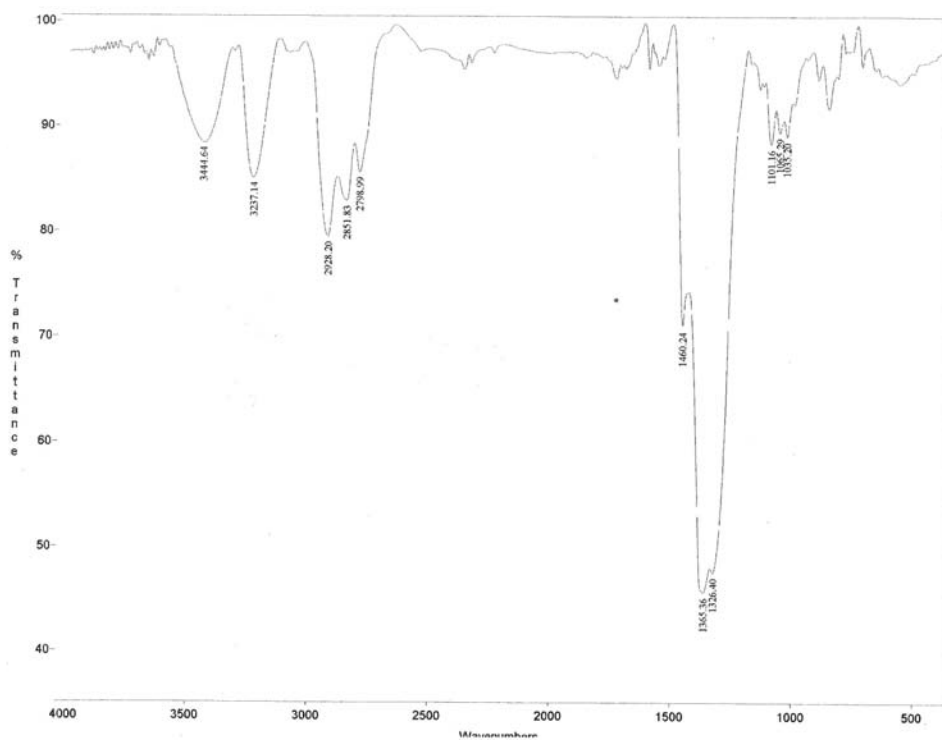
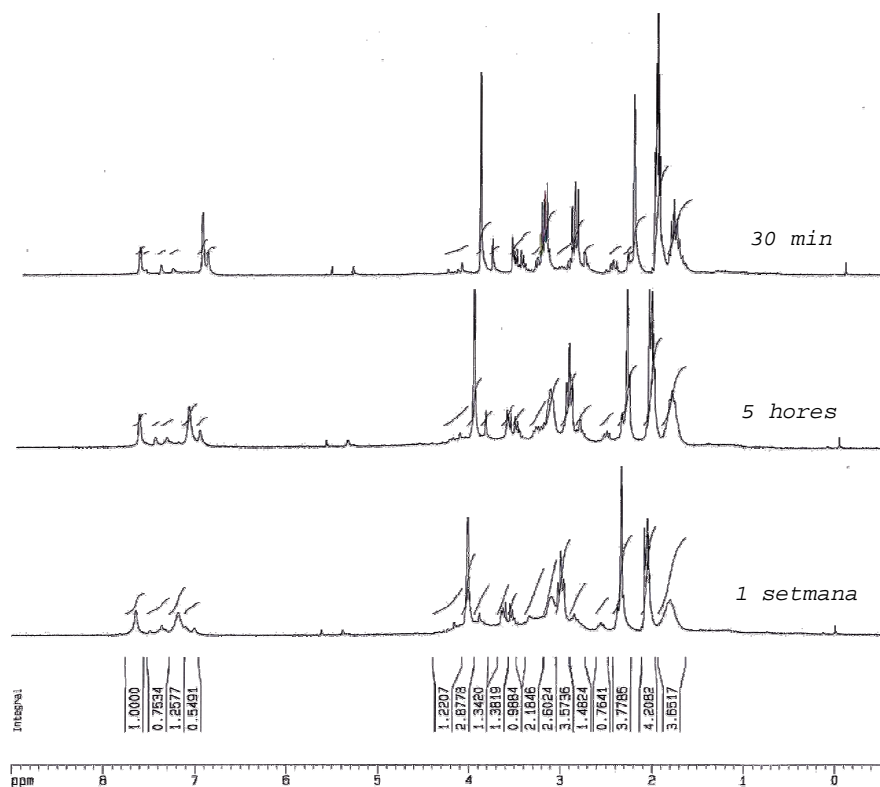
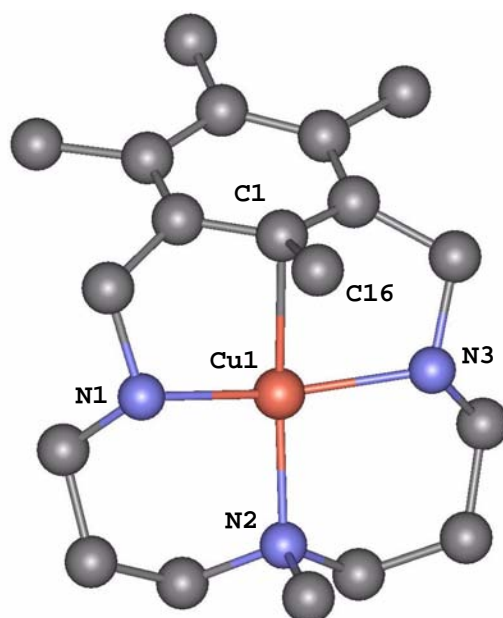


Figura III- S 10. Evolució de l'intercanvi H/D per ^1H -RMN (200 MHz, CD_3CN , 298K) del lligand HL^5 amb una sal de Ag^{I} , com és el AgNO_3 , en acetona deuterada. Espectre inicial enregistrat al cap de 30 min, segon espectre obtingut després de 5 hores i darrer espectre, després d'una setmana de reacció.



CAPÍTOL IV

Estudi mecanístic de la reacció de desproporció. Comparació de l'activació de C-H vs C-C



CAPÍTOL IV..... TAULA DE CONTINGUTS

IV. Estudi mecanístic de la reacció de desproporció.	
Comparació de l'activació C-H vs C-C.....	153
IV.1. Sumari.....	153
IV.2. Introducció.....	154
IV.3. Secció experimental.....	156
IV.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents.	156
IV.3.2. Instrumentació i mesures.	157
IV.3.3. Preparacions.	158
IV.3.3.1. Síntesi lligand MeL ⁷	158
IV.3.3.2. Complexos.	161
IV.3.3. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.	162
IV.3.4. Detalls computacionals.	164
IV.4. Resultats i discussió.....	165
IV.4.1. Estudi cinètic a temperatura ambient.	165
IV.4.2. Estudi cinètic a baixes temperatures.	169
IV.4.2.1. Consideracions inicials.	169
IV.4.2.2. Descripció de l'etapa de formació de l'intermedi de Cu(II).	170
IV.4.2.3. Caracterització dels intermedis de Cu(II). ..	172
IV.4.2.3.1. Espectroscòpia UV-vis.....	172
IV.4.2.3.2. Espectroscòpia RSE (Ressonància de spin electrònic)	173
IV.4.2.3.3. Caracterització estructural: intent de cristal·lització.....	177
IV.4.2.3.4. Càlculs teòrics.....	177
IV.4.2.4. Descripció de la segona etapa: Formació del complex de Cu(III).	179
IV.4.2.5. Discussió mecanística.	184
IV.4.3. Activació C-C vs C-H en sistemes triazamacrocíclics.	189
IV.4.3.1. Introducció.	189
IV.4.3.2. Síntesi i caracterització del lligand triazamacrocíclic MeL ⁷	190
IV.4.3.3. Reactivitat entre MeL ⁷ i una sal de Cu(II)...	191

IV.4.3.3.1. Reactivitat.....	191
IV.4.3.3.2. Caracterització de l'intermedi agòstic C-C, 21.	195
IV.4.3.3.2.1. Caracterització espectroscòpica.....	195
IV.4.3.3.2.2. Caracterització estructural.....	196
IV.4.3.3.3. Caracterització dels productes finals de reacció.	199
IV.4.3.3.4. Comparació estructural entre l'intermedi de Cu(II) i el lligand protonat MeL ⁷	200
IV.5. Material Suplementari.	202

IV. Estudi mecanístic de la reacció de desproporció. Comparació de l'activació C-H vs C-C.

IV.1. Sumari.

En aquest capítol es pretén estudiar la reacció de desproporció i formació dels complexos organometàl·lics de Cu(III). El mecanisme d'aquesta reacció té lloc mitjançant l'activació de l'enllaç C-H per un complex de Cu^{II}, i posteriorment per una reacció de transferència electrònica, es produeix l'estabilització dels productes finals. El seguiment de la reacció es realitza mitjançant tècniques espectroscòpiques com UV-visible. Dit seguiment, realitzat per diferents lligands triazamacrocíclics i a temperatura ambient, ens permet determinar les diferents influències electròniques sobre la reacció de formació dels complexos organometàl·lics de Cu(III). El mateix procés, però a temperatures baixes, ens permet determinar espectroscòpicament la formació d'un intermedi de Cu^{II}, i posteriorment, mitjançant la determinació dels paràmetres cinètics i termodinàmics poder proposar un mecanisme de reacció. Finalment, s'ha estudiat la reactivitat entre una sal de Cu^{II} i un lligand triazamacrocíclic que conté un grup metil en el carboni orientat cap al centre del macrocicle (MeL⁷), donant lloc a la formació d'un intermedi amb característiques espectroscòpiques similars a l'anterior. La difracció de raigs X d'aquest complex revela que s'ha produït una activació de l'enllaç C-C, que es mostra en un allargament de 4.3 pm en la seva distància. Aquesta estructura representa el primer exemple d'un intermedi de Cu^{II}, on es demostra estructuralment l'allargament de l'enllaç C-C. Dita estructura també representa un dels pocs exemples d'organometàl·lics de Cu^{II}, un estat d'oxidació poc conegut dins d'aquest camp.

IV.2. Introducció.

L'activació d'enllaços C-H i C-C per diferents metalls de transició en medi homogeni és un dels camps de major importància en la química organometàl·lica, degut a la seva implicació en el disseny de nous processos selectius i eficients per la funcionalització d'hidrocarburs. Mentre que l'activació C-H en solució, formant productes d'inserció metàl·lica en l'enllaç C-H, ha estat extensament estudiada,¹ exemples d'addicions oxidatives de C-C amb complexos metàl·lics són menys conegudes,^{1,2} d'aquí el gran interès per aquesta àrea de coneixement. En principi, la inserció del metall en enllaços C-C ha d'ésser cinèticament i termodinàmicament menys favorable que la inserció en l'enllaç C-H. Els factors cinètics fan referència a la facilitat del centre metàl·lic per aproximar-se a l'enllaç C-H enfront el C-C, a l'abundància estadística d'enllaços C-H, i a la major energia d'activació per l'addició oxidativa C-C enfront la C-H.

Un dels mecanismes acceptats d'activació d'enllaços C-H per la comunitat científica, té lloc mitjançant el trencament d'enllaços C-H intermolecularment o intramolecularment per diferents metalls, implicant la inserció d'aquests en l'enllaç C-H (*addició oxidativa*) i precedida de la formació d'un complex η^2 metall-arè.³ Un altre mecanisme té lloc a través de l'*atac electrofílic* del centre metàl·lic sobre el carboni de l'anell aromàtic, per donar lloc a la formació d'un complex metàl·lic arenium (Wheland), seguit de la pèrdua del protó.⁴

¹ M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.

² a) A. Vigalok, B. Rybtchinski, L.J.W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 895. b) R. Tomaszewski, I. Hylan-Kryspin, C.L. Mayne, A.M. Arif, R. Gleiter, R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2959.

³ (a) W.D. Jones, F.J. Freher, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4240. (b) W.D. Jones, F.J. Freher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91.

⁴ Per estudis detallats sobre complexos de metalls de transició: (a) Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai, H. Ogoshi, *Organometallics* **1986**, *5*, 168. (b) G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, A.T. Nikitaev, *J. Organometallics Chem.* **1984**, *276*, 115. Per un review sobre ciclometal·lacions: A.D. Ryabov, *Chem Rev.* **1990**, *90*, 403.

Una tercera ruta sintètica implica la formació d'intermedis agòstics. Van Koten,⁵ Milstein,⁶ i Gusev⁷ han descrit la formació d'intermedis agòstics per l'activació d'enllaços C-H amb ruteni i rodi, i la seva respectiva caracterització.

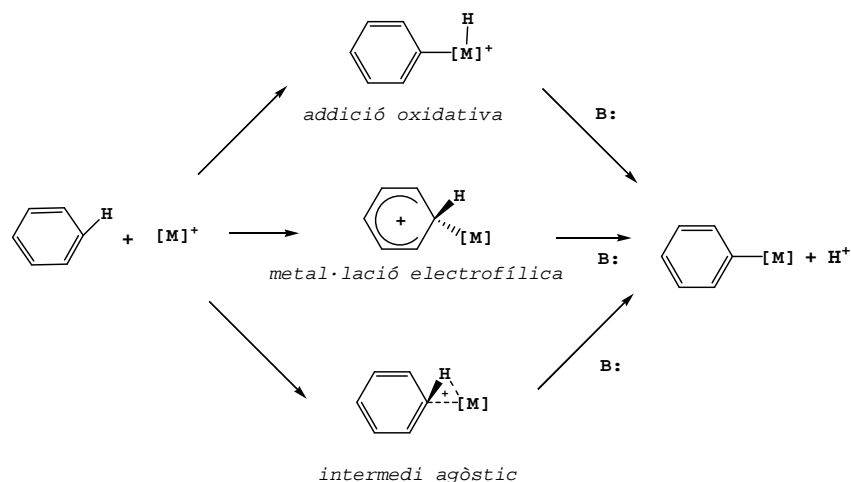


Figura IV- 1. Diferents rutes sintètiques per l'activació d'enllaços C-H aromàtics mitjançant centres metàl·lics.

Als anys 60, es va observar que alguns enllaços C-H corresponents a lligands al reaccionar amb una sèrie de metalls de transició eren activats, observant una feble interacció entre el metall i l'hidrogen.⁸ Trofimenko va ésser un dels primers en observar per espectroscòpia de ¹H-RMN un estrany desplaçament cap a camps més baixos pels hidrògens d'un grup etil en un complex de Ni.⁹ Per espectroscòpia IR, també va observar que la freqüència de vibració C-H apareixia a freqüències anormalment baixes.¹⁰ Per altra banda, Cotton va proposar un enllaç tres centres dos electrons C...H...Mo per un complex de Molibdè,

⁵ (a) P. Dani, T. Karlen, R.A. Gossage, W.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11317. (b) P. Dani, M. Albrecht, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 4468.

⁶ A. Vigalok, O. Uzan, L.J.W. Simón, Y. Ben-David, J.M.L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539.

⁷ D.G. Gusev, M. Madott, F.M. Dolgushin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734.

⁸ (a) S.J. LaPlaca, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778. (b) N.A. Bailey, J.M. Jenkins, R. Mason, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 237.

⁹ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.

¹⁰ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754.

basat amb estudis de difracció de raigs X, observant una distància Mo...H remarcablement curta (2.2 Å).¹¹ Una evidència més convincent va ésser l'estudi per difracció de neutrons d'un complex de Fe, on també s'observava una distància Fe...H anormalment curta.¹² Finalment, les consistents anomalies observades per IR, RMN i estudis cristal·logràfics van concloure en que Brookhart i Green classifiquessin i anomenessin aquest interacció C-H-M d'una manera especial. El nom *agòstic* va ésser introduït l'any 1983 i des de llavors la seva nomenclatura ha estat acceptada.¹³ En resum, l'existència d'interaccions C-H-M pot ésser deduïda a través de cinc criteris:¹⁴ per mesures cristal·logràfiques, per desplaçaments dels protons mitjançant RMN a camps alts, a través del càlcul de les constants d'acoblament C-H ($^1J(C,H) = 75-100$ MHz) les quals són anormalment baixes, per la determinació de freqüències vibracionals ($\nu_{C-H} = 2700-2300$ cm⁻¹) també anormalment baixes, o bé, a través de càlculs teòrics.¹⁵

En els nostres sistemes alguns d'aquests estudis no són aplicables degut al caràcter paramagnètic dels complexos de Cu(II), els quals són intermedis de reacció difícilment aïllables i caracteritzables.

IV.3. Secció experimental.

IV.3.1. Informació general. Reactius i dissolvents. Tots els reactius utilitzats en la síntesi del lligand MeL⁷, com són 1,2,3,5-tetrametilbenzè, paraformaldehid, HBr al 33% en àcid acètic, àcid acètic glacial, clorur de tossil, N-(3-aminopropil)-N-metil-propà-1,3-diamina, CsCO₃ i Li metàl·lic, han estat manipulats sense purificacions prèvies, utilitzats tal com són distribuïts per Aldrich Chemical. Els dissolvents

¹¹ F.A. Cotton, T. LaCour, A.G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754.

¹² R.K. Brown, J.M. Williams, A.J. Schultz, G.D. Stucky, S.D. Ittel, R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 981.

¹³ M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

¹⁴ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, VCH, Weinheim, **1992**.

¹⁵ P.L.A. Popelier, G. Logothetis, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *555*, 101-111.

orgànics distribuïts per SDS, com acetonitril, èter dietílic i metanol, són d'una alta puresa, essent tots ells anhidritzats prèviament d'acord amb els procediments descrits a la literatura,¹⁶ i mantinguts sota atmosfera de nitrogen. El procés d'anhidrització de MeCN es dut a terme amb CaH₂, mentre que per l'èter dietílic s'utilitza Na metàl·lic i benzofenona. La preparació i manipulació de complexos de Cu(I), i de compostos sensibles a l'aire, es duta a terme en una caixa seca model Unilab en uns índexs d'aigua i d'oxigen inferiors a 1 ppm. Els espectres UV-vis a baixa temperatura són recollits amb un espectròmetre Cary 50 (190-1100 nm) amb una fibra òptica de quars submergible de 1.00 i 10 mm de camí òptic (Hellma Inc.). La temperatura es manté constant mitjançant un criòstat (kinetic systems, New York) o mitjançant un bany de neu carbònica-acetona. La temperatura de reacció de la solució va ésser controlada per una sonda de temperatures OMEGA.

IV.3.2. Instrumentació i mesures.

Espectres Infra-Roig: s'han realitzat amb un espectrofotòmetre FT-IR Mattson-Galaxy Satellite amb pastilles de KBr o utilitzant un sistema MKII Golden Gate single reflection ATR. *Espectres UV-Vis:* per la seva obtenció s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. *Espectres RMN:* els espectres de ¹H-RMN i de ¹³C-RMN s'han obtingut amb un espectròmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona i amb un espectròmetre Bruker DPX500 Model Avance del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona. Els espectres de ¹H RMN estan referenciats respecte els senyals residuals dels dissolvents deuterats emprats o respecte tetrametilsilà (TMS). *Anàlisis elementals de C,H,N,S:* s'han realitzat amb l'analitzador elemental Carlo Erba Instruments, Model CHNS 1108, del Servei Científico-tècnic de la UdG. *La difracció de Raigs-X* dels complexos ha estat realitzada

¹⁶ W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Elsevier Science: Oxford, 2002.

al servei de Cristal·lografia de la Bayer a Leverkusen i duts a terme pel Dr. Jordi Benet-Buchholz mitjançant un difractòmetre equipat amb un detector d'àrea SMART-CCd.1000, un ànode MACScience Co. i un monocromador de grafit SIEMENS LT2. *Espectres de Masses*: l'aparell utilitzat és un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadrupolar Navigator amb sistema Aqua i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electrosprai (ESI) mitjançant un aparell (ThermoQuest) amb modes d'ionització positiu i negatiu. L'interval de masses de l'analitzador és de m/z 2-1600. Les mostres han estat introduïdes per infusió directa a través del sistema Aqua de l'espectròmetre. El flux de la fase mòbil ve proporcionat per una bomba binària P2000 de Thermo Separation Products. El flux ha estat de 0.3 mL/min usant com a fase mòbil acetonitril o metanol.

IV.3.3. Preparacions.

Precaució en la manipulació! Alguns complexos descrits en aquest capítol contenen ions perclorats com a contraions, tenint en compte que les sals perclorades són potencialment explosives.

IV.3.3.1. Síntesi lligand MeL⁷.

A excepció del lligand MeL⁷, el qual es sintetitza per primera vegada en aquest capítol, la resta de lligands HL²-HL⁶ han estat obtinguts per diferents rutes sintètiques descrites en el capítol II. Els diferents passos a seguir per dur a terme la síntesi del nou lligand triazamacrocíclic MeL⁷, són presentats a continuació, mentre que la nomenclatura utilitzada per tal de distingir cada un dels protons dels intermedis i del lligand MeL⁷, són presentats en l'**Esquema IV- 4**, seguint una nomenclatura similar a la utilitzada pels lligands HL²-HL⁶ (veure capítol II).

Síntesi 1,3-bis-bromometil-2,4,5,6-tetrametilbenzè. Una solució de HBr en àcid acètic al 45% (10.5 mL) va ésser addicionada

ràpidament a una mescla de 1,2,3,5-tetrametilbenzè (2.00 g, 4.90 mmols), paraformaldehid (1.49 g, 49.62 mmols) i àcid acètic glacial (14.8 mL). La solució es deixa agitant durant 20 hores a 95°C. Passat aquest temps, es deixa refredar la solució, apareixent un precipitat blanc. Aquest és filtrat, rentat amb èter i finalment sec a la bomba de buit, obtenint una pols blanca corresponent al producte 1,3-bis-bromometil-2,4,5,6-tetrametilbenzè amb un rendiment del 86% (4.10 g, 12.81 mmols). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): 4.60 ppm (s, 4H; H_a), 2.45 (s, 3H; H_x), 2.31 (s, 6H; H_z), 2.22 (s, 3H; H_y); IR (cm^{-1}): 2976, 2904, 1639, 1566, 1434, 1377, 1260, 1203, 1011, 801, 675, 606. Anàlisi elemental calculat (%) per $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OCH}_3$ (Mm = 343.09 g/mol): C 45.51, H 5.58; experimental C 45.60, H 5.55.

Síntesi 7,14,15,16,17-Pentametil-3,11-bis-(toluè-4-sulfonil)-3,7,11-triaza-bicicle[11.3.1]heptadeca-1(16),13(17),14-triè. Es pesa 2.13 g (4.70 mmols) de la triamina tossilada ($\text{R} = \text{Me}$)¹⁷ en un baló de 250 mL de tres boques. Es dissol en 100 mL de CH_3CN i s'afegeixen 4.64 g (14.24 mmols) de Cs_2CO_3 i es porta la solució a reflux en atmosfera controlada d'Ar. S'addiciona gota a gota amb un embut de pressió compensada una solució de 100 mL CH_3CN amb 1.65 g (5.15 mmols) de 3-bis-bromometil-2,4,5,6-tetrametilbenzè. Es deixa el reflux sota Ar durant 25 h. Passat aquest temps, es deixa refredar la dissolució, es filtra, i s'evapora el dissolvent. El producte sòlid blanc i esponjós obtingut, es purifica per cromatografia amb sílice i amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 97/3 com a eluent, obtenint el lligand macrocíclic tossilat MeL^7 amb un rendiment del 75% (2.15 g, 3.52 mmols). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 298K): 7.78-7.34 ppm (m, $8\text{H}_{\text{arom.tossils}}$), 4.47-4.23 (dd, 4H; H_a), 2.91 (m, 2H; H_{b1}), 2.64 (m, 2H; H_{d1}), 2.46 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{-Ar-SO}_2$), 2.27 (s, 6H; H_z), 2.22 (s, 3H; H_x), 2.19 (s, 3H; H_y), 1.87 (m, 2H; H_{b2}), 1.82 (s, 3H; H_e), 1.76 (m, 2H; H_{d2}), 1.55 (m, 2H; H_{c1}), 1.10 (m, 2H; H_{c2}); ^{13}C -RMN (50 MHz, CD_3Cl , 298K): 144.1-138.3-136.4-136.0-135.3-135.2-130.5-128.2 (C_{arom}), 54.5-52.5 (C_d), 49.0-48.6 (C_a), 46.6-45.3 (C_b), 44.6, 43.5, 28.6-27.5

¹⁷ A. Bencini, M.I. Burguete, E. García-España, S.V. Luis, J.F. Miravet, C Soriano, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4749-4753.

(C_c), 22.2, 17.7, 17.4; IR (cm⁻¹): 2951, 2924, 2795, 1599, 1452, 1333, 1157, 1092, 918, 814, 734, 662; ESI-MS (CH₃CN): 612 [Ts₂MeL⁷+H⁺]⁺; Anàlisi elemental calculat (%) per C₃₃H₄₅N₃S₂O₄·0.5H₂O (Mm = 620.87g/mol): N 6.77, C 63.84, H 7.47, S 10.33; experimental N 6.51, C 63.99, H 7.28, S 9.98.

Síntesi del lligand MeL⁷: 7,14,15,16,17-Pentametil-3,7,11-triaza-bicicle[11.3.1]heptadeca-1(16),13(17),14-triè. Es liqua NH₃(g) en un baló Schlenck, amb un bany de N₂ líquid. Posteriorment, es traspassa el baló en un bany de CH₃OH/N₂ líquid a una temperatura pròxima a -70 °C. Seguidament, amb l'ajut d'un embut, s'addiciona 1 g del producte tossilat, 20 mL d'èter i 2 mL de CH₃OH. Tot seguit, s'addiciona Li metàl·lic, el qual es deforma per tal de tenir una major superfície i es renta amb CH₃OH per tal d'activar-lo. Després de 2 hores d'agitació s'afegeix aproximadament 7 g (0.131 mols) de NH₄Cl, molt lentament, per tal d'aturar la reacció i es deixa la mescla de reacció aproximadament 18 hores, per tal d'evaporar tot l'amoniac. Posteriorment, s'extreu el producte a la fase orgànica CHCl₃ (5x50mL). S'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ anhidre, es filtra, s'evapora el dissolvent i s'asseca a la línia de buit. El producte es purifica per cromatografia en columna de sílice i amb CH₂Cl₂/CH₃OH/NH₃ 96/4/1.5 com a eluent o bé per cristal·lització amb èter, obtenint un rendiment aproximat del 30% (0.13 g, 0.43 mmols). ¹H-RMN (500 MHz, CD₃CN, 298 K): 4.13 (d, 2H; H_{a1}), 4.00 (d, 2H; H_{a2}), 2.54 (m, 2H; H_{b1}), 2.51 (m, 2H; H_{d1}), 2.50 (s, 3H; H_x), 2.41 (m, 2H; H_{b2}), 2.33 (s, 6H; H_z), 2.24 (s, 3H; H_y), 2.03 (m, 2H; H_{d2}), 1.98 (s, 3H; H_e), 1.41 (m, 2H; H_{c1}), 1.24 (m, 2H; H_{c2}); ¹³C-RMN (125 MHz, CD₃CN, 298K): 135.0-134.8-134.5-132.4 (C_{arom}), 56.4 (C_d), 46.7 (C_a), 45.3 (C_b), 40.3 (C_e), 27 (C_c), 16.7 (C_x), 16.6 (C_z), 16.5 (C_y); IR (cm⁻¹): 3270, 3241, 2945, 2917, 2838, 2791, 1655, 1490, 1453, 1141, 1120, 1064, 938, 828, 798, 756, 662; ESI-MS (CH₃CN): 304 [MeL⁷+H⁺]; Anàlisi elemental calculat (%) per C₁₉H₁₃N₃ (Mm = 303.49 g/mol): N 13.85, C 75.19, H 10.96; experimental N 13.59, C 74.89, H 10.96.

IV.3.3.2. Complexos.

Complexos intermedis amb els lligands HL², HL⁵ i HL⁶.

A continuació, es descriu el mètode utilitzat per la determinació "in situ" dels diferents intermedis de Cu(II). Dins la caixa anaeròbica, es prepara una dissolució 35 mM del lligand HL⁵ (21.3 mg, 0.086 mmols en 2.5 mL de propionitril prèviament anhidritzat i desoxigenat) i una altra solució 35 mM de Cu^{II}(CF₃SO₃)₂ (31.4 mg, 0.086 mmols en 2.5 mL de propionitril). Posteriorment, en un baló de tres boques amb un agitador magnètic i on s'hi troba acoblada una fibra òptica de quars, s'hi introdueixen 10 mL de propionitril anhidritzat i desoxigenat i 1 mL de la solució del lligand HL⁵. El baló és submergit en un bany de neu carbònica-acetona i mitjançant una sonda de temperatures OMEGA, s'aconsegueix mantenir i controlar la solució a -73°C. Un cop estabilitzada la temperatura de la dissolució, s'addiciona 1 mL de la solució de Cu^{II}, donant lloc a la formació en una hora aproximadament, d'una solució verdosa, corresponent al intermedi de Cu(II). El canvi de temperatura és determinant en la formació de dita espècie, ja que a -48°C (temperatura aconseguida mitjançant un criòstat) la formació de la solució verda té lloc en uns minuts, tot i que el seu temps de vida mitja també decreix. Aquest mateix procediment és utilitzat per a la detecció dels intermedis amb els lligands HL² i HL⁶. Complex intermedi [Cu^{II}(HL²)]²⁺, **18**. UV-vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 402 (1144), 650 nm (236 M⁻¹·cm⁻¹). Complex intermedi [Cu^{II}(HL⁵)]²⁺, **19**. UV-vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 408 (1070), 615 nm (182 M⁻¹·cm⁻¹). Complex intermedi [Cu^{II}(HL⁶)]²⁺, **20**. UV-vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 440 (949), 600 nm (193 M⁻¹·cm⁻¹).

Complex intermedi amb el lligand MeL⁷, [Cu^{II}(MeL⁷)]²⁺, 21.

Es pesa 17.0 mg (0.056 mmols) del lligand MeL⁷ en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 20.7 mg (0.056 mmols) de Cu^{II}(CF₃SO₃)₂ i es dissolen en 2 mL de MeCN desoxigenat i anhidre. S'agita vigorosament la solució inicialment violeta,

però que lentament esdevé d'un color groc-marronós. Al cap de 9 hores, la solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera d'èter i en condicions aeròbiques fins l'aparició d'una petita quantitat de cristalls violetes (corresponents al complex intermedi **21** de color violeta obtingut inicialment) amb un rendiment aproximat del 5% (1.86 mg, 0.0028 mmols). IR (cm^{-1}): 3208.21, 3180.44, 2944.59, 2893.68, 1569.97, 1461.20, 1433.82, 1273.18, 1245.60, 1221.49, 1153.43, 1139.53, 1027.49, 632.15, 514.51; UV-vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 363 (1663), 501 (444.4), 620 nm ($238 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). La cristal·lització dins la caixa de guants, és a dir, en condicions anaeròbiques, ens ha permès l'obtenció únicament de cristalls grocs i transparents corresponents al lligand MeL^7 protonat i a $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

Complex $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{MeL}^7](\text{PF}_6)$, **22**(PF_6).

La síntesi es duta a terme íntegrament dins d'una caixa anaeròbica. Es pesen 34.3 mg (0.113 mmols) del lligand MeL^7 i 37.0 mg (0.113 mmols) de $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ i s'addicionen 2 mL d'acetonitril desoxigenat i anhidre. Després de dues hores d'agitació, s'obté un precipitat blanc provinent de l'addició de dietilèter. El precipitat és filtrat i secat. Destacar la possibilitat de generar polímers de coordinació, de manera anàloga a com succeeix amb la resta de complexos de Cu(I) descrits al capítol III. ^1H -RMN (500 MHz, CD_3CN , 298K): 4.12 (d, 2H; H_{a1}), 4.02 (d, 2H; H_{a2}), 2.52 (m, 2H; H_{b1}), 2.49 (s, 3H; H_{x}), 2.44 (m, 2H; H_{b2}), 2.42 (m, 2H; H_{d1}), 2.33 (s, 6H; H_{z}), 2.25 (s, 3H; H_{y}), 2.03 (m, 2H; H_{d2}), 2.02 (s, 3H; H_{e}), 1.56 (m, 2H; H_{c1}), 1.24 (m, 2H; H_{c2}); IR (cm^{-1}): 3260.31, 3220.12, 3004.57, 2940.54, 1629.17, 1415.11, 1364.20, 1074.93, 1032.89, 620.58.

IV.3.3. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.

Cristalls adequats per la difracció de raigs X de monocristalls del complex **21** i del lligand MeL^7 protonat han estat obtinguts per difusió lenta de èter dietílic en acetonitril. Els cristalls

mesurats han estat preparats sota condicions inerts en polièter perfluorat com a oli de protecció per a la manipulació.

El mesuraments fets amb radiació de coure ($\text{Cu}_{K\alpha}$, 1.54178 Å) han estat realitzats en un difractòmetre Bruker Nonius equipat amb un detector d'àrea Proteum-CCD, un ànode de rotació FR591 de radiació de coure, uns miralls Montel com a monocromador primari i un sistema de refrigeració de cristalls Kryoflex (-183.5 °C). Les dades han estat obtingudes entre els angles de theta que van de 1.5 a 71° i s'han recol·lectat de l'esfera completa utilitzant escanejats de ω i de ϕ . Programes emprats: Col·lecció de dades amb Proteum V 1.37 (Bruker-Nonius 2002), reducció de dades amb Saint Plus versió 6.22 (Bruker-Nonius 2002), correcció d'absorció amb SADABS V. 2.03 (2002) i resolució i refinament d'estructures amb SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).

En la **Taula IV- 1** es troben recollides les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament del complex intermedi **21** i el lligand protonat MeL^7 .

Taula IV- 1. Dades cristal·logràfiques i paràmetres de refinament, a) del complex intermedi **21**, b) del lligand MeL^7 protonat.

	(a)	(b)
Formula empírica	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
Pes molecular	662.14	603.64
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, P2(1)/c	Triclínic, P-1
a, Å	10.4831(5)	9.7665(15)
b, Å	8.4211(4)	10.5665(12)
c, Å	29.8513(16)	14.2693(16)
α, deg	90	72.987(8)
β, deg	96.174(3)	71.801(9)
γ, deg	90	85.873(9)
V, Å³	1513.84(6)	1337.4(3)
Z	4	2
Temperatura, K	90(2)	273(2)
Longitud d'ona (Å)	1.54178	1.54178
Densitat calculada (Mg/m³)	1.679	1.499
R1	0.0807	0.0614
WR²	0.2128	0.1558

$$R1 = \frac{\sum [F_0 - F_c]}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum (w(F_0^2 - F_c^2))^2 \right]^{1/2}}{\sum (wF_0^4)^{1/2}}$$

IV.3.4. Detalls computacionals.

Els càlculs reportats van ésser duts a terme mitjançant el paquet Amsterdam density functional (ADF) desenvolupat per Baerends et al.^{18,19,20} i vectoritzat per Ravenek.²¹ L'esquema d'integració numèrica empleat ha estat el de te Velde i Baerends.²²

Per descriure els orbitals 3s, 3p, 3d, 4s, i 4p del Cu s'ha utilitzat una base triple- ξ , mentre que els àtoms corresponents als lligands, com el carboni (2s,2p), nitrogen (2s,2p), oxigen (2s,2p), i hidrogen (1s) van ésser representats per una base doble- ξ de valència complementada per una funció 3d extra de polarització.^{23,24} Els electrons més propers al nucli o electrons de core del metall van ésser tractats amb l'aproximació frozen-core.²⁵ Una gamma de funcions slater auxiliars s,p,d,f i g, centrades en tot el nucli, han estat introduïdes a fi d'ajustar acuradament la densitat molecular i el potencial de Coulomb.²⁶

Les geometries van ser optimitzades mitjançant l'aproximació de la densitat local (LDA/VWN), que inclou el bescanvi $X\alpha$ ($\alpha = 2/3$),²⁷ juntament amb el funcional de correlació electró gas (en la parametrització Vosko-Wilk-Nusair,²⁸ on d'acord amb Stoll et al.²⁹ només la correlació entre electrons de diferent espín és

¹⁸ E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

¹⁹ C. Fonseca Guerra, O. Visser, J.G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, *Methods and Techniques for Computational Chemistry*, STEF, Cagliari, **1995**, p. 305.

²⁰ G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, G.J. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

²¹ W. Ravenek, *Algorithms and Applications on Vector and Parallel Computers*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.

²² G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.

²³ G.J. Snijders, E.J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.

²⁴ P. Vernooijs, E.J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System. Internal Report*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1981**.

²⁵ E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

²⁶ J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method. Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1984**.

²⁷ J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, **1974**; Vol. 4.

²⁸ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

²⁹ H. Stoll, E. Golka, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1980**, *55*, 29.

utilitzada. Les geometries moleculars van ser optimitzades usant els gradients d'energia analítics implementats per Versluis i Ziegler.³⁰

IV.4. Resultats i discussió.

IV.4.1. Estudi cinètic a temperatura ambient.

La determinació de la llei de velocitat, i dels paràmetres cinètics i termodinàmics de la reacció de desproporció del Cu(II) a temperatura ambient, així com la comparació d'aquests paràmetres entre els diferents lligands per tal de determinar la influència dels substituents de l'anell aromàtic, són punts claus per tal de determinar el mecanisme de dita reacció.

Els lligands utilitzats en aquest treball han estat prèviament descrits en el capítol II, i la seva estructura i nomenclatura es mostra en la següent figura:

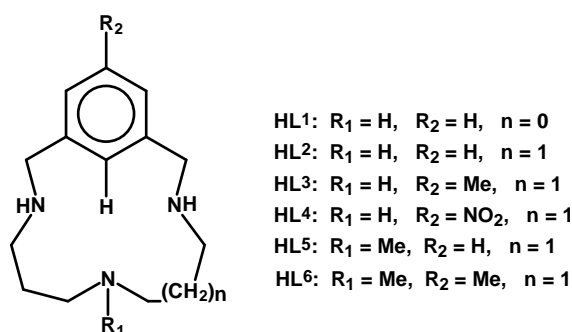


Figura IV- 2. Lligands triazamacrocíclics HL^i ($i = 1-6$).

Així doncs, la reacció de desproporció pot ésser seguida per espectroscòpia UV-visible, a través de l'estudi de la desaparició de la banda d-d del Cu(II). La reacció es considera acabada quan la banda d-d desapareix completament, ja que ni l'espècie de Cu(I) ni l'espècie de Cu(III) absorbeixen en aquesta regió de l'espectre. La reacció ha estat estudiada pels

³⁰ L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *28*, 322.

lligands HL²,³¹ HL³, HL⁵, HL⁶ i una sal de Cu(II), com és el Cu(OTf)₂, a les mateixes condicions de temperatura i concentració, donant lloc als respectius complexos de Cu(III). A temperatura ambient, a una concentració de lligand i Cu(II) de 2.5 mM i en acetonitril anhidre, la reacció es dóna ràpidament, però amb variacions en funció del lligand utilitzat.

Degut a les limitacions de l'aparell de mesura, s'utilitza un rang de longitud d'ona petit, per tal de disminuir l'interval de presa de mesura. En la majoria de casos ha estat de 600 a 690 nm, tal com es mostra en la **Figura IV- 3**.

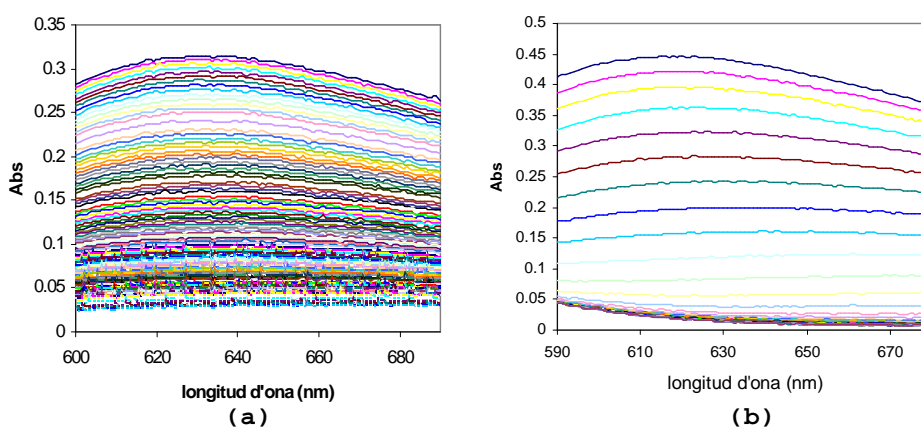


Figura IV- 3. (a) Seguiment per UV-visible de la caiguda de la banda d-d del Cu^{II} pel cas del lligand HL⁵ i (b) pel lligand HL².

L'interval de temps en que s'ha pres una mesura ha estat el mateix en els dos casos, de manera que ja es pot observar com en el primer cas **(a)** la reacció evoluciona més lentament que en el segon cas **(b)**, en el qual amb 15 mesures aproximadament ja es dóna per acabada la reacció, mentre que en el primer cas, el del lligand HL⁵, es requereixen moltes més mesures per tal de donar per finalitzada la reacció.

³¹ a) Tesi doctoral Xavi Ribas, 2001; b) X. Ribas, D.A. Jackson, B. Donnadieu, J. Mahía, T. Parella, R. Xifra, B. Hedman, K.O. Hodgson, A. Llobet, T.D.P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2991.

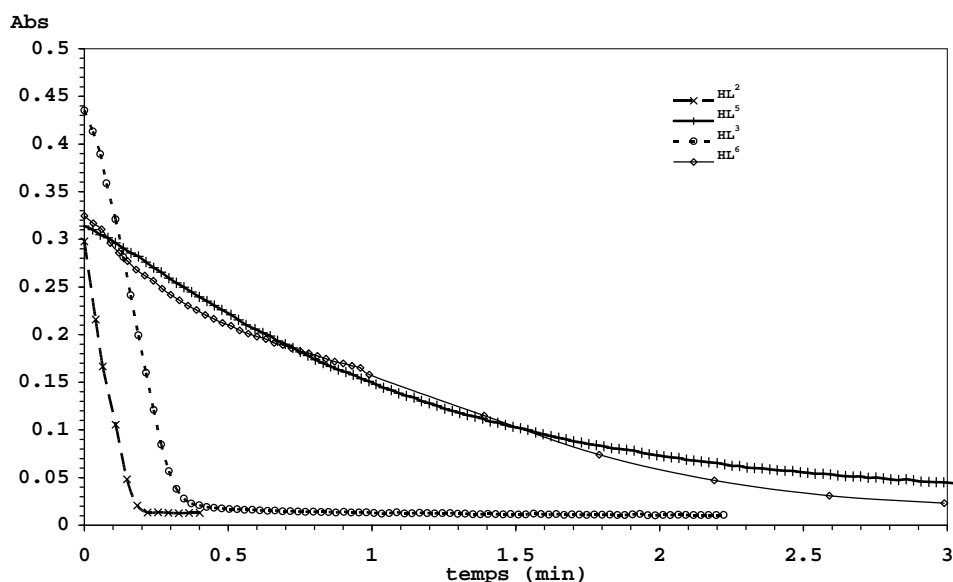


Figura IV- 4. Comparació del perfil cinètic de la reacció de desproporció utilitzant diferents lligands i obtingut a través del seguiment de la banda d-d del Cu(II) mitjançant espectroscòpia UV-visible a una longitud d'ona de 650 nm.

El que s'observa en la **Figura IV- 4** és que els lligands amb l'amina central hidrogenada, HL² i HL³, donen la reacció de desproporció més ràpidament que no el cas d'aquells lligands N-metilats, com per exemple HL⁵ i HL⁶, cosa que ens indicaria que des del punt de vista mecanístic aquests dos conjunts de lligands podrien transcorre per mecanismes diferents. A més, el cas del lligand macrocíclic on les tres amines es troben metilades (Me₃-33m) no dóna la reacció de desproporció, la qual cosa implica que la presència d'amines secundàries és un requisit imprescindible perquè es produeixi aquesta reacció.³¹ El fet que lligands amb dues amines secundàries (casos lligands HL⁵ i HL⁶), disminueixi la velocitat de formació de les espècies de Cu(III) i Cu(I), es podria explicar per efectes estèrics, ja que la presència d'amines metilades (casos de HL⁵ i HL⁶) disminueix la velocitat en l'etapa d'aproximació d'una base capaç d'extreure el protó aromàtic i d'aquesta manera formar-se el complex organometàl·lic. També pot explicar-se per efectes

electrònics, considerant el fet que les amines terciàries estabilitzen els estats d'oxidació baixos.³²

Tot això queda reflectit numèricament en la **Taula IV- 2**, on s'observen els valors de les constants de velocitat inicial de la reacció de desproporció pels diferents lligands sintetitzats.

Taula IV- 2. Valors de la constant de velocitat inicial de la reacció de desproporció pels diferents lligands a temperatura ambient.

Lligand	Constant de velocitat inicial (s ⁻¹)
HL ²	1.6770
HL ³	1.4133
HL ⁵	0.1516
HL ⁶	0.1086

Queda clar, que les reaccions de desproporció amb els lligands on R₁ = Me són més lentes que no en el cas en el qual R₁ = H.

Un fet a destacar és la sensibilitat de la reacció, ja que un petit excés de lligand, el qual actua de base, o bé l'addició d'una base externa com la Et₃N provoca una acceleració de la reacció de desproporció. I al contrari un excés de Cu(II) provoca un alentiment de dita reacció, possiblement degut a que aquest captura tot el lligand en dissolució aturant la reacció.³¹

Com a primera hipòtesi de treball i en base a les observacions anteriors, podem proposar una sèrie de consideracions; el mecanisme consisteix en una primera etapa on el lligand reacciona amb una sal de Cu(II) formant-se el respectiu complex de Cu(II), el qual al trobar-se amb altres molècules de lligand, provocarien l'extracció del protó aromàtic. Per aquest motiu, si tenim un excés de lligand, la reacció de desproporció es

³² I. Bertini, L. Messori, G. Golub, H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 5.

produirà més ràpidament. En canvi, un excés de Cu(II) captarà tot el lligand i aturarà el procés de desproporció.

Per tant, l'extracció d'un protó aromàtic és possiblement l'etapa determinant de la reacció, i dóna lloc a la formació d'un compost organometàl·lic de Cu(II), el qual degut a la seva inestabilitat,³¹ evolucionarà cap a la formació d'un compost organometàl·lic de Cu(III), estable a temperatura ambient i en medi pròtic, i a un complex de Cu^IHL, el qual evoluciona, en estat sòlid, cap a la formació d'un complex de Cu(I) més estable [Cu^I(CH₃CN)₄](OTf).

Per tal de conèixer més a fons el mecanisme pel qual transcorre la reacció de formació dels complexos organometàl·lics de Cu(III), és important poder estudiar i analitzar el complex de Cu(II) format inicialment. També és destacable el càlcul de la KIE, per tal de determinar com es produeix el trencament de l'enllaç C-H i si aquest és el procés determinant de la reacció. Per tal de dur a terme aquests estudis, el millor és alentir la velocitat de la reacció i això s'aconsegueix disminuint la temperatura.

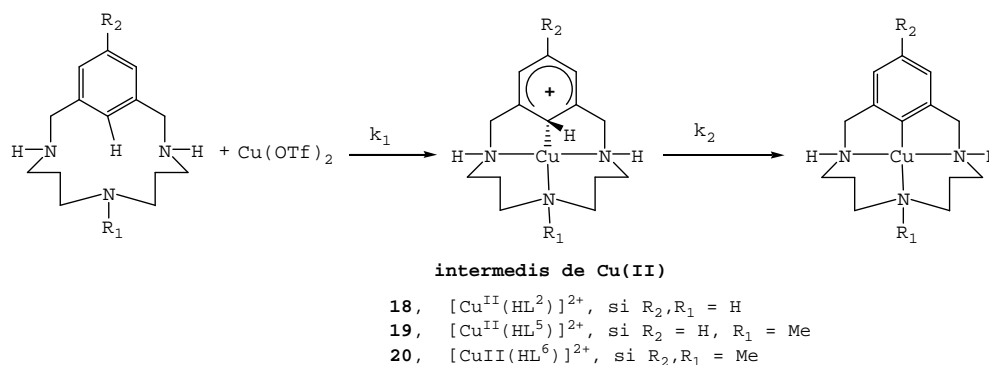
IV.4.2. Estudi cinètic a baixes temperatures.

IV.4.2.1. Consideracions inicials.

Les condicions experimentals per la reacció de desproporció de Cu(II) amb diferents lligands són remarcablement suaus (temperatura ambient). Com s'ha comentat anteriorment, aquesta reacció a temperatura ambient és ràpida (aquesta pot ésser completada en menys d'un minut), però els productes finals són altament estables.

Per tal de poder seguir millor aquesta reacció i conèixer el seu mecanisme, s'ha realitzat el seguiment d'aquesta reacció a temperatures baixes. Aquest experiment, ha permès la detecció espectroscòpica d'un intermedi de Cu(II).

Esquema IV- 1. Ruta sintètica de la reacció de desproporció a baixa temperatura, on s'observa la formació de diferents intermedis de Cu(II) en funció del lligand utilitzat.



IV.4.2.2. Descripció de l'etapa de formació de l'intermedi de Cu(II).

De manera general, aquesta etapa que implica la formació de l'intermedi de Cu(II) és ràpida a -45°C , però després l'intermedi és relativament estable a aquesta temperatura. L'ús de propionitril com a dissolvent, ens permet realitzar aquest procés a temperatures encara més baixes fins a -73°C , cosa que ens permet alentir aquesta primera etapa i tenir un millor coneixement sobre el seu possible mecanisme. Així doncs, observant la **gràfica B** de la **Figura IV- 5**, a la temperatura de -73°C , l'etapa de formació de l'intermedi, es desglossa en dos subprocessos. Aquests processos són seguits a través de UV-vis, on s'observa la ràpida formació de la banda corresponent a la transició d-d del Cu(II) a 635 nm, però en el segon procés, aquesta banda no varia d'intensitat tot i que el seu màxim es desplaça a longituds d'ona més baixes. Per contra, la intensitat de la banda corresponent a la transició MLCT a una longitud d'ona de 415 nm (veure **Figura IV- 5**) segueix variant. Un primer procés correspondria a la coordinació del coure amb el lligand macrocíclic i una segona etapa més lenta, correspondria a una reorganització del complex de Cu(II), formant una feble interacció sigma amb l'enllaç C-H.

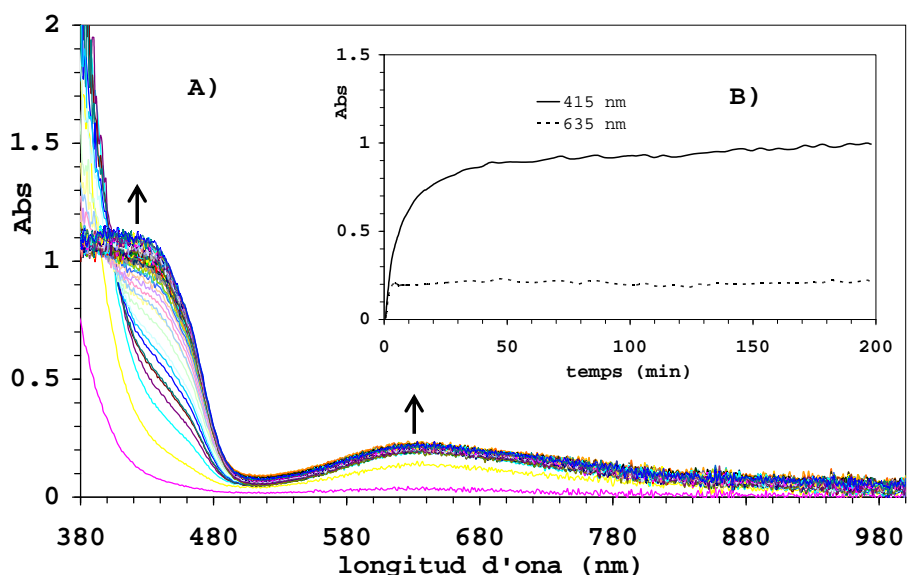
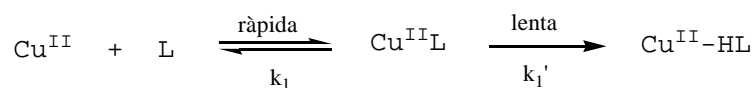


Figura IV- 5. A) Espectre UV-vis de la formació de l'intermedi **19** a una temperatura de -73°C en propionitril (la concentració inicial de lligand HL^5 i de Cu(II) és de 1.4 mM) i B) perfil cinètic de la reacció de formació de l'intermedi **19** a diferents longituds d'ona, 415 nm i 635 nm .

Els valors obtinguts de la constant de formació de l'intermedi **19** són llistats en la **Taula IV- 3**, tenint en compte una simulació amb el programa Specfit (Spectrum Software Ass.), corresponent a la reacció descrita en l'**Esquema IV- 2**:

Esquema IV- 2. Reacció de formació del complex intermedi.



Taula IV- 3. Valors de les constants cinètiques dels dos processos implicats en la formació de l'intermedi **19**.

Lligand	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	temperatura (K)	k_1 (min^{-1})	k_1' (min^{-1})
HL^5	-73	200	0.143 ± 0.01	0.009 ± 0.001
HL^6	-73	200	0.096 ± 0.02	0.023 ± 0.007

D'aquests valors, la conclusió que es pot extreure és que en l'etapa de coordinació la k_1 varia en funció del lligand utilitzat, però la variació és més important en l'etapa de reorganització i formació de l'enllaç M...C-H (k_1'), essent més ràpida quan més ric electrònicament és l'anell aromàtic, o sigui, el cas del lligand HL⁶. La metal·lació electrofílica es veu afavorida per la major nucleofilitat de l'anell aromàtic.

IV.4.2.3. Caracterització dels intermedis de Cu(II).

IV.4.2.3.1. Espectroscòpia UV-vis.

La caracterització espectroscòpica d'aquests intermedis té lloc "in situ" a baixa temperatura, a partir de la síntesi directa de la sal de Cu(II) i del lligand lliure. Aquests intermedis són relativament estables a -45°C, i indefinidament estables a -73°C usant propionitril com a dissolvent. L'espectre UV-vis dels intermedis **19** i **20** amb triflat com a contraió i propionitril com a dissolvent, són presentats en la **Figura IV- 6**. L'intermedi **19** presenta una banda centrada a 615 nm ($\epsilon = 182 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) corresponent a la transició d-d del Cu(II) i una banda a 408 (1070) corresponent a transferències de càrrega lligand-metall. Per la seva banda, l'intermedi **20** presenta una banda a 600 nm ($\epsilon = 193 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) corresponent a la transició d-d Cu(II) i una altra banda a 440 (949) corresponent a una transició LMCT.

A partir dels estudis espectroscòpics realitzats al capítol II referent a la influència dels diferents grups substituents sobre el desplaçament observat per espectroscòpia UV-vis, podem determinar, de manera similar, la influència del grup Me del complex intermedi **20** respecte al complex **19**. En el cas del capítol II la desestabilització dels orbitals π_1 i π_2 al produir-se la metilació aromàtica, provocava una menor diferència energètica amb el LUMO. Així de manera anàloga, es podria explicar el major desplaçament al vermell de les transicions LMCT pel complex **20** (experimental 440 nm) respecte el complex **19** (experimental 408 nm), degut a l'efecte de la metilació sobre l'anell aromàtic.

Finalment, el complex intermedi $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^2)]^{2+}$, **18** va ésser caracteritzat per UV-vis i en acetonitril, obtenint una banda a 650 nm ($\epsilon = 236 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) corresponent a la transició d-d Cu(II) i una altra banda a 402 (1144) corresponent a una transició LMCT (veure **Figura IV- S 4**).

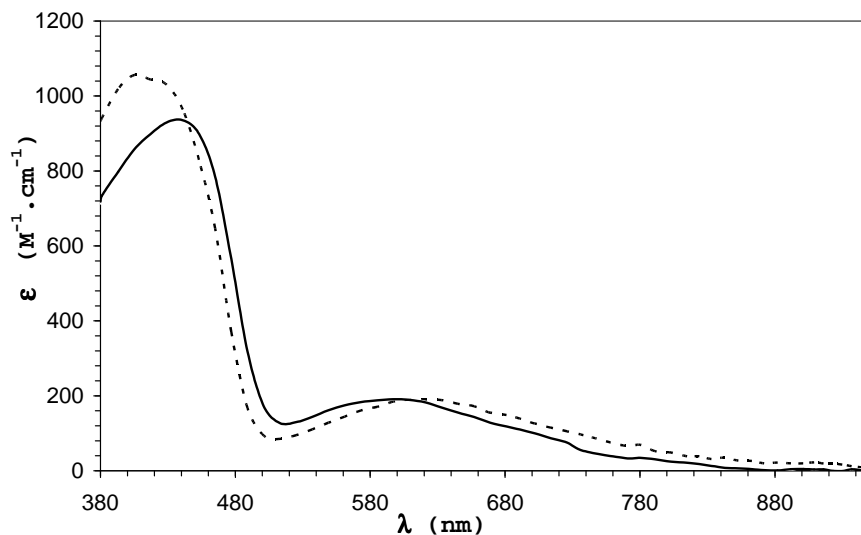


Figura IV- 6. Espectre electrònic UV-vis de l'intermedi de Cu(II) en propionitril com a dissolvent a una temperatura de -73°C , essent --- **19** i — **20**.

IV.4.2.3.2. Espectroscòpia RSE (Ressonància de spin electrònic)

L'espectroscòpia RSE va ésser duta terme per tal de determinar la naturalesa de l'espècie intermèdia en l'activació de l'enllaç C-H per un complex de Cu(II). L'espectre RSE dels intermedis **19** i **20** presenta senyals amples i poc definides en propionitril. La raó pot ésser deguda a la possible coordinació del propionitril o bé la incompleta formació de l'intermedi a -73°C . L'existència de varis productes explicaria l'amplitud d'aquestes senyals. Utilitzant altres dissolvents menys coordinants, com EtOH o DMF, no s'aconsegueix millorar l'espectre de RSE.

L'ús del lligand HL^2 i treballant a una temperatura de -45°C , per assegurar-nos de la completa formació de l'intermedi **18**, ens ha permès obtenir un millor espectre de RSE, tot i no poder

observar un acoblament hiperfí entre l'àtom de Cu i el protó, que ens donaria la possibilitat de demostrar experimentalment la formació d'un complex de naturalesa agòstica.

En la següent figura, es pot observar com a una temperatura de -45°C , la reacció de formació del complex **18** té lloc molt ràpidament, obtenint un valor de constant cinètica de $0.061 \pm 0.002 \text{ s}^{-1}$, al considerar-la com una reacció de primer ordre.

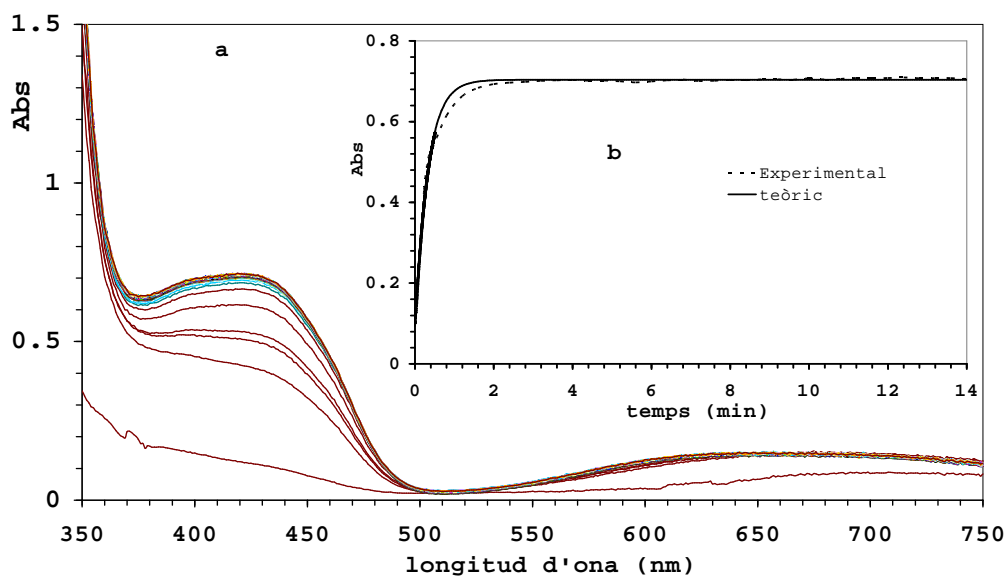


Figura IV- 7. a) Evolució cinètica de formació de l'intermedi **18**. Condicions experimentals: $[\text{HL}^5]_0 = [\text{Cu(II)}]_0 = 5 \text{ mM}$, temperatura de reacció -45°C i en acetonitril, b) perfil cinètic de la reacció de primer ordre a 410 nm amb el seu fit, obtingut amb el programa Specfit (Spectrum Software Ass.).

El seguiment de la formació del complex **18** s'ha realitzat a diferents temperatures, per tal d'establir el valor dels paràmetres termodinàmics a partir del diagrama d'Eyring (veure **Figura IV- S 1**) i que es troben recollits en la **Taula IV- 4**.

Taula IV- 4. Paràmetres cinètics i termodinàmics de la formació del complex **18** en un rang de temperatures de 223-238K.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	k (s ⁻¹)	ΔH^* (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS^* (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
-50	223	0.028 ± 0.001		
-47.5	225.5	0.047 ± 0.003		
-45	228	0.061 ± 0.002	14.825 ± 0.580	-1.476 ± 2.530
-40	233	0.123 ± 0.006		
-35	238	0.263 ± 0.005		

Com comentàvem anteriorment, la raó per la qual no pot observar-se l'acoblament entre l'àtom de Cu i el protó és deguda a que les tècniques RSE donen informació sobre l'estat electrònic de l'espècie estudiada, sobre l'acoblament entre electrons desaparellats (estructura fina) i sobre interaccions "fortes" entre un electró desaparellat i el nucli (acoblament hiperfí), però les interaccions amb nuclis més distants, han d'ésser estudiades mitjançant tècniques més potents com ENDOR (*electron nuclear double resonance*), ESEEM (*electron spin echo envelope modulation*) o HYSORE (*hyperfine correlation spectroscopy*). Amb aquestes tècniques, la resolució espectral pot ésser millorada amb molts ordres de magnitud amb comparació amb els mètodes estàndards de RSE.³³

³³ C. Calle, R.A. Eichel, C. Finazzo, J. Forrer, J. Granwehr, I. Gromov, W. Groth, J. Harmer, M. Kälin, W. Lämmner, L. Liesum, Z. Mádi, S. Stoll, S. Van Doorslaer, A. Schweiger, *Chimia* **2001**, *55*, 763-766.

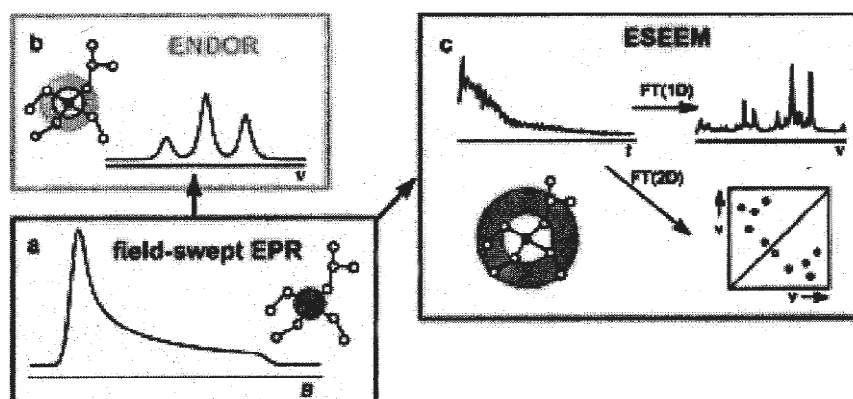


Figura IV- 8. Il·lustració del potencial de la tècnica RSE per l'anàlisi estructural. El cercle en l'esquema indica la posició dels electrons desaparellats. Les regions ombrejades donen una estimació de l'àrea que pot ésser estudiada amb les corresponents tècniques: a) RSE estàndard, b) ENDOR i c) ESEEM i HYSORE.

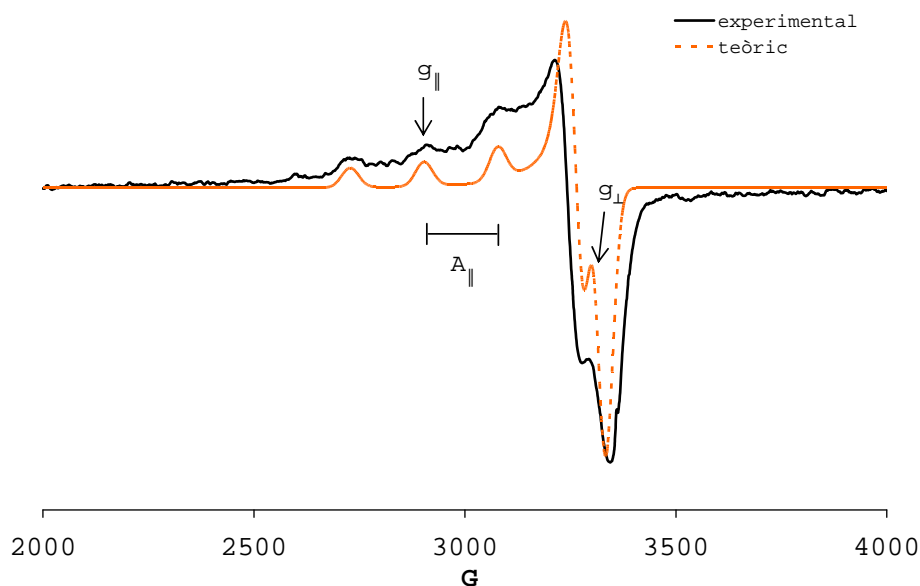


Figura IV- 9. Espectre de RSE de l'intermedi **18** amb una concentració de complex de 1 mM en propionitril, i la seva corresponent simulació teòrica.

L'espectre RSE de la **Figura IV- 9** és un espectre típic d'un complex de Cu(II) d^9 amb geometria planoquadrada i provenint de l'acoblament entre l'electró lliure del Cu(II) i el spin nuclear

del propi Cu(II) ($I = 3/2$). Els paràmetres paramagnètics experimentals obtinguts són g_{\parallel} és igual 2.06 i g_{\perp} és 2.25 i uns valors de A_{\parallel} de 10 i A_{\perp} de 175.

IV.4.2.3.3. Caracterització estructural: intent de cristal·lització.

L'ús de propionitril com a dissolvent ens va permetre l'intent de cristal·lització en un congelador a -80°C de l'intermedi de Cu(II), el qual a aquesta temperatura és estable durant mesos. Així, el primer intent va ésser per addició d'èter sobre el complex en dissolució de propionitril, mentre que un segon mètode consisteix en una lenta difusió d'èter en el sí de propionitril, però en cap dels dos casos, la cristal·lització va donar el fruit desitjat.

IV.4.2.3.4. Càlculs teòrics.

Els càlculs teòrics van ésser duts a terme per tal de determinar la naturalesa de l'espècie intermèdia en l'activació de l'enllaç C-H per un complex de Cu^{II} .³¹ S'han realitzat càlculs teòrics a nivell DFT per diferents sistemes.³⁴ En un primer aproximament, la precisió d'aquests càlculs teòrics pels nostres complexos de coure es van verificar, i el complex $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)]^{2+}$ es va optimitzar considerant la molècula com un singlet amb una càrrega total de +2. Es va trobar una gran similitud en comparació amb l'estructura obtinguda per difracció de raigs X (veure **Figura IV- 10**). Els mateixos càlculs es van dur a terme sobre el sistema Cu^{III} , però considerant-lo com a triplet amb una càrrega total de +2. En aquest cas es van trobar significants distorsions, les quals queden reflectides en el valor d'energia, ja que el sistema triplet presenta un valor d'energia de $39.6 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ superior al estat singlet.

³⁴ a) E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41. b) P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, *33*, 87; c) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.

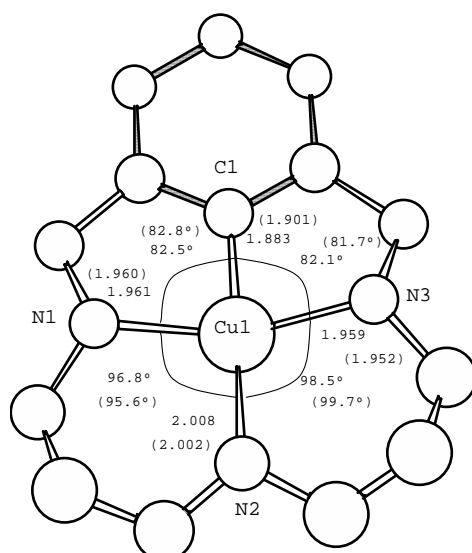


Figura IV- 10. Estructura de la geometria teòrica calculada per un sistema $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)]^{2+}$ (calculada com a singlet amb una càrrega total de +2). Els valors experimentals extrets de l'estructura obtinguda per difracció raigs X són presentats entre parèntesis.

Un cop demostrada la validesa dels càlculs teòrics sobre els nostres sistemes, s'ha estudiat l'activació de l'enllaç C-H aromàtic per una sal de Cu^{II} analitzant el sistema $[(\text{HL}^2)\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$. Un cop optimitzada la geometria, s'observa un significat increment de la distància d'enllaç C-H, tenint en compte aquest enllaç com un enllaç de tipus agòstic C-H...M.

A més a més, el H_1 implicat en dit enllaç, es troba situat fora del pla de l'anell donant un angle de torsió teòric de 40.8° .

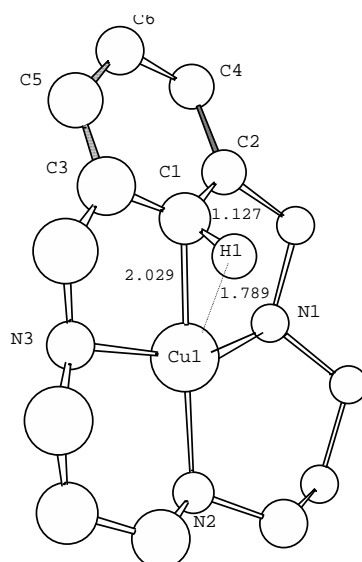


Figura IV- 11. Visió estructural de la geometria calculada teòricament per l'intermedi $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^2)]^{2+}$, **18** (calculada com doblet amb càrrega total +2). Les distàncies d'enllaç (Å) i angles [°] obtinguts teòricament: Cu1-N3 2.010, Cu1-N1 2.139, Cu1-N2 2.002, C1-Cu-N2 170.7, Cu1-C1-C3-C5 26.3, H1-C1-C2-C4 40.9.

Aquest increment de la distància d'enllaç fins a 1.127 Å és significativament més llarga que la distància calculada pel lligand lliure HL^2 que és de 1.101 Å (calculat com a singlet i amb una càrrega neutre), i això explicaria l'increment de l'acidesa del protó, el qual en presència d'una base, com s'observa experimentalment, seria susceptible d'ésser abstrèct. Posteriorment, tindria lloc la transferència electrònica per tal d'estabilitzar el sistema.

En comparació amb la bibliografia, una sèrie d'espècies agòstiques similars han estat descrites per Milstein i col·laboradors en sistemes "pincers" amb Rh.⁶

IV.4.2.4. Descripció de la segona etapa: Formació del complex de Cu(III).

Aquesta etapa involucra el pas de l'intermedi de Cu(II) a l'espècie de Cu(III) mitjançant l'addició d'una base externa, com és la tributilamina. Però, aquesta espècie de Cu(III)

formada, és inestable en medi bàsic donant lloc a la formació d'una espècie de color violeta, que correspondria a l'espècie de Cu(III) desprotonada.³¹ Així doncs, per tal d'obtenir una bona cinètica de primer ordre, s'addiciona un excés de tributilamina, observant el pas directe de l'intermedi de Cu(II) (verd) al component violeta, corresponent al complex de Cu(III) desprotonat.

Aquesta reacció és realitzada a baixa temperatura i utilitzant com a lligands, HL⁵ i HL⁶. Aquest procés cinètic, es realitza a diferents temperatures per tal d'obtenir els paràmetres cinètics i termodinàmics a través dels respectius diagrames d'Eyring. També, es realitza el mateix pels respectius complexos deuterats (sintetitzats al capítol III) per tal d'obtenir els valors de KIE, i d'aquesta manera poder proposar un mecanisme per a la reacció de desproporció a baixa temperatura.

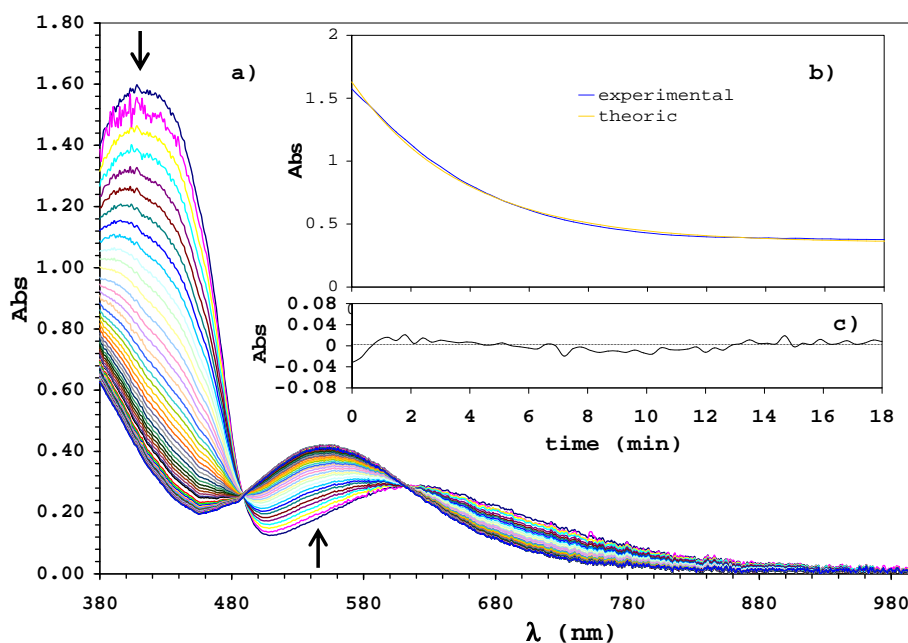


Figura IV- 12. a) Evolució cinètica partint de l'intermedi 19, fins a la formació de l'intermedi violeta. Condicions experimentals: $[HL^5]_0 = [Cu(II)]_0 = 1.5$ mM, temperatura de reacció $-36^\circ C$, en propionitril, i amb l'addició de 15 equivalents de base (tributilamina), b) perfil cinètic de la reacció de primer ordre a 410 nm amb el seu fit, obtingut amb el programa Specfit (Spectrum Software Ass.) i c) els seus respectius residuals.

En aquest espectre, podem observar dos punts isosbèstics a 488 nm i 609 nm que indiquen la neta conversió entre les dues espècies, en aquest cas entre l'intermedi **19** i el complex desprotonat de Cu(III). L'espècie inicial, presenta un màxim a 408 nm corresponent a una transició LMCT i un altre màxim a 615 nm, corresponent a la banda d-d del Cu(II). Respecte a l'espècie violeta, aquesta presenta un màxim a 550 nm corresponent a una transició LMCT, tot i que aquestes transicions entre amines desprotonades i un metall de Cu(III) no han estat citades amb anterioritat a la literatura.

A partir del programa Specfit i ajustant el procés a una cinètica de primer ordre, s'obté un valor de constant de velocitat de $0.264 \text{ min}^{-1} \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$. Destacar que el valor de la constant de velocitat no experimenta cap variació, al modificar els equivalents addicionats de base, de manera que la concentració de base no intervé en la llei de velocitats.

Centrant-nos amb el sistema $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^5)]^{2+}$, un comportament similar és observat en un determinat rang de temperatures entre 237-250 K usant unes concentracions al voltant de 1.5 mM. Aquests experiments ens permeten obtenir una taula de dades (veure **Taula IV- 5**) i el seu corresponent diagrama d'Eyring (veure **Figura IV- S 2**), per tal d'obtenir els valors dels paràmetres cinètics i termodinàmics d'aquesta reacció.

Taula IV- 5. Constants cinètiques i paràmetres d'activació per la formació del complex violeta a partir del complex **19**.

Temperatura (°C)	temperatura (K)	k (min ⁻¹)	ΔH^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mol ⁻¹)
-23	250	1.60 ± 0.010		
-28	245	1.08 ± 0.011	16.275 ± 1.825	8.047 ± 7.522
-34	239	0.38 ± 0.010		
-36	237	0.26 ± 0.002		

Un altre punt important, com ja s'ha destacat abans, és el mesurament de l'efecte cinètic isotòpic, i per tal d'avaluar-lo, es realitza el mateix procés experimental i amb les mateixes condicions de reacció.

Taula IV- 6. Valor de la constant cinètica per a la formació del complex violeta a partir de l'intermedi $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DL}^5)]^{2+}$.

Temperatura (°C)	temperatura (K)	k (min ⁻¹)
-37.9	235.1	0.40 ± 0.001

Aquests resultats seran discutits més endavant, quan es proposi un mecanisme i es comparin amb els resultats obtinguts pel lligand HL⁶.

En el cas del lligand HL⁶, la reacció de descomposició de l'intermedi 20 és més ràpida, ja que el fet de tenir la posició aromàtica metilada, afavoreix l'oxidació del Cu(II) a Cu(III). Aquest fet, es demostra experimentalment, ja que a -36°C, el valor de la constant de velocitat és de l'ordre de 5 vegades major que el valor de la constant pel lligand HL⁵. Per exemple, a -43°C, el valor de constant de velocitat és de 0.82 min⁻¹ ± 0.01 min⁻¹, on el seu espectre UV-vis pot observar-se en la Figura IV- 13.

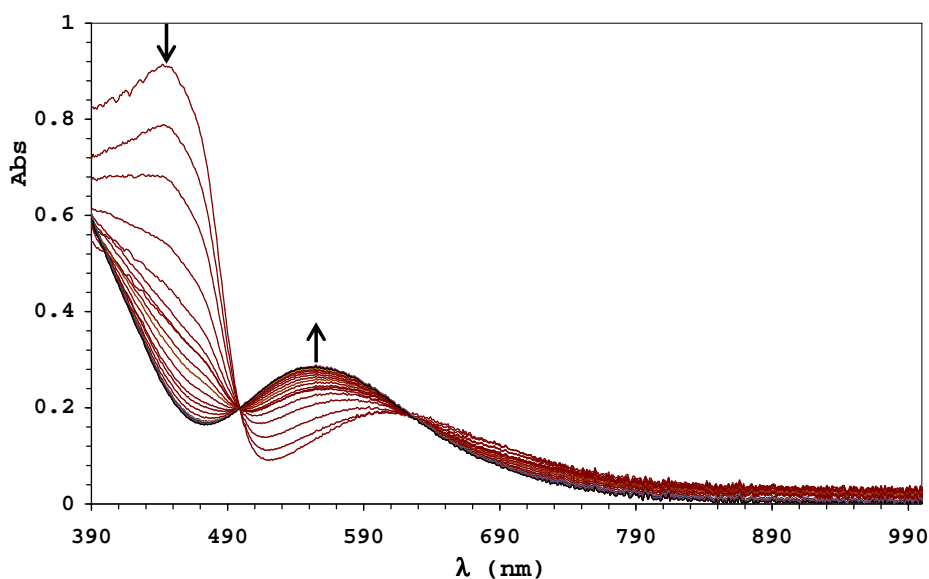


Figura IV- 13. Evolució cinètica des de l'intermedi 20, fins a la formació de l'espècie violeta. Condicions experimentals: $[\text{HL}^6]_0 = [\text{Cu}(\text{II})]_0 = 1.39 \text{ mM}$, temperatura de reacció -48°C, en propionitril, i amb l'addició de 15 equivalents de base (tributilamina).

L'espectre UV-vis anterior presenta dos punts isobèstics a 497 nm i a 618 nm indicadors de la neta conversió entre les dues espècies, i que per altra banda, ens permetrà ajustar la reacció a una equació de primer ordre mitjançant el programa Specfit.

De la mateixa manera, l'estudi del mateix procés però utilitzant diferents temperatures permet obtenir els valors dels paràmetres d'activació, mentre que l'ús del lligand deuterat ens permetrà determinar el valor de KIE.

Tots aquests experiments queden reflectits en la **Taula IV- 7** i la **Taula IV- 8**, on els valors de les constants de velocitat han estat obtingudes amb el programa Specfit (Spectrum Software Ass.) i els valors termodinàmics han estat obtinguts a partir del diagrama d'Eyring mostrat a la **Figura IV- S 3**.

Taula IV- 7. Paràmetres cinètics i termodinàmics de la reacció de descomposició de l'intermedi **20**.

Temperatura (°C)	temperatura (K)	k (min ⁻¹)	ΔH^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mol ⁻¹)
-35.7	237.3	1.40 ± 0.01		
-40.2	232.8	1.03 ± 0.007	8.971 ± 0.759	-27.684 ± 3.285
-43	230	0.82 ± 0.01		
-48	225	0.47 ± 0.01		

Taula IV- 8. Paràmetres cinètics i termodinàmics de la reacció de descomposició de l'intermedi [Cu^{II}(DL⁶)]²⁺.

Temperatura (°C)	temperatura (K)	k (min ⁻¹)	ΔH^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mol ⁻¹)
-30.1	242.9	0.45 ± 0.003		
-37.9	235.1	0.12 ± 0.008	14.830 ± 1.213	1.117 ± 5.206
-43	230	0.07 ± 0.002		
-48	225	0.04 ± 0.005		

Aquests resultats, junt amb els obtinguts pel lligand HL⁵, són analitzats i discutits en el següent apartat.

IV.4.2.5. Discussió mecanística.

Tenint en compte els resultats anteriors, es pot proposar el següent mecanisme de reacció per a la reacció de desproporció,

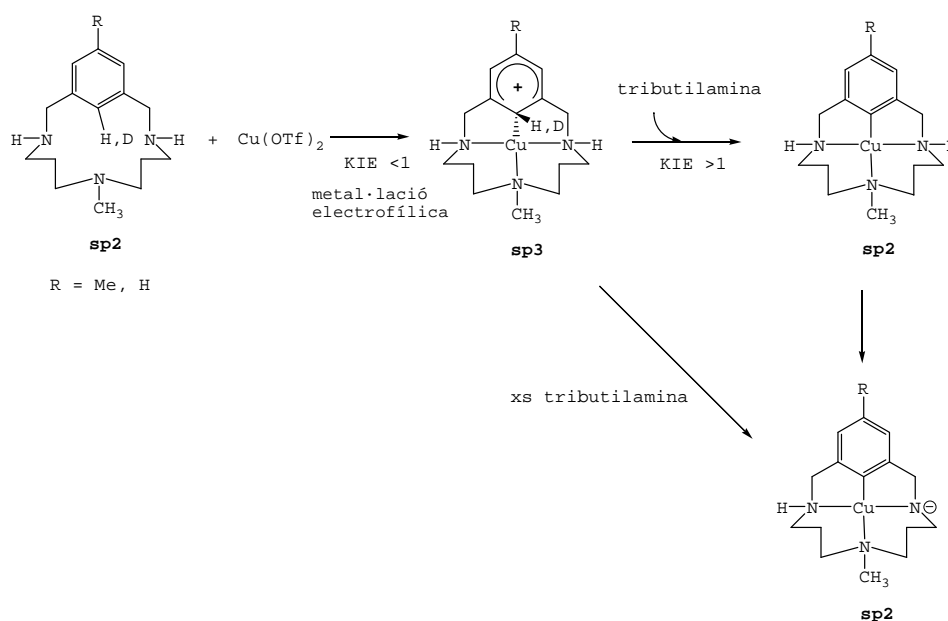


Figura IV- 14. Determinació d'un possible mecanisme de reacció a baixa temperatura.

Aquest mecanisme demostraria que la KIE és altament depenent de la naturalesa del lligand i que per tant, la RDS depengui del grup substituent de l'anell aromàtic a temperatures baixes. Així doncs, aquest fet confirmaria que l'ús del lligand HL⁶ afavoreixi l'etapa de metal·lació electrofílica respecte al lligand HL⁵, ja que l'anell aromàtic és més ric electrònicament.

Per tant, en aquest cas, el fet d'obtenir un valor de KIE aproximat a 10 a -37°C, implica que l'etapa lenta o RDS de la reacció sigui el segon procés que transcorre amb un canvi d'hibridació de l'àtom de C de sp³ a sp² i en el qual es produeix el trencament de l'enllaç C-H. Contràriament, l'ús del lligand HL⁵, provoca un comportament totalment diferent ja que al obtenir un valor de KIE < 1 a -37°C, podem determinar que la RDS

no correspon al trencament de l'enllaç C-H, i que per tant, l'etapa lenta de la reacció és el primer procés, la metal·lació electrofílica. En aquesta etapa té lloc el pas d'una hibridació sp^2 a sp^3 per part del carboni situat més al centre del macrocicle, i per tant això corrobora el fet que aquesta sigui la RDS per part del lligand HL⁵.

Altres fets experimentals a discutir serien els relacionats amb els paràmetres termodinàmics obtinguts a partir dels diagrames d'Eyring pels diferents lligands. Així doncs, referent a ΔS^\ddagger es pot observar que en el cas del lligand HL⁵ el valor és baix, d'aproximadament $8 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, cosa que estaria d'acord amb el fet que la primera etapa fos la determinant, ja que la reorganització de les molècules implicades en la reacció no varia. Contràriament, pel cas del lligand HL⁶ presenta un valor de $-35.8 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ degut al fet que en la segona etapa entra en acció la base, produint un major ordenament de l'estat de transició respecte al producte de partida (reacció intermolecular), que en aquest cas seria l'intermedi de Cu(II) i la tributilamina. Per tant, aquests fets experimentals també estarien d'acord amb el mecanisme proposat.

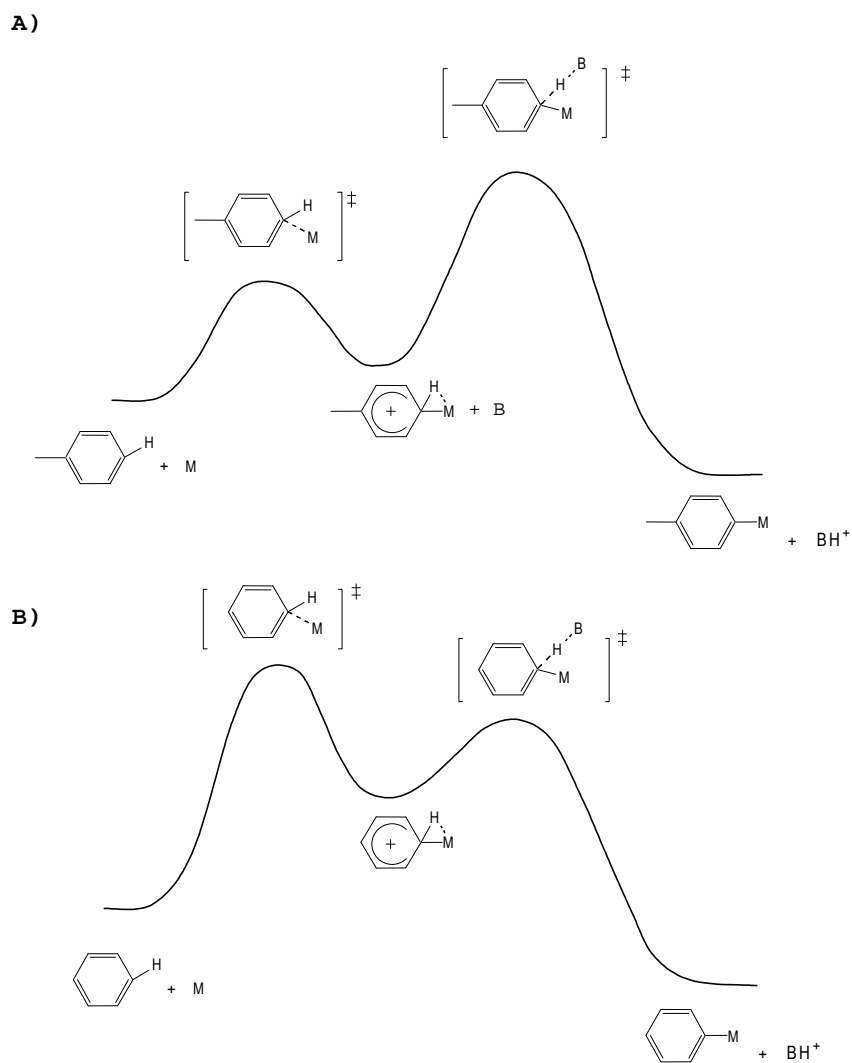
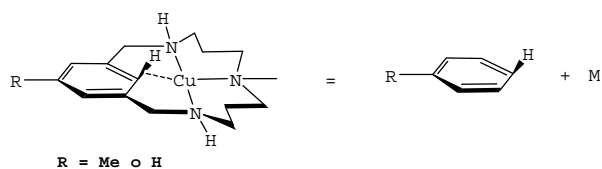


Figura IV- 15. A) Diagrama de superfícies d'energia lliure pel cas del sistema HL^6 on es determina un efecte isotòpic normal i on la RDS seria la segona etapa i B) Diagrama de superfícies d'energia lliure pels cas de sistema HL^5 on s'obté un efecte isotòpic invers i on la RDS seria la primera etapa. En la representació anterior tenim que,



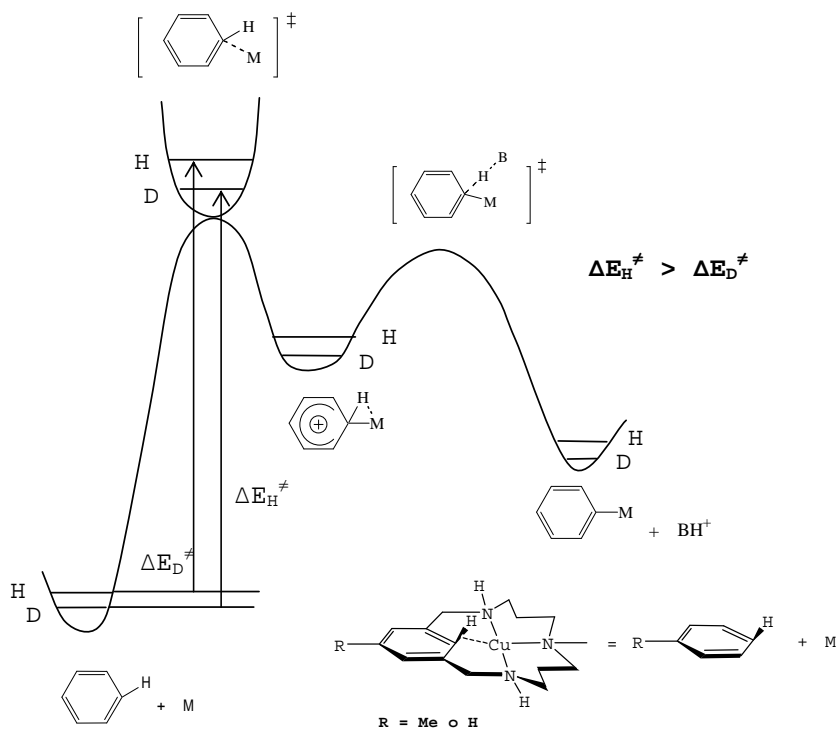


Figura IV- 16. Diagrama de superfícies d'energia lliure pel cas del sistema HL^5 on determinem un efecte cinètic isotòpic secundari invers i on la RDS seria el primer procés.

Un efecte cinètic isotòpic secundari implica que l'enllaç C-H substituït isotòpicament no és trencat a l'etapa determinant. El canvi en la constant de velocitat és degut a les diferències d'energia entre l'estat vibracional fonamental ($v = 0$) dels reactius i els de l'estat de transició. Si un enllaç C-H és substituït isotòpicament i la seva constant de força decreix en l'estat de transició respecte els reactius, el resultat és $k_H/k_D > 1$ però de petita magnitud. Contràriament, si la constant de força creix, el resultat seria $k_H/k_D < 1$ i la magnitud és de l'ordre aproximat a la següent equació,

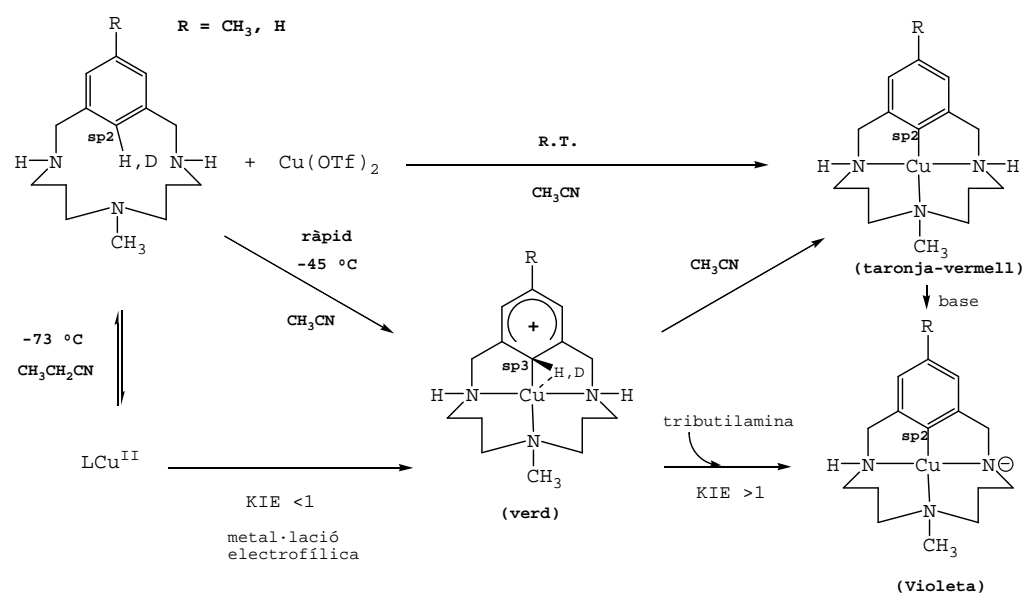
$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left\{-\frac{0.1865}{T}(v_H^\ddagger - v_D^\ddagger)\right\}$$

Per tant, en el nostre cas, quan s'utilitza el lligand HL^5 té lloc un efecte cinètic isotòpic secundari invers, demostrat experimentalment amb el valor de $k_H/k_D < 1$. Streitwieser i

col·laboradors han analitzat experimentalment diferents processos en que es produeix un canvi d'hibridació per part de l'àtom on es produeix el canvi isotòpic, i conclou que el canvi d'hibridació d'aquest determinat àtom, de sp^2 a sp^3 té un efecte isotòpic invers $k_H/k_D < 1$, i on l'estat de transició té un alt caràcter d'hibridació sp^3 .³⁵

En conclusió, podríem determinar un esquema representatiu de l'estudi de la reacció de desproporció realitzat a diferents temperatures, així com la citació de les diferents espècies formades amb el seu color característic, al llarg d'aquesta ruta sintètica. Cal remarcar, que tant en la reacció de desproporció, com en els processos intermitjos s'han omès les espècies de Cu(I), no detectades per UV-vis, per tal de clarificar el procés de síntesis.

Esquema IV- 3. Esquema de la síntesi de l'intermedi de Cu(II) i seguidament descomposició d'aquest cap a la formació del corresponent complex de Cu(III) a diferents temperatures i diferents dissolvents, per evitar la congelació de la mostra. També es descriu la ruta sintètica de deprotonació de l'amina del complex macrocíclic.



³⁵ A. Streitwieser Jr., R.H. Jagow, R.C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2326.

IV.4.3. Activació C-C vs C-H en sistemes triazamacrocíclics.

IV.4.3.1. Introducció.

Els hidrocarburs saturats que únicament contenen enllaços C-H i C-C són usualment considerats com a productes inerts. L'activació d'aquests enllaços mitjançant metalls de transició, va ésser estudiada en dissolució i en condicions suaus,³⁶ on dits processos d'activació poden transcorre a través d'enllaços agòstics. Així doncs, mentre que les interaccions agòstiques d'enllaços C-H es troben documentades,³⁷ els exemples d'interaccions agòstiques C-C són poc coneguts.² Els complexos metàl·lics amb activacions agòstiques C-H es troben implicats com a intermedis en addicions C-H oxidatives. En sistemes "pincers" tenen lloc processos d'activació d'enllaços C-H i C-C per complexos de Rh amb una sèrie de requeriments electrònics similars,³⁸ i proposen en molts casos la formació d'intermedis agòstics C-C i C-H.

Així doncs, en aquest cas, la substitució de l'enllaç C-H del carboni aromàtic orientat cap al centre del macrocicle per un enllaç C-C, dóna lloc a la formació d'un intermedi violeta de Cu^{II} que és caracteritzat estructuralment, demostrant la formació d'un intermedi agòstic C-C. Aquest representa la primera estructura proposada d'un complex intermedi, on es demostra per difracció de raigs X l'activació de l'enllaç C-C per un complex de Cu(II). Anteriorment i de manera anàloga, s'ha determinat espectroscòpicament i complementat per càlculs DFT, la formació d'un intermedi de Cu^{II}, en el qual s'ha produït l'activació de l'enllaç C-H amb els lligands HL², HL⁵ i HL⁶. Òbviament, degut a

³⁶ a) R.G Bergman; *Science*, **1984**, *223*, 902. b) R.H. Crabtree, *Chem Rev.* **1985**, *85*, 245-269. c) R.H. Crabtree, *In The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds. Wiley: New York, **1992**.

³⁷ a) C. Hall, R.N. Perutz, *Chem Rev.* **1996**, *96*, 3125. b) P. Dani, T. Karlen, R.A. Gossage, W.J.J Smeets, A.L. Speck, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11317 c) H. Urtel, C. Meier, F. Eisenträger, F. Rominger, J.P. Joschek, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 781.

³⁸ B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J.M.L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064.

la major fortalesa de l'enllaç C-C enfront l'enllaç C-H, la reacció d'activació té lloc més lentament, provocant un major temps de vida mitja de l'intermedi agòstic C-C. La similitud espectroscòpica entre l'intermedi C-C i els intermedis C-H de Cu^{II}, ens permet proposar la formació dels respectius intermedis agòstics C-H.

Per dur a terme aquest estudi, s'ha sintetitzat un nou lligand triazamacrocíclic MeL⁷ que conté un grup metil en el carboni orientat cap al centre del macrocicle, i el qual ens ha permès poder fer un estudi sobre la seva reactivitat amb una sal de Cu(II), donant lloc a la formació de l'intermedi agòstic C-C comentat anteriorment.

IV.4.3.2. Síntesi i caracterització del lligand triazamacrocíclic MeL⁷.

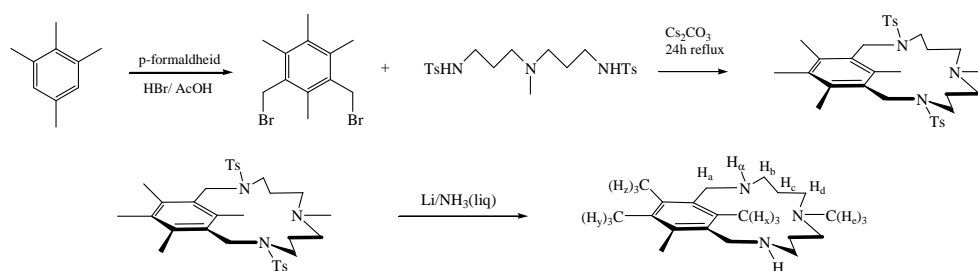
El procés de síntesi del lligand triazamacrocíclic MeL⁷ s'ha dut a terme mitjançant una sèrie de mètodes descrits anteriorment,³⁹ tenint lloc en una sèrie d'etapes. Primerament, el 1,2,3,5-tetrametilbenzè va ésser tractat amb una solució de HBr/AcOH al 45% i paraformaldehid durant 20 hores a 95°C, obtenint el producte dibromat corresponent amb un rendiment del 86%.⁴⁰

La reacció de dit producte amb la triamina tossilada¹⁷ es realitza mitjançant un reflux en acetonitril durant aproximadament 20 hores i en presència de Cs₂CO₃ en suspensió per basificar la solució i afavorir així l'atac nucleofílic de l'amina sobre el dibromoderivat. Finalment, el mètode de desprotecció dels grups tossil es basa en el tractament del macrocicle tossilat amb Li metàl·lic i NH₃ líquid, ja que mètodes acídics, com HBr/AcOH/fenol provoquen el trencament del macrocicle per les posicions benzíliques.³⁹

³⁹ C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, E. Garcia-España, P. Paoletti, P. Paoli, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4900.

⁴⁰ P.J. Garratt, A.J. Ibbett, J.E. Ladbury, R. O'Brien, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Tetrahedron* **1998**, 54, 949-968.

Esquema IV- 4. Descripció gràfica de les diferents etapes de la síntesi del lligand tetrametilat MeL⁷.



El lligand MeL⁷ ha estat caracteritzat per les tècniques habituals de ¹H-RMN, ¹³C-RMN, espectroscòpia IR, ESI-MS i anàlisi elemental (veure la **Figura IV- S 5** i la **Figura IV- S 6** de la part de material suplementari).

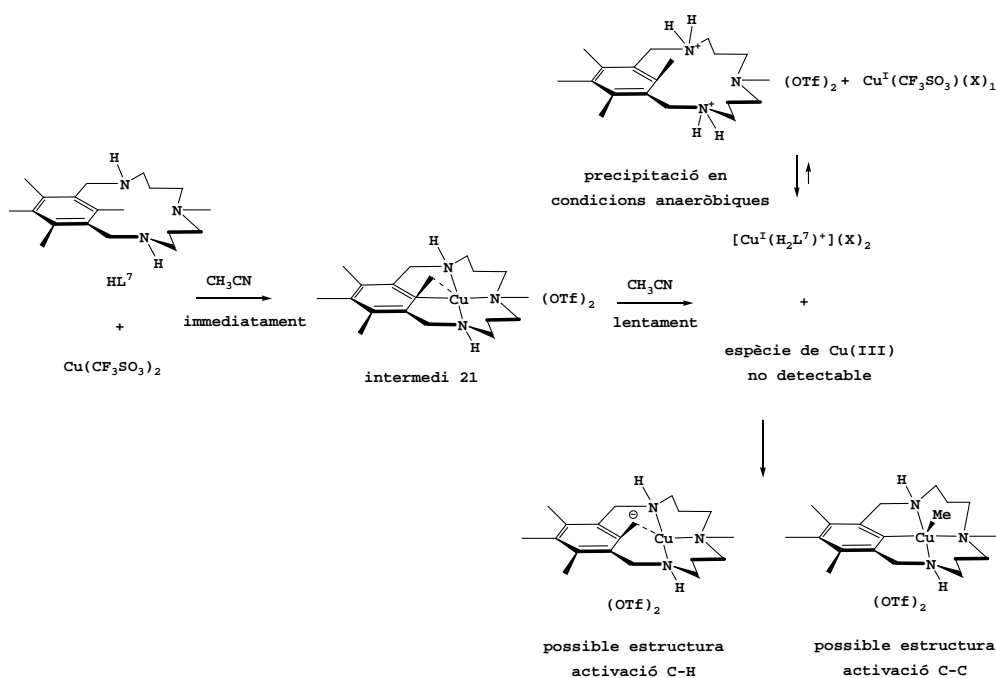
IV.4.3.3. Reactivitat entre MeL⁷ i una sal de Cu(II).

IV.4.3.3.1. Reactivitat.

La reacció equimolar entre el lligand MeL⁷ i Cu(CF₃SO₃)₂ duta a terme en condicions anaeròbiques i en acetonitril, dóna lloc a la formació instantània d'una solució lila, corresponent a un intermedi de reacció de Cu(II), en el qual es produeix l'activació de l'enllaç C-C degut al efecte de la inserció del centre metàl·lic en el macrocicle (veure estructura cristal·lina més endavant). Posteriorment, i de manera lenta (aproximadament 8 hores), evoluciona cap una desproporció de dit Cu(II), formant-se dues espècies, una de Cu(I) i l'altre de Cu(III). Mitjançant una valoració amb fenantrolina es determina que el 50% del producte inicial ha evolucionat cap a la formació d'una espècie de Cu(I) que possiblement correspon al complex de fórmula general [Cu^I(MeHL⁷)⁺](X)₂, el qual per precipitació, evoluciona cap a la formació de [Cu^I(CH₃CN)₄](X), deixant lliure el lligand amb forma protonada. El complex [Cu^I(CH₃CN)₄](X), i el lligand protonat van ésser caracteritzats estructuralment, obtenint els cristalls adients per a la seva difracció de raigs X, dins de la caixa anaeròbica. Respecte al 50% restant,

correspondria a un complex de Cu(III) on s'ha produït, o bé l'activació de l'enllaç C-C, com inicialment pensaríem vista l'estructura del complex agòstic C-C, o bé finalment a tingut lloc l'activació de l'enllaç C-H del grup metil del carboni orientat cap al centre del macrocicle. De totes maneres, degut a la inestabilitat de l'espècie de Cu(III) formada, no ha estat possible el seu aïllament, i per tant la determinació de la seva estructura.

Esquema IV- 5. Reactivitat del lligand MeL⁷ amb Cu^{II}(CF₃SO₃)₂, destacant la possible competència entre l'activació C-C i C-H, la qual ha estat observada amb anterioritat per complexos de Rh.^{1,2,38}



De totes maneres, cal tenir en compte una sèrie de consideracions, per tal de discutir si l'espècie de Cu(III) es forma a través d'una activació C-C, d'una activació C-H, o bé, té lloc a través d'un altre possible mecanisme. Així doncs, la recuperació del lligand un cop té lloc la reacció de desproporció, mostra que el lligand es manté inalterable, cosa que ens confirma que l'enllaç C-C finalment no s'ha trencat (veure figura **Figura IV- S 10**). Aquest estudi, possiblement ens decanta per la possibilitat que l'activació C-C no hagi estat la

via de formació de l'espècie de Cu(III). Per altra banda, també és interessant destacar que la reactivitat del complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeL}^7)](\text{PF}_6)$ (veure caracterització RMN a la **Figura IV- S 9**), en acetona d_6 no produeix cap tipus d'intercanvi H/D, de manera que es descarta que aquest sistema sigui capaç d'activar l'enllaç C-H corresponent al grup metil del carboni orientat cap al centre del macrocicle. Aquest fet, equiparant-lo a la reactivitat que presentaven els lligands $\text{HL}^2\text{-HL}^6$ en aquestes condicions, on es produïa l'activació de l'enllaç C-H, tant per complexos de Cu(I) en acetona deuterada, com per complexos de Cu(II) formant els organometàl·lics de Cu(III), ens faria pensar que el mecanisme de formació d'aquesta espècie de Cu(III) transcorri via activació C-C. Tot i això, la inestabilitat de l'espècie de Cu(III) formada, ens limita l'estudi.

La cristal·lització dels productes finals en condicions aeròbiques dóna lloc a la formació d'una petita quantitat de cristalls violetes corresponents a l'intermedi **21** (l'estructura del qual es descriu més endavant) i els quals van ésser aptes per a la seva difracció. Per altra banda, la difusió en èter de la mescla de reacció dins de la caixa anaeròbica, va donar lloc a la formació de cristalls grocs i blancs, dels quals únicament es va poder determinar per difracció de raigs X el lligand MeL^7 protonat i el complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. De la determinació estructural de l'intermedi de Cu^{II} i del lligand protonat, es poden extreure una sèrie de conclusions molt interessant com són la demostració estructural de l'activació de l'enllaç C-C en la primera etapa de reacció i de manera anàloga poder comparar-ho amb els sistemes macrocíclics $\text{HL}^2\text{-HL}^6$, demostrant la possible formació d'un intermedi agòstic, on es produeix l'activació de l'enllaç C-H. Aquesta similitud estaria d'acord amb els sistemes $\text{HL}^2\text{-HL}^6$, els quals espectroscòpicament i teòricament s'havia detectat la presència d'un intermedi de característiques similars. Degut a l'acidesa d'aquest protó, i gràcies a la presència d'una base com és el propi lligand, aquest podia ésser extret donant lloc a la formació dels corresponents organometàl·lics de Cu(III).

El seguiment de la reacció per espectroscòpia ^1H -RMN (**Figura IV-17**) entre el lligand MeL^7 i $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, ens permet demostrar que inicialment (al cap de 2 hores l'espectre no ha variat) es forma una espècie paramagnètica que correspondria al complex intermedi agòstic de Cu^{II} , i que posteriorment, al cap de 28 hores, aquesta espècie paramagnètica ha evolucionat cap a la formació d'una solució diamagnètica, de la qual únicament ha estat possible la detecció del lligand protonat (veure espectre **Figura IV- S 8** corresponent al lligand + 1eq. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), essent impossible la detecció de l'espècie de Cu^{III} . Destacar que l'espectre de l'espècie diamagnètica formada al cap de 28 hores, no pateix variacions importants si és comparat amb el respectiu espectre al cap d'una setmana.

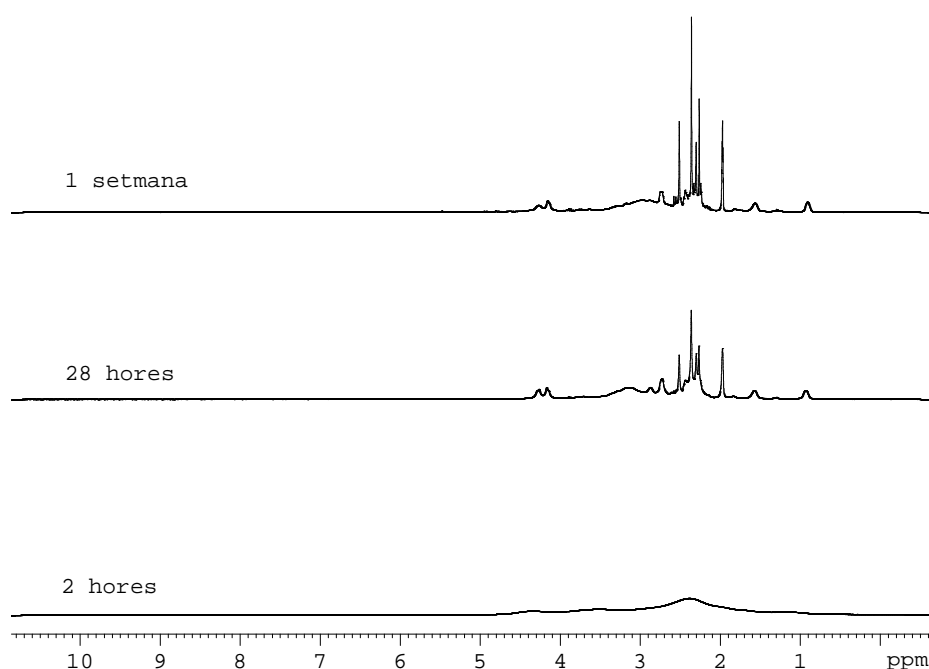


Figura IV- 17. Monitorització de la reacció per espectroscòpia ^1H -RMN entre el lligand MeL^7 i $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ a temperatura ambient i utilitzant CD_3CN com a dissolvent.

Per altra banda, el seguiment de la reacció per UV-vis es va realitzar sota condicions anaeròbiques, en acetonitril anhidre i desoxigenat i a temperatura ambient. L'evolució de la reacció pot observar-se en la **Figura IV- 18**, on l'espècie formada inicialment de forma instantània correspondria a l'espècie

intermèdia **21**, que presenta uns màxims a 363, 501 i 620 nm, però que lentament va evolucionant cap a unes noves espècies que presenten uns màxims a 424 i 316 nm.

Inicialment, fins als 100 minuts s'observa un període d'inducció associat al fet de la formació de l'intermedi **21**, però passat aquest temps, es pot ajustar el perfil cinètic a una reacció de primer ordre mitjançant el programa Specfit, obtenint un valor de la constant cinètica de la reacció de descomposició del complex **21** de $0.0052 \text{ min}^{-1} \pm 0.0013 \text{ min}^{-1}$.

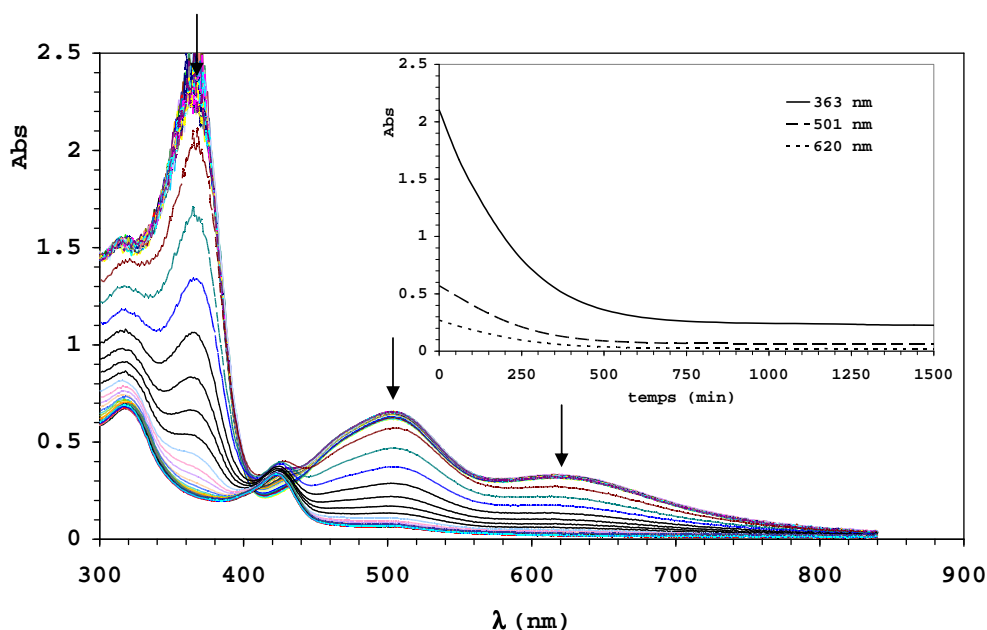


Figura IV- 18. Monitorització de la reacció per espectroscòpia UV-visible entre el lligand MeL⁷ i Cu^{II}(CF₃SO₃)₂ a temperatura ambient i utilitzant CH₃CN com a dissolvent.

IV.4.3.3.2. Caracterització de l'intermedi agòstic C-C, **21**.

IV.4.3.3.2.1. Caracterització espectroscòpica.

Per espectroscòpia UV-vis (veure **Figura IV- S 7b**), l'intermedi **21** presenta una banda a 363 nm ($\epsilon = 1663.0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i una altra a 501 nm (444.4) que correspondrien a transicions LMCT, mentre que s'observa una tercera transició a 620 nm (238.1), corresponent a una transició d-d del Cu^{II}. Destacar que aquestes bandes

coincideixen exactament a l'espècie intermèdia obtinguda mitjançant la monitorització de la reacció entre el lligand MeL⁷ i Cu^{II}(CF₃SO₃)₂ (veure **Figura IV- 18**).

Per espectroscòpia ¹H-RMN, la presència de bandes amples i de poca intensitat ens han suggerit la presència d'ions paramagnètics de Cu^{II} (veure **Figura IV- 17**).

IV.4.3.3.2.2. Caracterització estructural.

L'estructura del complex intermedi **21** representa el primer exemple d'un intermedi de reacció, on s'observa l'activació de l'enllaç C-C per un complex de Cu(II). Per altra banda, la química organometàl·lica dels estats d'oxidació +1 i +3 és àmpliament coneguda, contràriament a la química organometàl·lica de Cu(II), la qual és poc estudiada.⁴¹ Així doncs, pel que tenim constància, aquesta estructura també representa un dels pocs exemples d'un organometàl·lic de Cu(II), a excepció dels sistemes *N-confused* porfirina de Furuta i col·laboradors, els quals van presentar l'estructura cristal·lina del primer organometàl·lic conegut fins aleshores.⁴² Els paràmetres estructurals del complex **21** són recollits en la **Taula IV- 9**, mentre que en la **Figura IV- 19** es representa l'estructura de dit complex de Cu(II).

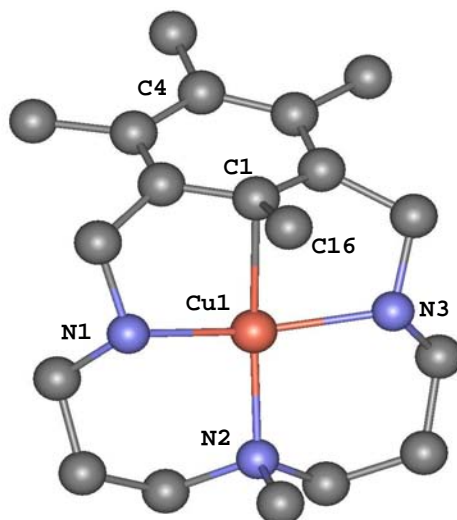
Taula IV- 9. Distàncies (Å) i angles d'enllaç (deg) més característics de dit complex de Cu(II).

Cu(1)-C(1)	2.201(6)	C(1)-Cu(1)-N(1)	83.1(2)
Cu(1)-N(1)	2.035(6)	C(1)-Cu(1)-N(3)	82.2(2)
Cu(1)-N(3)	2.041(5)	N(1)-Cu(1)-N(3)	155.9(2)
Cu(1)-N(2)	2.025(5)	C(1)-Cu(1)-N(2)	170.1(2)
Cu(1)··C(16)	2.736(5)	N(1)-Cu(1)-N(2)	94.9(2)
C(1)-C(16)	1.548(9)	N(3)-Cu(1)-N(2)	96.4(2)
Cu(1)-O(1A) (curta)	2.333(5)		
Cu(1)-O(1B)(llarga)	3.856(5)	O-Cu-O	151.73(2)

⁴¹ E. Nakamura, S. Mori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3902-3924, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750 -3771.

⁴² a) H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osaka, Y. Uwatoko, Y. Ishikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2323-2325. b) J. Piotr, P.J Chmielewski, L. Latos-Grazyński, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5475-5482.

(a)



(b)

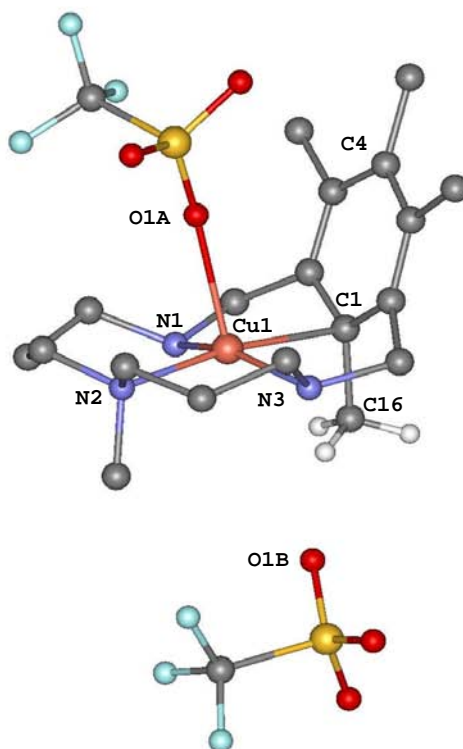


Figura IV- 19. Diferents representacions gràfiques de l'intermedi 21, on els protons, excepte els corresponents al C16 de la segona representació, s'han omès per una major claredat de l'estructura.

El complex **21** presenta una geometria de piràmide de base quadrada, on el Cu(1) es troba en el centre del macrocicle i coordinat als tres àtoms de nitrogen (Cu(1)-N(1) 2.035(6) Å, Cu(1)-N(3) 2.041(5) Å, Cu(1)-N(2) 2.025(5) Å) de les amines macrocícliques i la quarta posició de coordinació és amb el C(1) de l'anell aromàtic (Cu(1)-C(1) 2.201(6) Å), el qual conté un grup metil que es troba feblement afectat pel Cu (Cu(1)-C(16) 2.736(6) Å). En aquest sentit, és important destacar l'existència d'una major influència de l'àtom metàl·lic sobre un dels protons del C16 (Cu(1)-H(16c) 2.454(5) Å). També es troba coordinat en posició axial a dos contraions triflat, un a distàncies molt curtes (Cu(1)-O(1A)) 2.333(5) Å) i l'altre a una distància més llarga (Cu(1)-O(1B) 3.856(5) Å). Per altra banda, l'angle de torsió entre el pla definit per l'anell aromàtic i el pla definit pels àtoms N1-N2-N3-Cu1 és de 62.48°, mentre que l'angle que inclou els àtoms C4-C1-C16 és de 160.78°. Aquests angles ens donen una idea del plegament del complex.

Finalment, es compara les distàncies Cu^{II}-N i Cu^{II}-C respecte les distàncies Cu^{III}-N i Cu^{III}-C. En el cas del complex intermedi **21**, la distància Cu^{II}-C és de 2.201(6) Å, sensiblement superior a la distància del complex organometàl·lic de Cu(II) de Furuta i col·laboradors⁴² que és de 2.007 Å. La comparació de la distància Cu-C de l'intermedi **21** o bé del complex de Furuta, amb la dels complexos de Cu(III) (veure capítol II), revela que la distància disminueix fins a valors d'entre 1.901(2) Å per **2** o 1.926(8) Å per **6**, com per altra banda era d'esperar. Respecte a les distàncies Cu-N, destacar que en el complex **21**, les distàncies oscil·len entre 2.025(5) Å per Cu^{II}-N2 fins a 2.041 Å per Cu^{II}-N3, distàncies totes elles similars a les del complex de Furuta (distàncies Cu^{II}-N oscil·len entre 2.010(3) i 2.076(4) Å). Pel que fa referència als complexos de Cu(III), les seves distàncies Cu^{III}-N, varien depenen del lligand. Per exemple, pel complex **2**, les distàncies varien des de 1.960(4) Å per la distància Cu^{III}-N1 fins a 2.000(3) Å per la distància Cu^{III}-N2, essent en tots els casos sensiblement inferiors a les distàncies Cu-N del complex organometàl·lic de Cu(II).

IV.4.3.3.3. Caracterització dels productes finals de reacció.

Un cop evolucionada la reacció, la cristal·lització dins la caixa de guants, ens ha permès l'obtenció de dos tipus de cristalls corresponents al lligand protonat i al complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. Les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament del primer es troben recollides en la **Taula IV- 1**, així com la seva representació estructural, la qual es troba presentada en la **Figura IV- 20**.

Referent al 50% restant del producte inicial, que correspondria al complex de Cu(III), ha estat impossible la seva determinació, degut a la seva inestabilitat.

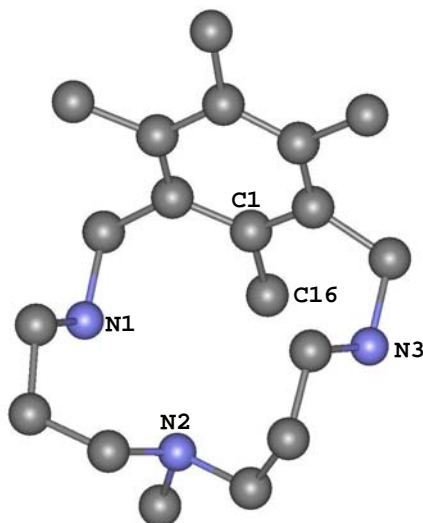


Figura IV- 20. Representació estructural del lligand MeL^7 diprotonat.

Cal ressaltar com a distància més destacada la C(1)-C(16) que és de 1.506(5) Å, la qual pateix un important increment degut a l'efecte del metall. Per altra banda, també és important comentar l'angle de torsió entre el pla definit per l'anell aromàtic i el pla definit pels àtoms N1-N2-N3 és de 63.62°, mentre que l'angle que inclou els àtoms C4-C1-C16 és de 176.25°. Aquests angles ens donen una idea del plegament del lligand.

IV.4.3.3.4. Comparació estructural entre l'intermedi de Cu(II) i el lligand protonat MeL⁷.

De les estructures del complex intermedi de Cu(II) i del lligand protonat, una sèrie d'observacions es poden extreure:

- La principal i més important, és l'activació de l'enllaç C(1)-C(16) produït per l'efecte de l'àtom metàl·lic de Cu. Així mentre dita distància és de 1.506(5) Å pel lligand protonat, aquesta distància incrementa fins 1.548(9) Å pel cas del complex de Cu(II). Per tant es produeix un increment de 4.8 pm de l'enllaç C-C.
- L'augment de la planaritat del complex, que s'observa principalment en el pla que conté els àtoms C1-N1-N2-N3, imposat pel centre metàl·lic aconseguint una geometria planoquadrada, respecte el lligand, en el qual els grups metilens adopten una mena de "panxa" (veure visió lateral de la **Figura IV- 21**).

Per altra banda, tant el lligand com el complex pateixen una mena de plegament entre l'anell aromàtic i la resta de la molècula arribant en els dos casos gairebé a assolir la perpendicularitat, demostrat amb el càlcul de l'angle de torsió que és de 62.48° pel complex i de 63.62° pel lligand. Finalment destacar l'angle que inclou els àtoms C4-C1-C16, el qual ens dona una visió de la linealitat entre l'anell aromàtic i l'enllaç C1-C16. Així, mentre el lligand presenta un angle de 176.25°, molt proper a la linealitat, en el cas del complex l'efecte del Cu provoca una major distorsió, desviant el metil del pla, donant un angle amb un valor de 160.78°.

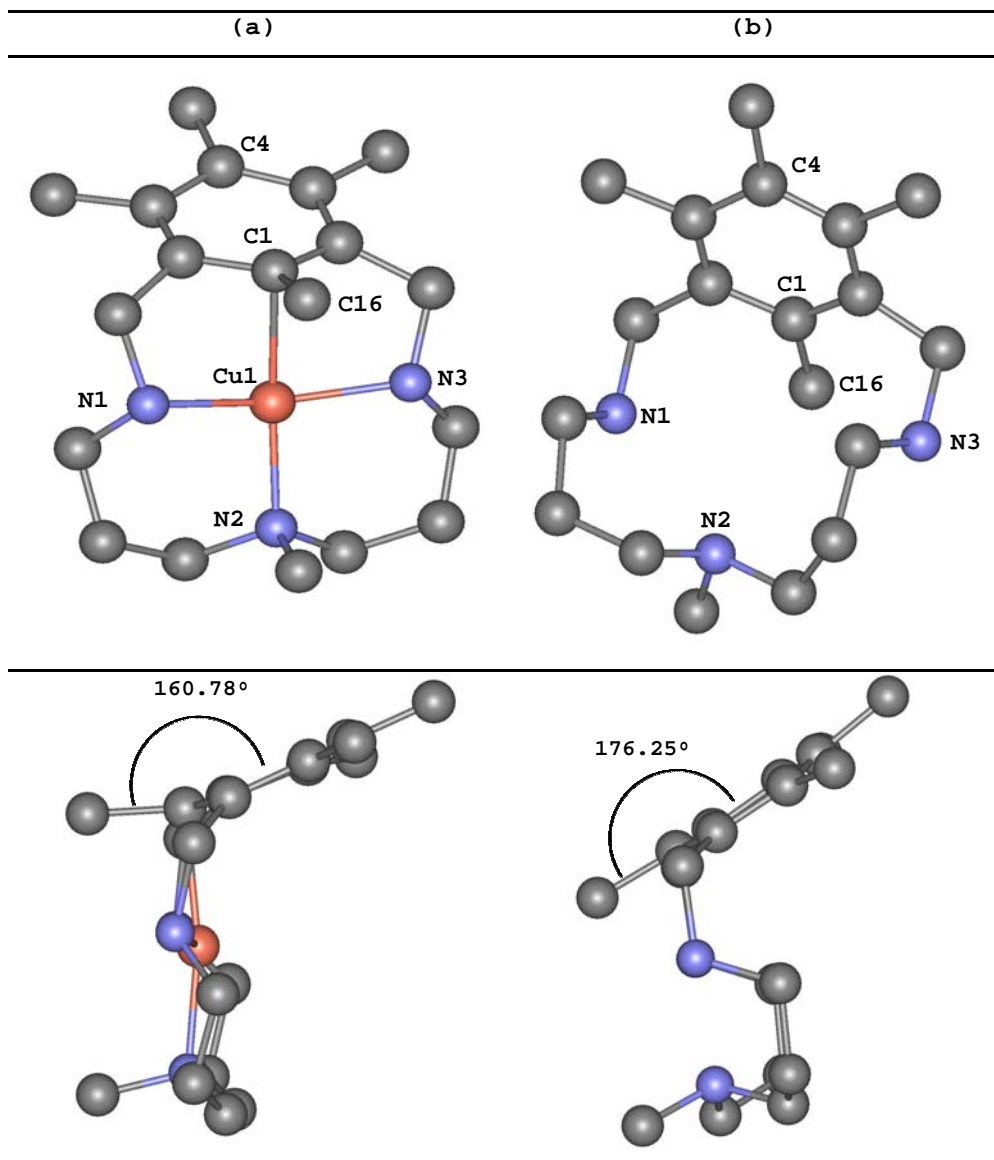


Figura IV- 21. (a) Visió frontal entre el complex intermedi de Cu(II) i el lligand protonat. (b) Visió lateral de les dues espècies, on pot observar-se l'efecte del metall, tant en la planarietat del sistema, com en l'activació de l'enllaç C(1)-C(16).

IV.5. Material Suplementari.

Figura IV- S 1. Diagrama Eyring ($\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs $1/T$) obtingut a partir de les mesures cinètiques de la reacció de formació del complex agòstic $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^2)]^{2+}$, a partir del lligand HL^2 i $(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2)$ ($[\text{HL}^2]_i = [\text{Cu}^{\text{II}}]_i = 5 \text{ mM}$, CH_3CN) en un rang de temperatures de 223 a 238 K.

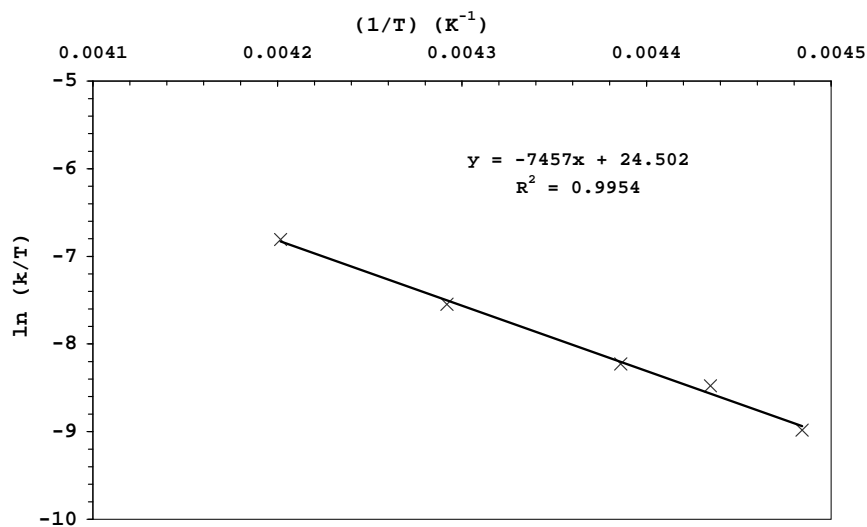


Figura IV- S 2. Diagrama Eyring ($\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs $1/T$) obtingut a partir de les mesures cinètiques utilitzant el lligand HL^5 en un rang de temperatures de 239 a 250 K.

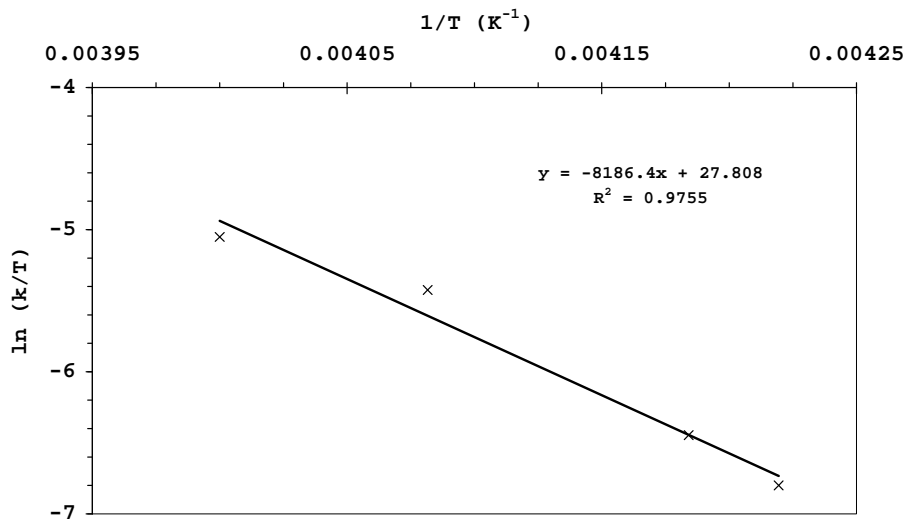


Figura IV- S 3. Diagrama Eyring comparatiu ($\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs $1/T$) entre els dos lligands HL^6 i DL^6 en un rang de temperatures de 225 a 237.3 K pel primer i de 225 a 242.9 K pel segon.

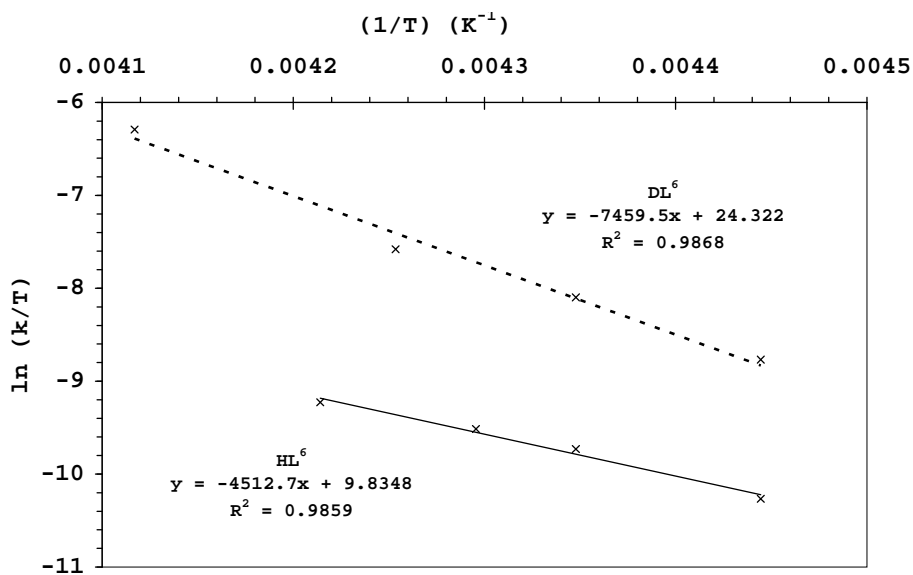


Figura IV- S 4. Espectre UV-vis de l'intermedi $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^2)]^{2+}$ en CH_3CN a una temperatura de -45°C .

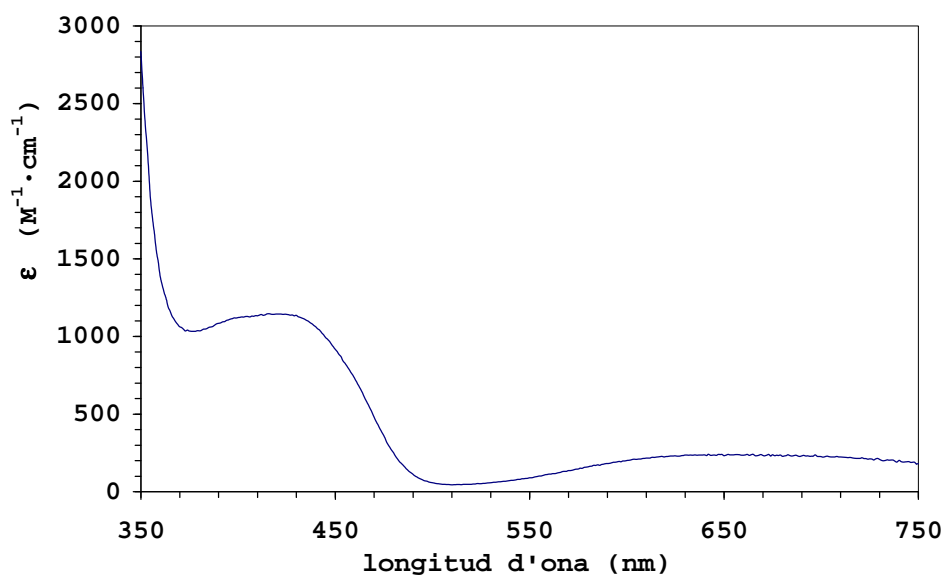
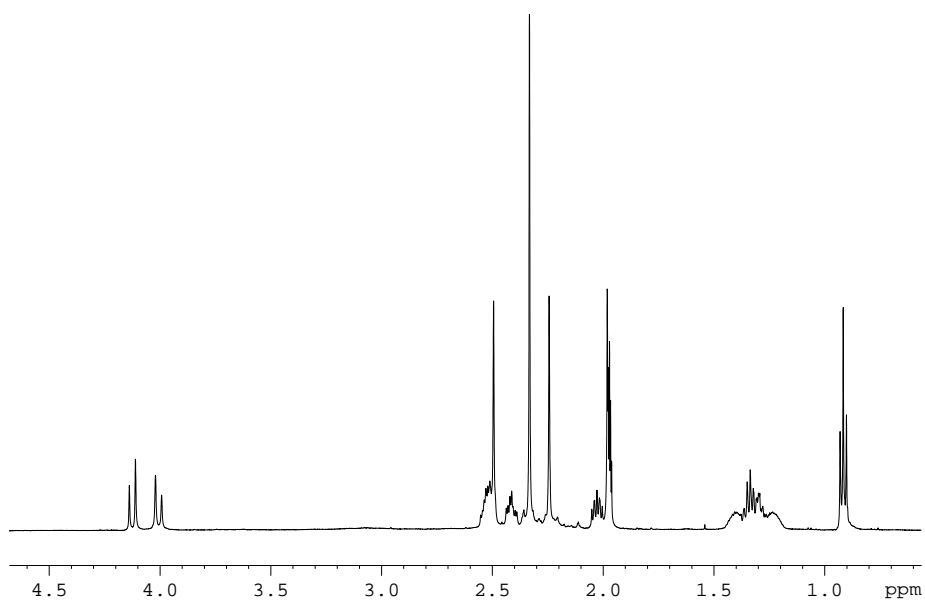
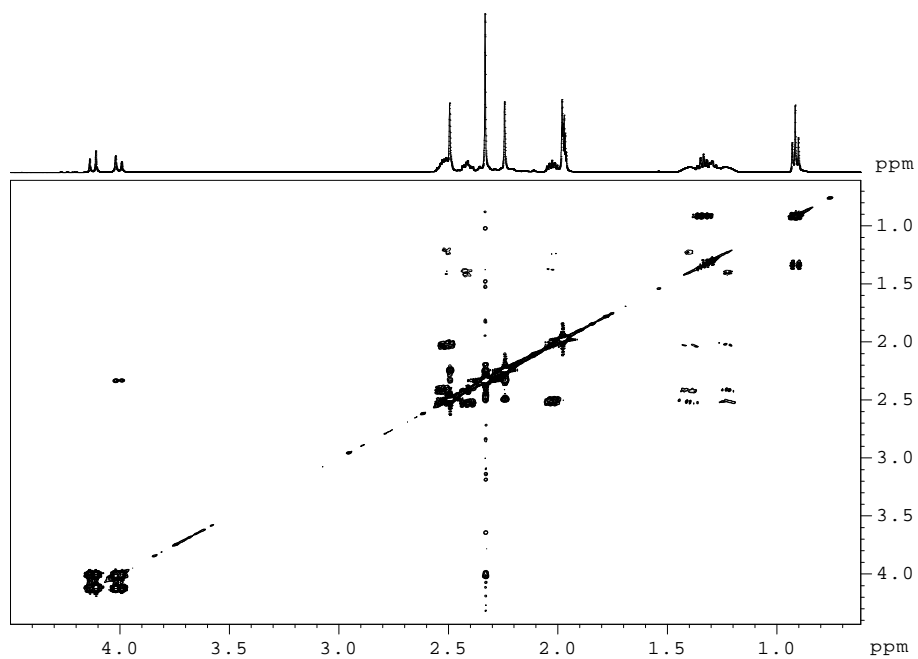


Figura IV- S 5. Espectres RMN (500 MHz, 298 K, CD₃CN) del lligand MeL⁷ : (a) ¹H RMN, (b) COSY, (c) NOESY, (d) HMBC i (e) ¹³C RMN.

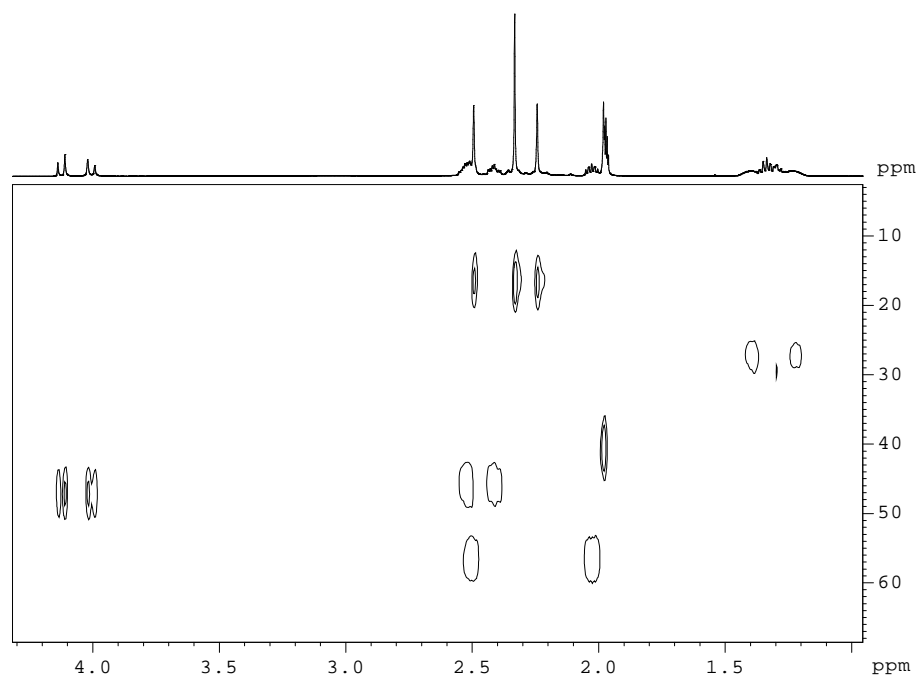
(a)



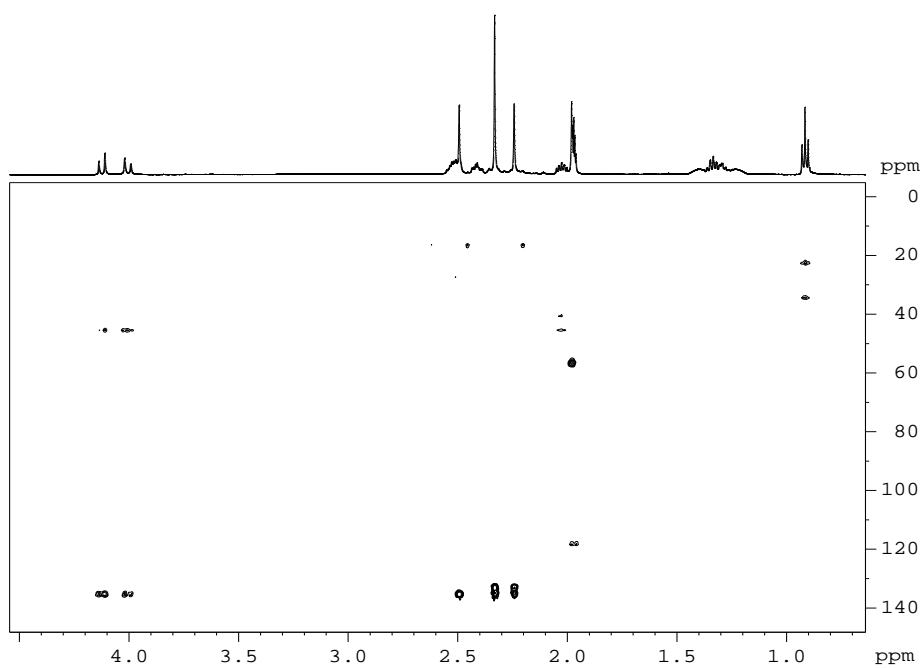
(b)



(c)



(d)



(e)

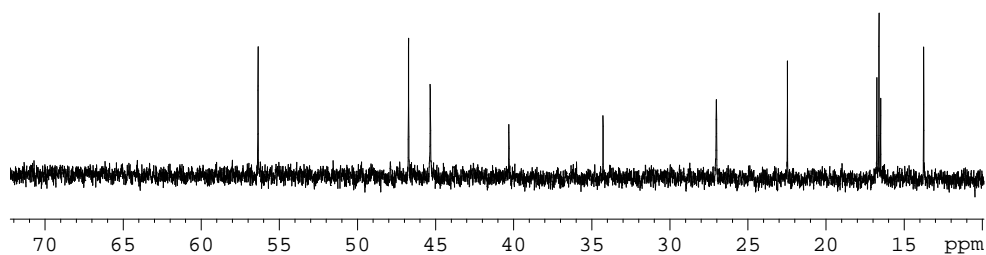
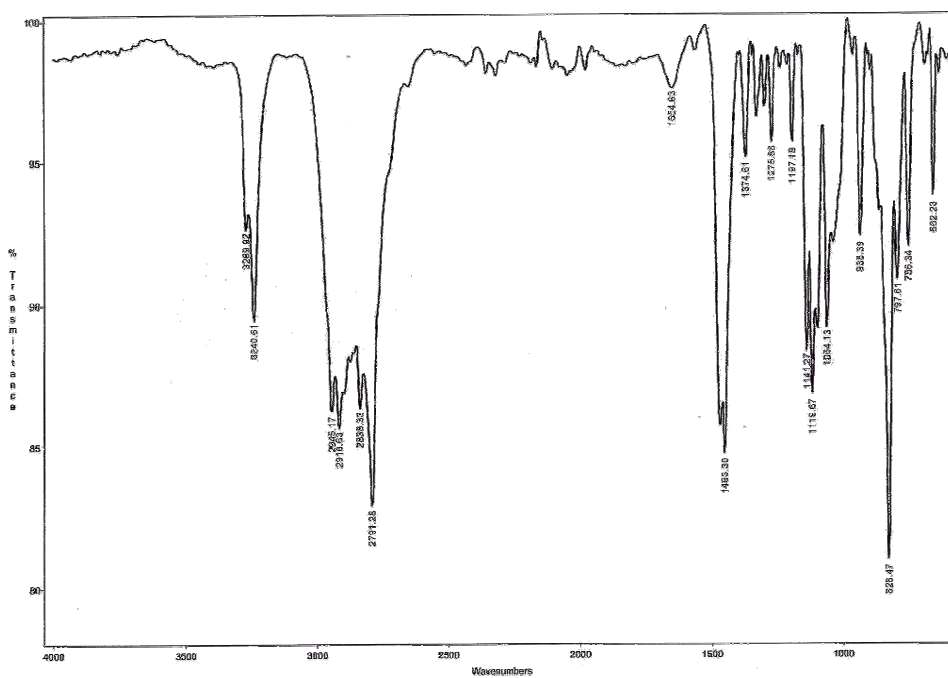


Figura IV- S 6. (a) Espectroscòpia IR i (b) espectroscòpia ESI-MS del lligand MeL⁷.

(a)



(b)

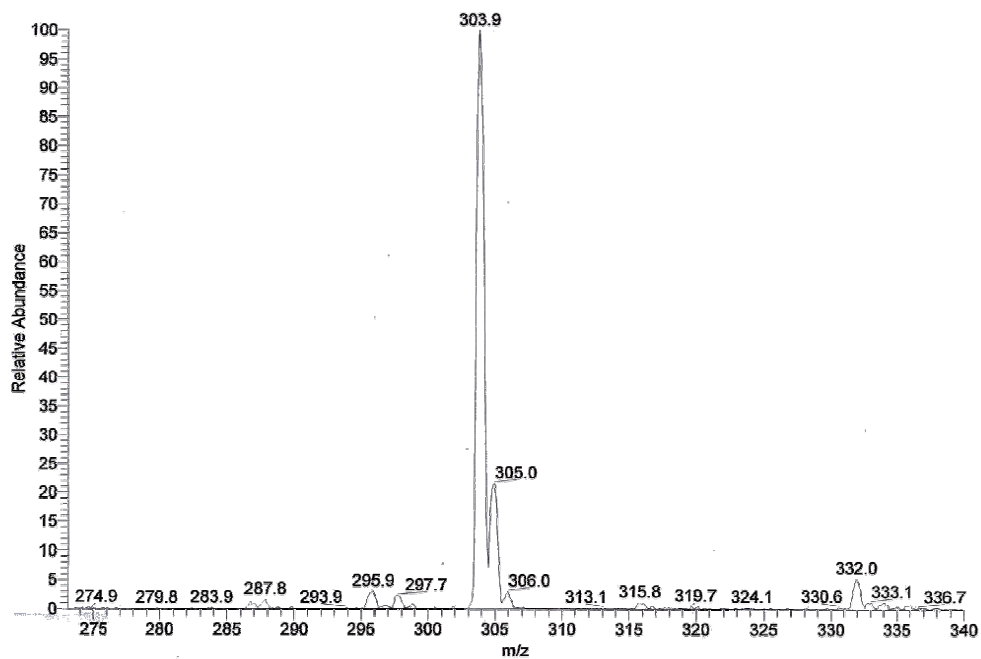
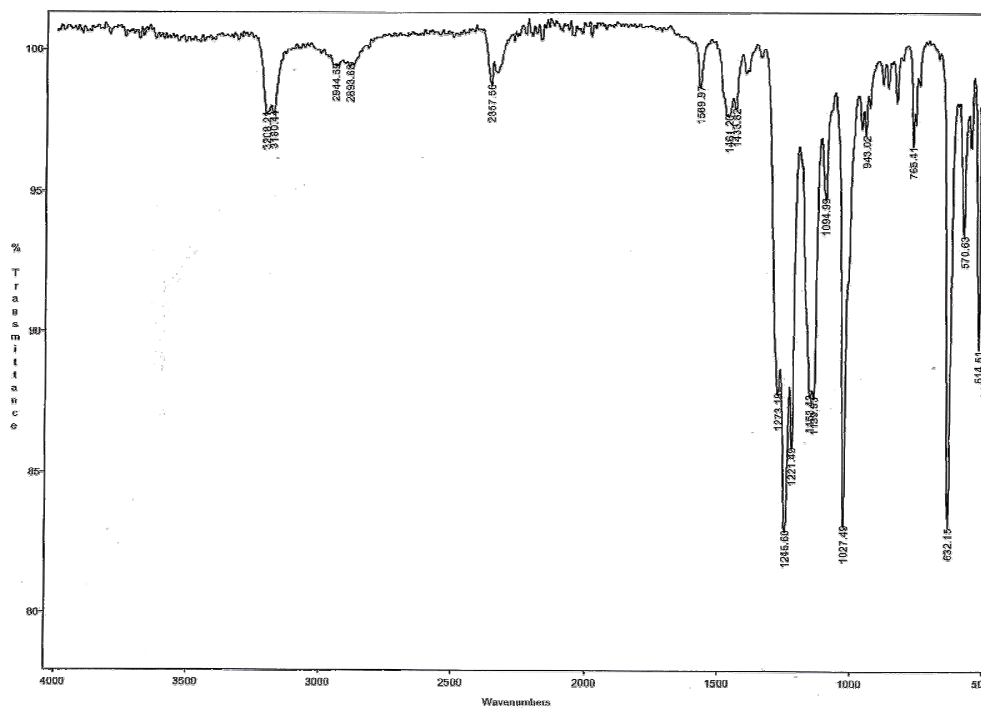


Figura IV- S 7. (a) Espectre IR i (b) espectre UV-visible del complex intermedi agòstic C-C.

(a)



(b)

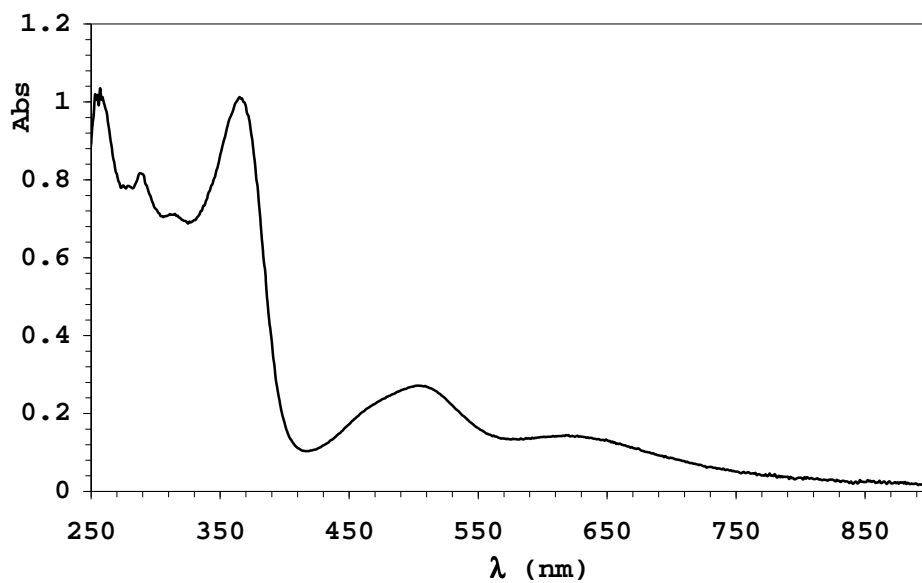
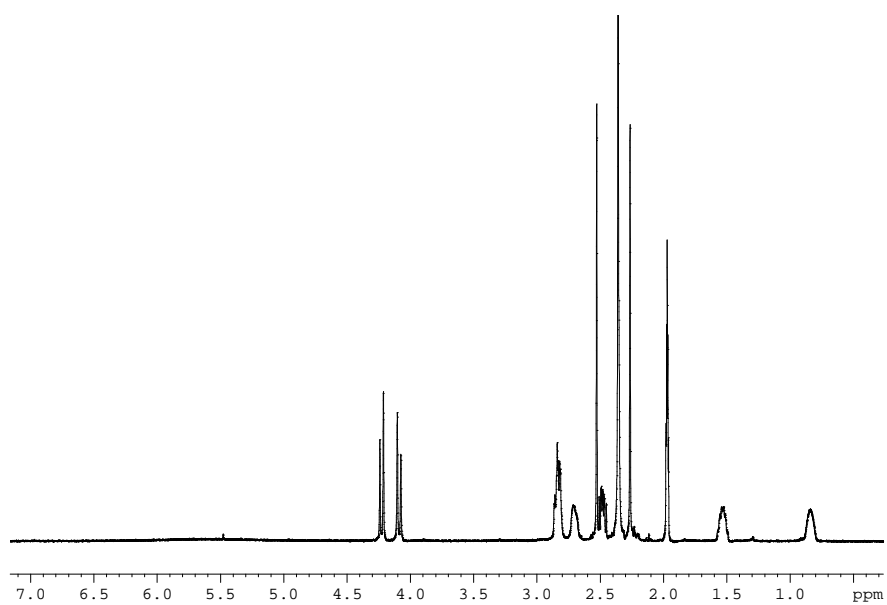
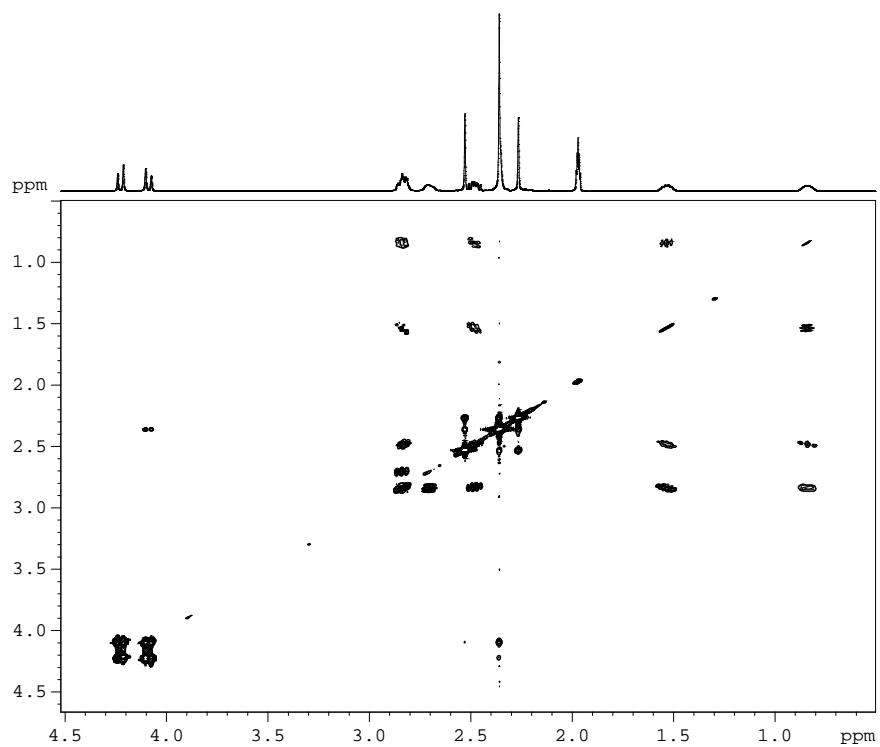


Figura IV- S 8. Espectres RMN (500 MHz, 298 K, CD_3CN) del lligand MeL^7 + 1 equivalent de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$: (a) ^1H NMR, (b) 2D COSY i (c) 2D HSQC.

(a)



(b)



(c)

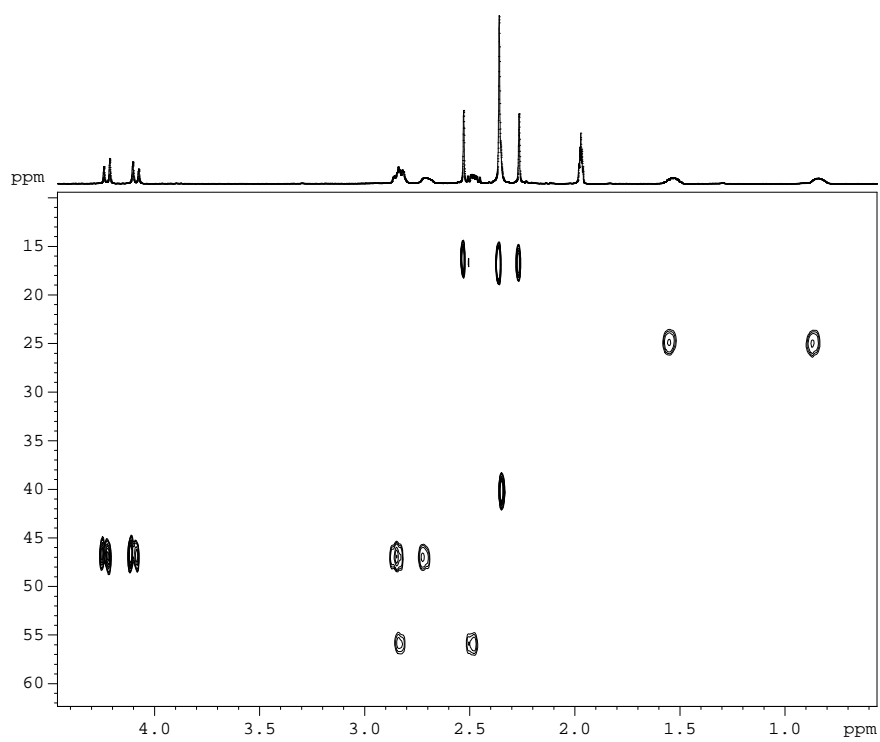
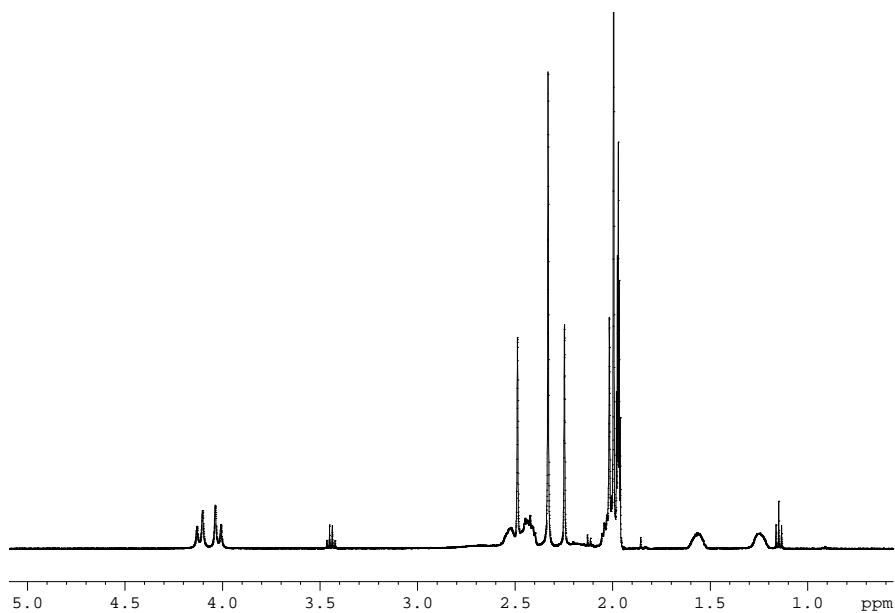


Figura IV- S 9. Espectres RMN (500 MHz, 298 K, CD₃CN) del complex de Cu(I) amb el lligand MeL⁷: (a) ¹H NMR i (b) 2D COSY.

(a)



(b)

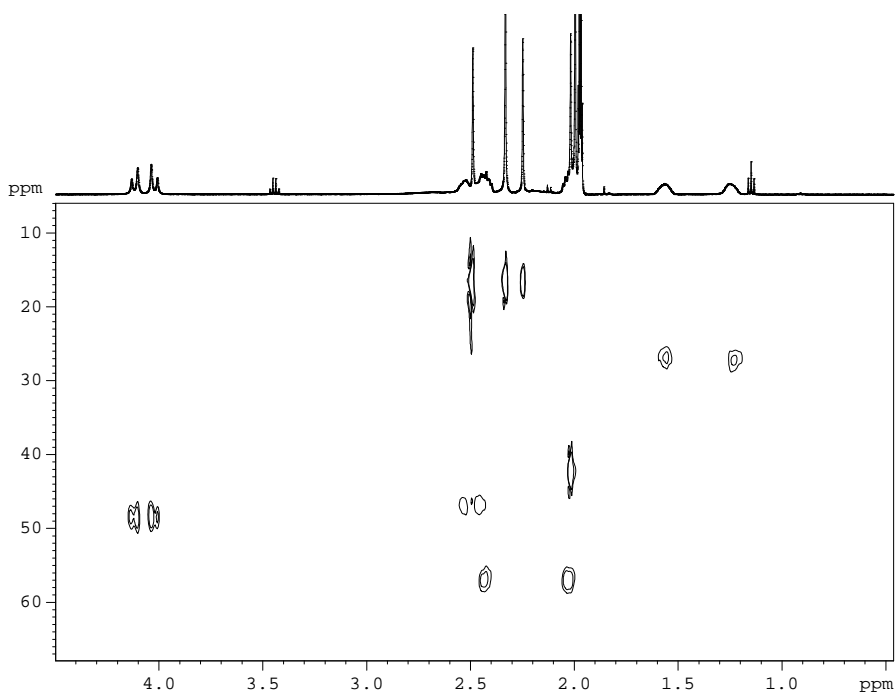
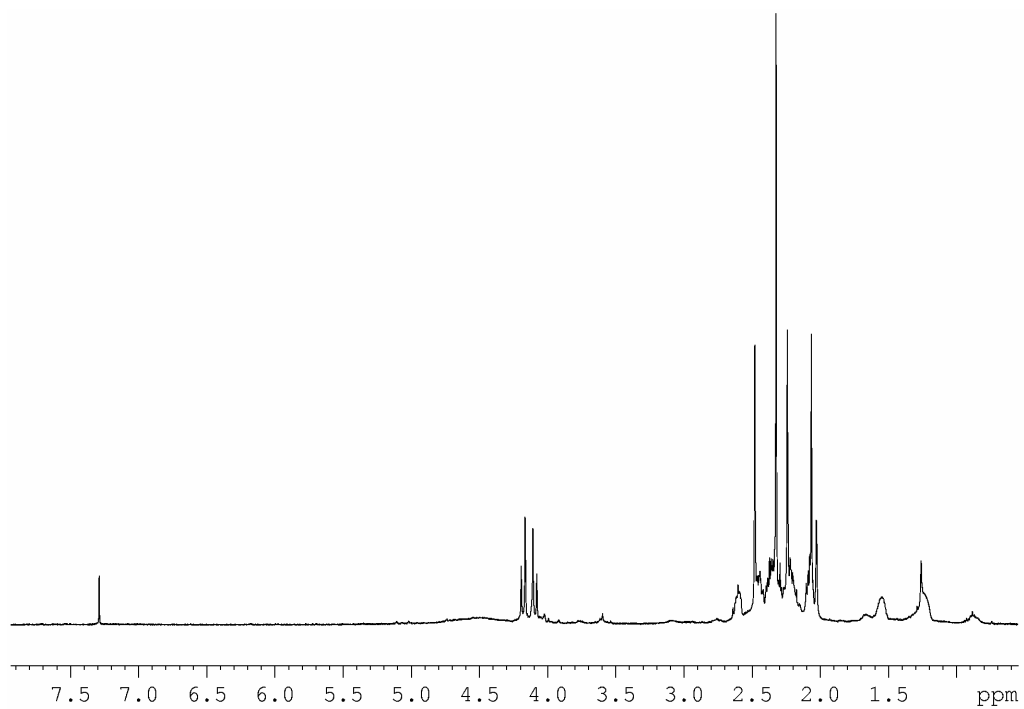
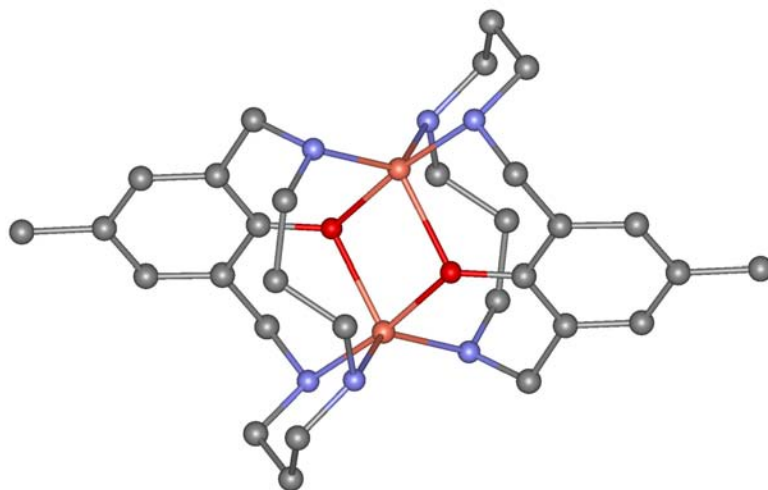


Figura IV- S 10. Espectres ^1H RMN (500 MHz, 298 K, CDCl_3) del lligand MeL^7 recuperat.



Capítol V



*Reactivitat dels complexos Aril-Cu(III)
i activació d'oxigen molecular per
complexos de Cu(I)*

CAPÍTOL V..... TAULA DE CONTINGUTS

V. Reactivitat dels complexos Aril-Cu(III) i activació d'oxigen molecular per complexos de Cu(I).....	217
V.1. Sumari.	217
V.2. Introducció.	217
V.3. Secció experimental.	219
V.3.1. Material i reactius.....	219
V.3.2. Instrumentació i mesures.....	220
V.3.3. Preparacions.....	220
V.3.3.1. Complexos.	220
V.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.....	223
V.4. Resultats i discussió.	225
V.4.1. Reactivitat d'un nou complex de Cu(III) en CH ₃ CN. .	225
V.4.1.1. Síntesi complexos bisfenoxo: [(Cu ^{III} ₂ (μ-OL ⁱ) ₂] ²⁺ ..	225
V.4.1.3. Caracterització complexos bisfenoxo.	227
V.4.1.3.1. Caracterització espectroscòpica: espectroscòpia UV-vis.....	227
V.4.1.3.2. Caracterització estructural.....	228
V.5. Material Suplementari.	233

V. Reactivitat dels complexos Aril-Cu(III) i activació d'oxigen molecular per complexos de Cu(I).

V.1. Sumari.

En aquest apartat es descriu la reactivitat dels nous complexos organometàl·lics de Cu(III), els quals sota medi pròtic i en condicions àcides o neutres són espècies totalment estables, però en condicions bàsiques o reductores aquestes espècies reaccionen donant lloc a la formació de noves espècies totalment simètriques de tipus bisfenoxo, on el Cu es troba en estat d'oxidació +2. Aquests complexos han estat caracteritzats mitjançant difracció de RX, cosa que ens ha permès observar l'entorn químic del Cu, la geometria del complex bisfenoxo i l'hidroxilació de l'anell aromàtic.

V.2. Introducció.

L'activació d'enllaços C-H mitjançant complexos de metalls de transició és de gran interès degut a la seva implicació en la reactivitat de metal·loenzimes i oxidacions industrials. Oxidacions catalitzades per metal·loenzimes de coure com la tirosinasa,¹ o la β -dopamina hidroxilasa,² les quals han estat àmpliament estudiades i de les quals s'han proposat molts models químics.³

En el cas particular de la tirosinasa, han estat caracteritzats intermedis ($\mu:\eta^2:\eta^2$ -peroxo)dicoure(II), els quals es considera

¹ D.E. Wilcox, A.G. Porras, Y.T. Hwang, K. Lerch, M.E. Winkler, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4015.

² J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2561.

³ a) R.W. Cruse, S. Kaderli, K.D. Karlin, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6882. b) K.D. Karlin, M.S. Nasir, B.I. Cohen, R.W. Cruse, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1324. c) L. Casella, E. Monzani, M. Gullotti, D. Caravagnoni, G. Cerina, L. Santagostini, R. Ugo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7516. d) R. Menif, A.E. Martell, P.J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1991**, *29*, 4723; e) S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.M. Neuhold, T. Palanché, J.A. Halfen, V.G. Young, Jr., T.A. Kaden, L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6343-6356.

que són les espècies actives en les reaccions d'hidroxilació aromàtica. Els estudis amb models químics senzills (o sintètics) han permès reproduir la reactivitat de la tirosinasa.

En alguns d'aquests complexos s'ha observat la hidroxilació intramolecular del lligand, i s'ha proposat que aquesta transcorre a través de l'atac d'un grup peròxid sobre el sistema π de l'anell aromàtic.⁴ Tot i això, encara es plantegen moltes qüestions sobre quin és el mecanisme d'aquestes reaccions d'hidroxilació,⁵ i més concretament, quan es produeix el trencament de l'enllaç O-O.

Des del descobriment de l'equilibri mostrat a la **Figura V- 1**, entre els intermedis ($\mu:\eta^2:\eta^2$ -peroxo)dicoure(II) i els (bis(μ -oxo))dicoure(III),⁶ aquests últims s'han postulat també com a espècies actives capaces d'hidroxilar intramolecularment grups fenil en els lligands (veure **Figura V- 2**).

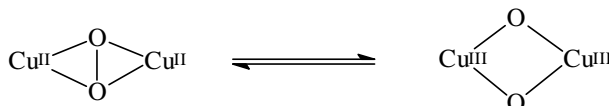


Figura V- 1. Equilibri entre les espècies ($\mu:\eta^2:\eta^2$ -peroxo)dicoure(II) i els (bis(μ -oxo))dicoure(III).

Per altra banda, pel que fa a l'hidroxilació d'espècies alifàtiques, aquestes només han estat observades a partir de la mediació d'intermedis de tipus bis(μ -oxo). Alguns autors proposen que en les reaccions d'hidroxilació aromàtica intervingudes per compostos tipus peroxo, tenen lloc a partir de la ruptura prèvia de l'enllaç O-O per formar espècies tipus bis(μ -oxo) que són les responsables de l'hidroxilació a través de l'atac electrofílic sobre l'anell aromàtic. Però, no es pot descartar l'existència d'un ràpid equilibri entre les dues

⁴ E. Pidcock, H.V. Obias, C.X. Zhang, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7841-7847

⁵ V. Mahadevan, R.J.M.K. Gebbink, T.D.P. Snack, *Curr. Opin. Chem. Bio.* **2000**, *228-234*

⁶ J.A. Halfen, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S. Kaderli, V.G. Young, Jr., L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397-1400.

espècies, cosa que no permet determinar de forma inequívoca quina és l'espècie activa.⁵

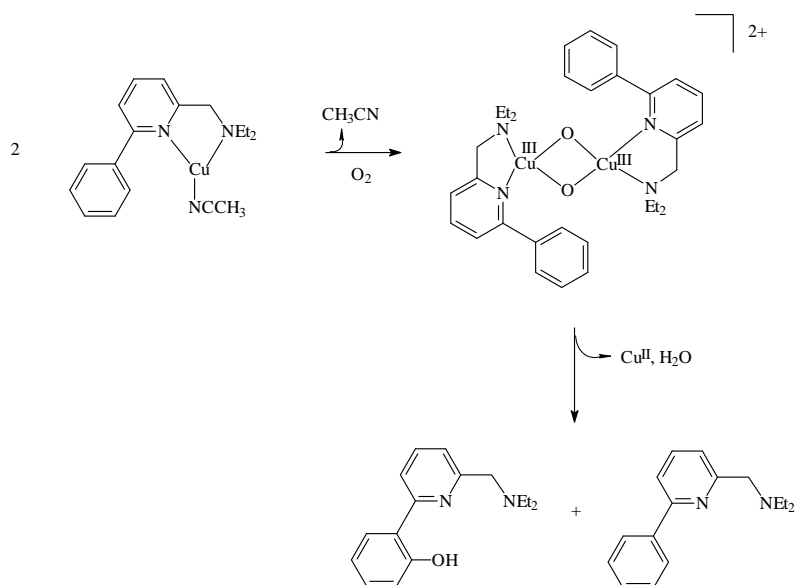


Figura V- 2. Sistema descrit per Tolman, on es produeix una hidroxilació aromàtica intramolecular a través d'un intermedi bis (μ -oxo).⁷

V.3. Secció experimental.

V.3.1. Material i reactius.

Per la síntesi dels complexos s'han utilitzat dissolvents comercials amb tractament previ d'anhidrització, bàsicament l'acetonitril (SDS) i èter dietílic (SDS).⁸ La resta de productes orgànics i inorgànics per dur a terme la síntesi dels lligands macrocíclics i dels complexos organometàl·lics de Cu(III) han estat utilitzats sense un tractament previ i subministrats per Aldrich. Tots aquests compostos han estat detallats en la secció experimental de capítols anteriors. Referent als gasos, comentar que en les reaccions d'atmosfera inert s'ha utilitzat Ar UN45 (Air Liquide).

⁷ P.L. Holland, K.R. Rodgers, W.B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1139-1142.

⁸ W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Elsevier Science: Oxford, **2002**.

V.3.2. Instrumentació i mesures.

Espectres Infra-Roig: s'han realitzat amb un espectrofotòmetre FT-IR Mattson-Galaxy Satellite amb pastilles de KBr o utilitzant un sistema MKII Golden Gate single reflection ATR. *Espectres UV-Vis:* per la seva obtenció s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. *Anàlisis Elementals de C,H,N,S:* s'han realitzat amb l'analitzador elemental Carlo Erba Instruments, Model CHNS 1108, del Servei Científic-tècnic de la UdG. La *difracció de Raigs-X* dels complexos han estat realitzats al servei de Cristal·lografia de la Bayer a Leverkusen i duts a terme pel Dr. Jordi Benet-Buchholz mitjançant un difractòmetre equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD.1000, un ànode MACScience Co. i un monocromador de grafit SIEMENS LT2. *Espectres de Masses:* s'han realitzat en el Servei d'espectrometria de Masses de la Universitat de Girona. L'aparell utilitzat és un espectròmetre de masses de baixa resolució amb analitzador quadrupolar Navigator amb sistema Aqua i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electrosprai (ESI) mitjançant un aparell (ThermoQuest) amb modes d'ionització positiu i negatiu. L'interval de masses de l'analitzador és de m/z 2-1600. El flux de la fase mòbil ve proporcionat per una bomba binària P2000 de Thermo Separation Products. El flux ha estat de 0.3 mL/min usant com a fase mòbil diferents proporcions aigua/Metanol. Les mostres han estat introduïdes per infusió directa a través del sistema Aqua de l'espectròmetre (Universitat de Girona).

V.3.3. Preparacions.**V.3.3.1. Complexos.**

La síntesi i estructura dels lligands utilitzats en aquest treball han estat descrits en el capítol II.

Els complexos bisfenoxo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^2)_2](\text{OTf})_2$, **23(OTf)₂** i $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^5)_2](\text{OTf})_2$, **26(OTf)₂** han estat reportats amb anterioritat,⁹ però seran utilitzats dins aquest capítol a

nivell comparatiu amb la resta de complexos, mentre que la part descriptiva i d'interpretació d'espectres d'aquests complexos no serà detallada dins aquest capítol. Així doncs, els complexos **23-27** segueixen el mateix procés sintètic que per **24**, però a partir del respectiu complex de Cu(III) o de Cu(I), amb rendiments i caracteritzacions analítiques i espectroscòpiques similars. La síntesi dels complexos bisfenoxo té lloc a través de dos mètodes diferents, excepte pel complex **25**.

Complex bisfenoxo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^3)_2](\text{OTf})_2$, **24(OTf)₂**: *Mètode A*: la síntesi pot ésser duta a terme a partir del corresponent complex de Cu^{III}, **3(OTf)₂**: Es dissolen 79.2 mg (0.130 mmols) del complex **3(OTf)₂** en 1 mL de CH₃CN anhidre. Per altra banda, s'addiciona 130.25 µL (0.130 mmols) d'una dissolució 1 M de NaOH. Posteriorment, es produeix un canvi de color que acaba evolucionant cap a un color groc-verdós, del bisfenoxo. La dissolució es filtra i es deixa uns dies en un recipient en atmosfera saturada d'èter fins a la precipitació d'uns cristalls groc-verdosos amb un rendiment del 52% (64.342 mg, 0.0677 mmols).

Mètode B: el complex **24(OTf)₂** també pot ésser obtingut a partir de l'oxigenació del corresponent complex de Cu(I). Es pesen 10.6 mg (0.041 mmols) del lligand HL³ i 15.1 mg (0.041 mmols) de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ en un mateix vial. Es dissol la mescla de reactius en 2 mL de CH₃CN anhidre i desoxigenat i es manté la mescla incolora en agitació durant 5 minuts. Posteriorment, es fa passar un flux d'O₂ durant aproximadament 10 minuts, transformant-se la dissolució en un color lilós. Aquesta dissolució es deixa en agitació tota una nit, evolucionant cap a una solució de color groc-marronós. Aquesta es filtra i es deixa uns dies en un recipient en atmosfera saturada d'èter fins a la cristallització d'uns cristalls groc-verdosos amb un rendiment del 20% (20.747 mg, 0.026 mmols). IR (KBr, cm⁻¹): 3224 (m), 2938 (m), 2869 (m), 1613 (m), 1476 (m), 1221 (s), 1153 (s), 1026 (s), 632 (m); UV-vis (CH₃CN): λ_{màx} = 487 nm (ε = 763.8 M⁻¹·cm⁻¹) i 770 nm (ε = 490.2 M⁻¹·cm⁻¹); ESI-MS (CH₃CN): 325 [Cu^{II}(OL³)]⁺ ó [Cu^{II}₂(OL³)₂]²⁺; anàlisi elemental calculat (%) per C₃₂H₄₈N₆Cu₂F₆S₂O₈

(Mm = 950.1 g/mol): N 8.85, C 40.46, H 5.09, S 6.75; experimental N 8.80, C 40.62, H 4.99, S 6.61.

Complex bisfenoxo [Cu^{II}₂(OL⁴)₂](OTf)₂, 25(OTf)₂. En aquest cas la formació del complex bisfenoxo té lloc a partir de la síntesi directe entre el lligand HL⁴ i la sal de Cu(II), degut a què encara que inicialment es formi el complex de Cu(III), aquest degut a la seva inestabilitat evoluciona cap a la formació del complex **25(OTf)₂**, el qual precipita parcialment en el sí d'acetonitril, degut a la seva relativa insolubilitat. Es pesen 10.6 mg (0.041 mmols) del lligand HL⁴ i 15.1 mg (0.041 mmols) de Cu^{II}(OTf)₂ en un mateix vial. Es dissol la mescla de reactius en 2 mL de CH₃CN anhidre i desoxigenat, formant-se ràpidament el corresponent complex **4(OTf)₂** però que després evoluciona cap a una solució verdosa, de la qual lentament va precipitant el corresponent complex bisfenoxo **25(OTf)₂** degut a la seva relativa insolubilitat en acetonitril. La seva lenta precipitació en alguns casos, ens ha permès obtenir material cristal·lí amb un rendiment del 70% (26.975 mg, 0.0266 mmols) i apta per a la seva difracció. IR (KBr, cm⁻¹): 3212 (m), 2936 (m), 2893 (m), 1592 (m), 1462 (m), 1287 (s), 1155 (s), 1024 (s), 631 (m); ESI-MS (CH₃CN): 356 [Cu^{II}(OL⁴)]⁺ i 397 [Cu^{II}(OL⁴)]⁺.CH₃CN anàlisi elemental calculat (%) per C₃₀H₄₂N₈Cu₂F₆S₂O₁₂ (Mm = 1012.1 g/mol): N 11.07, C 35.61, H 4.18, S 6.34; experimental N 11.20, C 35.82, H 4.23, S 6.52.

Complex bisfenoxo [Cu^{II}₂(OL⁶)₂](OTf)₂, 27(OTf)₂. La síntesi pot ésser duta a terme a partir del corresponent complex **6(OTf)₂**. Es dissolen 51.2 mg (0.0823 mmols) del complex **6(OTf)₂** en 1 mL de CH₃CN anhidre. Per altra banda, s'addiciona 82.3 µL (0.0823 mmols) d'una dissolució 1 M de NaOH. Posteriorment, es produeix un canvi de color que acaba evolucionant cap a un color groc-verdós. La dissolució es filtra i es deixa uns dies en un recipient en atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició d'uns cristalls groc-verdosos amb un rendiment del 40% (32.199 mg, 0.0329 mmols). IR (KBr, cm⁻¹): 3246 (m), 2967 (m), 2854 (m), 1627 (m), 1475 (m), 1269 (s), 1175 (s), 1034 (s), 648 (m); UV-vis

(CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ($\epsilon = 774.8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i 770 nm ($\epsilon = 413.5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); ESI-MS (CH₃CN): 827 $[[(\text{OL}^6)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2](\text{OTf})]^+$ i 339 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^6)]^+$; anàlisi elemental calculat (%) per C₃₄H₅₂N₆Cu₂F₆S₂O₈ (Mm = 978.2 g/mol): N 8.59, C 41.75, H 5.36, S 6.56; experimental N 8.70, C 42.01, H 5.48, S 6.72.

Complex [Cu^{II}(OL³)₂](OTf)₂, 28(OTf)₂: La síntesi d'aquest complex va ésser duta a terme mitjançant la ruta sintètica de la síntesi del complex bisfenoxo **24(OTf)₂**, partint del corresponent complex de Cu(III) i finalment obtenint-lo com a subproducte amb rendiments força baixos. Es dissolen 79.2 mg (0.130 mmols) del complex **3(OTf)₂** en 1 mL de CH₃CN anhidre. Per altra banda, s'addiciona 130.25 μL (0.130 mmols) d'una dissolució 1 M de NaOH. Posteriorment, es produeix un canvi de color que acaba evolucionant cap a un color groc-verdós, del bisfenoxo. La dissolució es filtra i es deixa uns dies en un recipient en atmosfera saturada d'èter fins a la precipitació d'uns cristalls groc-verdosos corresponents al complex **24(OTf)₂**, però amb menor proporció es dona lloc a la formació d'uns cristallets blau pàl·lid corresponents al complex mononuclear **28(OTf)₂**.

V.3.4. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.

Cristalls adequats per la difracció de raigs X de monocristalls de les substàncies **24(OTf)₂**, **25(OTf)₂**, **27(OTf)₂** i **28(OTf)₂** han estat obtinguts per difusió lenta de èter dietílic en acetonitril. Els cristalls mesurats han estat preparats sota condicions inerts en polièter perfluorat com a oli de protecció per a la manipulació.

Els mesuraments fets amb radiació de molibdè (Mo $\kappa\alpha$, 0.71073 Å) han estat realitzats en un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD-1000, un ànode de rotació MACScience Co. de radiació de molibdè, un monocromador de grafit i un sistema de refrigeració de cristalls Siemens LT2 (-120 °C). Les dades han estat obtingudes entre els angles de theta que van de 1.5 a 32° i s'han recol·lectat de l'esfera completa

utilitzant escanejaments de ω i de ϕ . Programes emprats: Col·lecció de dades amb Smart 5.060 (Bruker-AXS 1999), reducció de dades amb Saint Plus versió 1.6 (Bruker-AXS 1999), correcció d'absorció amb SADABS V. 2.03 (2002) i resolució i refinament d'estructures amb SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).

La taula següent recull les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament dels diferents complexos dinuclears de Cu, mentre que el complex mononuclear es troba recollit posteriorment.

Taula V- 1. Dades cristal·logràfiques i paràmetres de refinament dels diferents complexos bisfenoxo.

	24(OTf)₂	25(OTf)₂	27(OTf)₂
Formula empírica	C ₃₂ H ₄₈ Cu ₂ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂	C ₃₂ H ₄₈ Cu ₂ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂	C ₃₄ H ₅₂ Cu ₂ F ₆ N ₆ O ₈ S ₂
Pes molecular	949.96	1011.92	978.02
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic P-1	Triclínic P-1	Triclínic P-1
a, Å	9.8345(2)	9.8127(11)	9.281(6)
b, Å	10.0127(2)	9.8979(12)	9.837(7)
c, Å	10.0979(2)	10.3652(11)	12.218(8)
α, deg	80.5650(10)	79.062(4)	110.813(3)
β, deg	88.9140(10)	77.833(5)	109.461(3)
γ, deg	79.7180(10)	88.997(4)	94.350(3)
v, Å³	965.08(3)	965.96(19)	959.01(11)
Z	1	1	1
Temperatura, K	153 (2)	153 (2)	153 (2)
Longitud d'ona (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Densitat calculada (Mg/m³)	1.635	1.740	1.693
Reflexions mesurades	14885	19449	14939
Reflexions úniques	5916	19449	5935
Goodness-of-fit on F²	1.063	0.859	0.923
R1	0.0370	0.0761	0.0475
WR²	0.1018	0.1784	0.1055

$$R1 = \frac{\sum [F_0 - F_c]}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_0^2 - F_c^2))^2}{\sum (wF_0^4)} \right]^{1/2}$$

Compost mononuclear **28(OTf)₂**: C₃₂H₅₀CuF₆N₆O₈S₂, M_r = 888.44; triclínic; grup espacial *P*-1, *a* = 11.2172(3) Å, *b* = 13.0129(3) Å, *c* = 13.1985(4) Å, α = 89.0650(10)°, β = 82.7470(10)°, γ = 84.0320(10)°, V = 1900.78(9) Å³, Z = 2, ρ_{cal} = 1.552 Mg/m³, μ = 0.771 mm⁻¹, 25039 reflexes recol·lectats dels quals 11653 són únics (R_{int} = 0.0550), 572 paràmetres refinats, R₁ [I>2σ(I)] = 0.0472, wR₂ [I>2σ(I)] = 0.1219, Goodness of fit on F² = 0.958, residus màxims de densitat d'electrons 2.220 (-0.862) e.Å⁻³.

V.4. Resultats i discussió.

V.4.1. Reactivitat d'un nou complex de Cu(III) en CH₃CN.

V.4.1.1. Síntesi complexos bisfenoxo: [(Cu^{III}₂(μ-OLⁱ))₂]²⁺.

Els lligands utilitzats en aquest treball han estat prèviament descrits en el capítol II, i la seva estructura i nomenclatura es mostra en la següent figura:

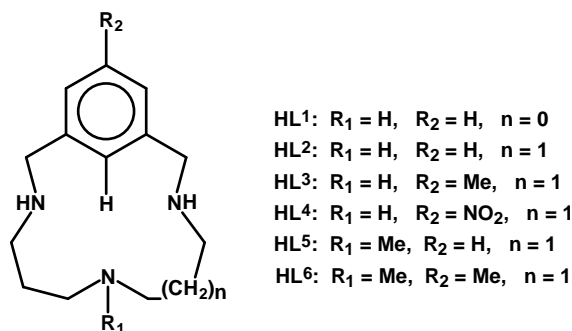


Figura V- 3. Lligands triazamacrocíclics HLⁱ (i = 1-6).

El tractament dels complexos organometàl·lics de Cu(III) ([Cu^{III}(L²)]²⁺ (2), [Cu^{III}(L³)]²⁺ (3), [Cu^{III}(L⁵)]²⁺ (5), i [Cu^{III}(L⁶)]²⁺ (6)) dissolts en acetonitril, reaccionen amb una dissolució aquosa que conté 1 equivalent de NaOH, a temperatura ambient i en atmosfera oberta, per donar lloc a la immediata formació d'un intermedi lila, que posteriorment evoluciona cap a la formació d'una dissolució groguenca, corresponent a la formació dels

respectius complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^2)_2](\text{OTf})_2$, **23(OTf)₂**,⁹ $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^3)_2](\text{OTf})_2$, **24(OTf)₂**, $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^5)_2](\text{OTf})_2$, **26(OTf)₂**,⁹ i $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^6)_2](\text{OTf})_2$, **27(OTf)₂**. De la mateixa manera, el tractament dels complexos organometàl·lics de Cu(III) amb una espècie reductora, com és el NaBH_4 , a temperatura ambient i en atmosfera oberta també dóna lloc a la formació dels respectius complexos bisfenoxo.

Contràriament, per dur a terme la síntesi del complex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^4)_2](\text{OTf})_2$, **25(OTf)₂**, únicament cal fer reaccionar el lligand HL^4 amb la sal de Cu(II) donant lloc a la formació del corresponent complex **4(OTf)₂**, el qual degut a la seva inestabilitat per l'efecte electroattractiu del grup nitro, provoca que lentament es produeixi la formació de **25(OTf)₂**. Aquest complex precipita lentament i de forma parcial en el sí d'acetnitril degut a la seva relativa insolubilitat.

Per altra banda, la reacció dels lligands HL^2 , HL^3 , HL^4 , HL^5 i HL^6 amb un complex de Cu(I), $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$, sintetitzat segons procediments ja descrits a la bibliografia,¹⁰ dóna lloc a la formació dels corresponents complexos de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^i)]^+$, descrits al capítol III, que per posterior tractament amb oxigen molecular donen lloc a la formació d'un intermedi lila que acaba evolucionant cap a l'espècie bisfenoxo.⁹

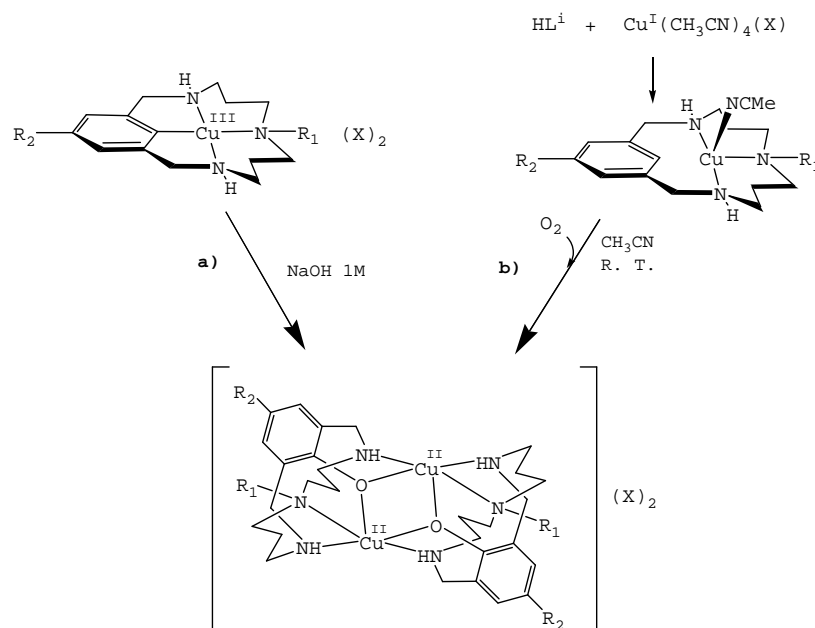
Per tant, en aquest capítol farem èmfasi en l'estudi sintètic i de caracterització dels productes d'hidroxilació aromàtica dels complexos **2(ClO₄)₂**, **3(OTf)₂**, **4(OTf)₂**, **5(ClO₄)₂** i **6(OTf)₂**.

En l'**Esquema V- 1** es pot observar les diferents rutes sintètiques per l'obtenció del producte d'hidroxilació, obtinguts a partir del complex organometàl·lic de Cu(III) en medi bàsic, on el rendiment aproximat és del 50%, i a partir de l'activació d'oxigen molecular pels corresponents complexos de Cu(I), on el rendiment és lleugerament inferior (20%).

⁹ Tesi Xavi Ribas, 2001.

¹⁰ (a) J. Rijn, J. Reedijk, M. Dartmann, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2579-2591 (b) G.J. Kubas, *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 90-92; **1990**, 28, 68-70

Esquema V- 1. Les dues rutes sintètiques d'obtenció dels complexos bisfenoxo, a) a partir dels corresponents complexos de Cu(III) en medi bàsic i b) a partir de la reactivitat amb oxigen molecular dels complexos de Cu(I). (R_1 i R_2 poden ésser H o Me i els contraions poden ésser $CF_3SO_3^-$, PF_6^- o ClO_4^-).



V.4.1.3. Caracterització complexos bisfenoxo.

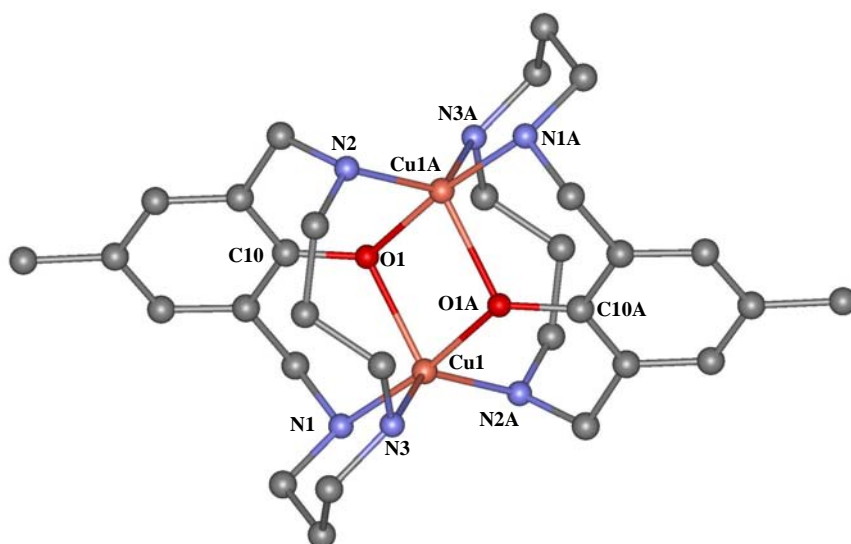
V.4.1.3.1. Caracterització espectroscòpica: espectroscòpia UV-vis.

El tractament dels complexos organometàl·lics de fórmula general $[Cu^{III}(L^i)](X)_2$ amb una base i en atmosfera oberta, dóna lloc a la ràpida formació d'un intermedi lila, caracteritzat per UV-vis,⁹ que evoluciona cap a una dissolució groc-verdosa, que correspondria als diferents complexos de tipus bisfenoxo. En els cas particular del complex bisfenoxo **27(OTf)₂**, el seu espectre UV-vis presenta dues bandes a 430 nm ($\epsilon = 276 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) i a 770 nm ($\epsilon = 116 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) corresponents a transicions LMCT del complex bisfenoxo i a les transicions d-d del Cu(II), respectivament (veure **Figura V- S 3**). Les dades corresponents a les bandes detectades per espectroscòpia UV-vis de la resta de complexos bisfenoxo es troben detallades en la part experimental.

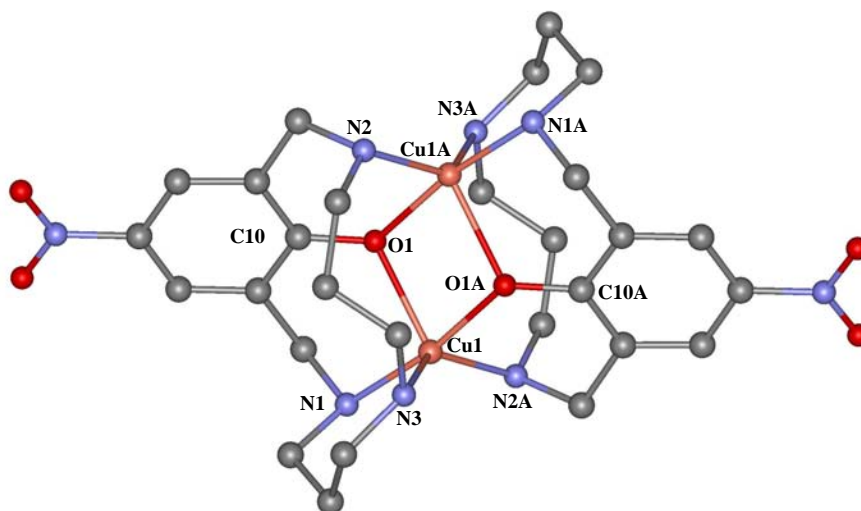
V.4.1.3.2. Caracterització estructural.

El complexos bisfenoxo han estat caracteritzats per difracció de raigs X, ja que per difusió en èter, s'han pogut obtenir, en tots els casos, uns cristalls verds aptes per a la seva resolució.

a)



b)



c)

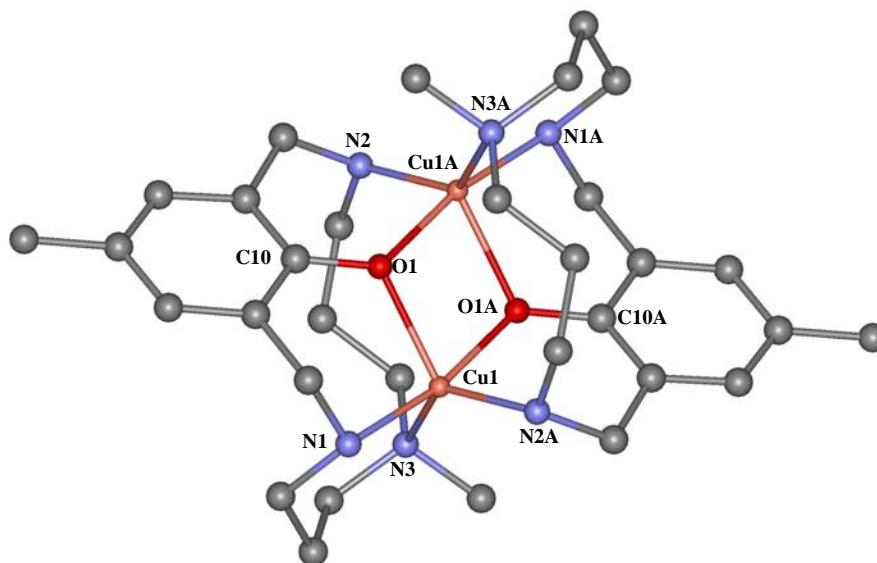


Figura V- 4. Estructura del complex a) **24(OTf)₂**, b) **25(OTf)₂** i c) **27(OTf)₂**. Els àtoms d'hidrogen han estat omesos per veure les estructures amb una major claredat.

Aquest conjunt de complexos de fórmula general $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OL}^i)_2]^{2+}$ presenten un centre de simetria que transforma una part del complex macrocíclic amb l'altre. Cada àtom de coure presenta una estructura de bipiràmide trigonal distorsionada (veure valors de τ en la **Taula V- 2**), però el centre actiu que engloba els dos coures i els dos àtoms d'oxigen adopta una geometria plana romboïdal, on les distàncies $\text{Cu-O}_{\text{equatorial}}$ oscil·len des de 1.925 Å per **26(ClO₄)₂** fins 1.946 Å per **25(OTf)₂**, les distàncies $\text{Cu-O}_{\text{axial}}$ de 2.106 Å per **27(OTf)₂** a 2.157 Å per **25(OTf)₂**, les distàncies $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ des de 3.098 Å per **24(OTf)₂** fins 3.162 Å per **27(OTf)₂**, i finalment les distàncies $\text{O}\cdots\text{O}$ que oscil·len amb uns valors que van des de 2.517 Å per **27(OTf)₂** fins 2.637 Å per **24(OTf)₂** (veure **Taula V- 2**).

Llògicament, el fet que el cor del complex tingui una geometria plana romboïdal, implica que el complex amb major distància $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ sigui el de menor distància $\text{O}\cdots\text{O}$, i a la inversa, tal

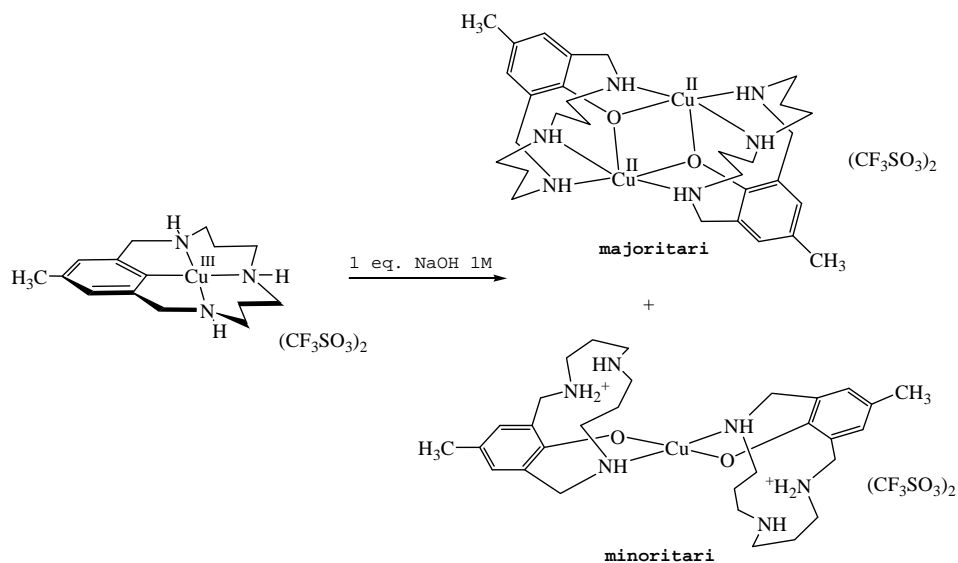
com succeeix amb els complexos **24(OTf)₂** i **27(OTf)₂**, respectivament. Pel que fa referència a la coordinació de cada àtom de coure és la mateixa en tots els casos, i es pot observar que cada centre metàl·lic es troba coordinat a un àtom d'oxigen de tipus fenoxo, a un àtom de N d'un dels lligands macrocíclics, i a dos àtoms de N del segon lligand macrocíclic. L'altre àtom metàl·lic es coordina de la mateixa manera, cosa que implica que cada àtom de coure es troba unit amb els dos lligand triaza macrocíclics.

Taula V- 2. Distàncies (Å) i angles d'enllaç (deg) més característics dels diferents complexos de Cu(II).

	23(PF₆)₂	24(OTf)₂	25(OTf)₂	26(ClO₄)₂	27(OTf)₂
Cu1A-O1_{axial}	2.122(4)	2.121(1)	2.157(2)	2.128(2)	2.106(2)
Cu1A-O1A_{equatorial}	1.930(3)	1.943(1)	1.946(3)	1.925(1)	1.932(2)
Cu1-O1_{equatorial}	1.930(3)	1.943(1)	1.946(3)	1.925(1)	1.932(2)
Cu1-O1A_{axial}	2.122(4)	2.121(1)	2.157(2)	2.128(2)	2.106(2)
C10A-O1	1.356(5)	1.339(2)	1.333(4)	1.340(3)	1.342(3)
C10-O1A	1.356(5)	1.339(2)	1.333(4)	1.340(3)	1.342(3)
O1A...O1	2.613(4)	2.637(2)	2.635(3)	2.581(2)	2.517(2)
Cu1A...Cu1	3.103(4)	3.098(2)	3.153(3)	3.132(2)	3.162(2)
C10A-O1-Cu1A	130.7(3)	130.01(9)	130.7(2)	129.83(14)	129.17(16)
C10A-O1-Cu1	121.8(3)	119.78(9)	120.0(2)	120.47(14)	122.10(15)
Cu1A-O1-Cu1	99.84(14)	99.24(5)	100.27(10)	101.08(6)	103.02(8)
O1A-Cu1-O1	80.16(14)	80.76(5)	79.73(13)	78.92(7)	76.98(8)
τ	0.616	0.665	0.613	0.611	0.599

En el procés de síntesi del complex bisfenoxo **24(OTf)₂**, es va obtenir també un complex mononuclear **28(OTf)₂**, obtingut com a subproducte amb rendiments baixos. L'estructura d'aquest complex també ha estat resolta per difracció de raigs X. Els paràmetres estructurals d'aquest complex mononuclear es troben recollides en la **Taula V- 3**.

Esquema V- 2. Ruta sintètica en la qual s'obté, a part del complex bisfenoxo que és majoritari, una quantitat minoritària del complex mononuclear **28(OTf)₂**.



Taula V- 3. Distàncies (Å) i angles d'enllaç (deg) més característics del complex mononuclear de Cu(II).

Cu1-O1	2.121(1)
Cu1-O2	1.943(1)
Cu1-N1	1.943(1)
Cu1-N4	2.121(1)
C1-O1	1.339(2)
O2-Cu1-O1	175.66(6)
O2-Cu1-N1	91.24(6)
O1-Cu1-N1	89.75(7)
O2-Cu1-N4	91.17(6)
O1-Cu1-N4	87.92(6)
N1-Cu1-N4	177.41(7)
C1-O1-Cu1	126.04(12)
C16-O2-Cu1	126.88(11)

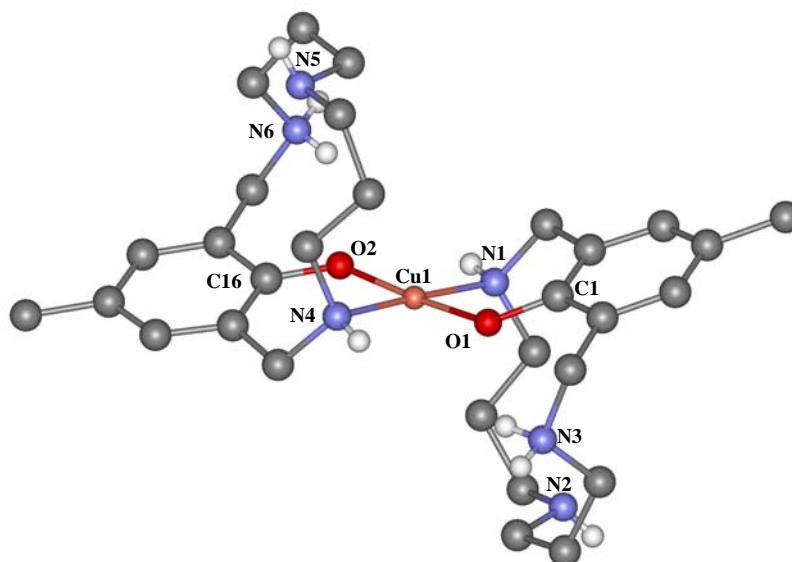


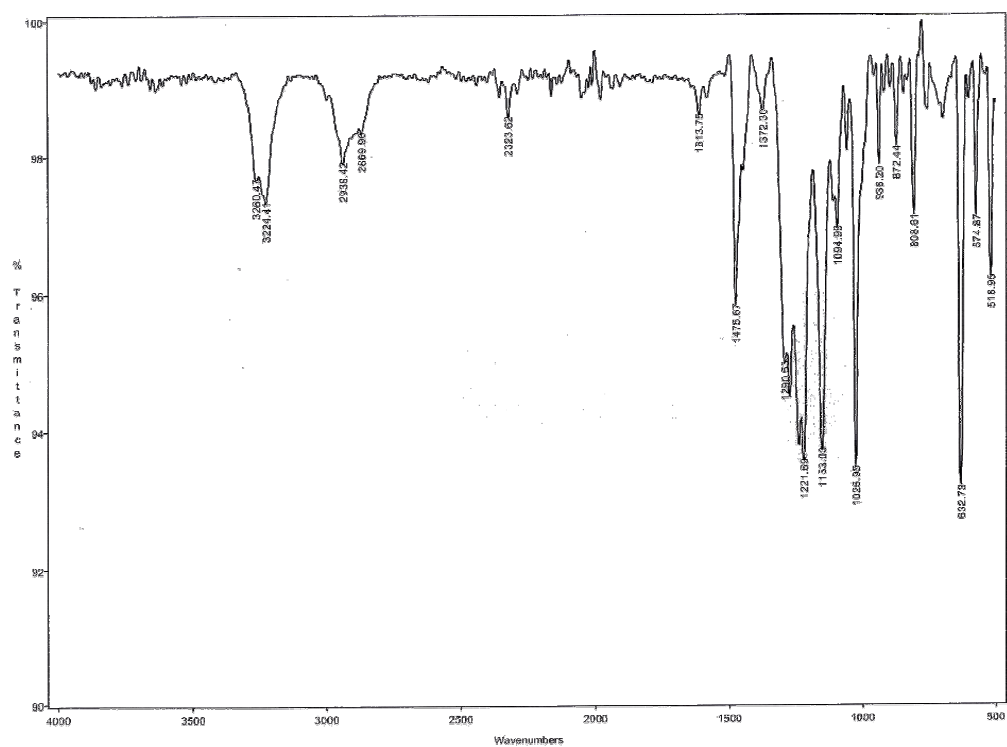
Figura V- 5. Estructura del complex mononuclear **28(OTf)₂**. Tots els àtoms d'hidrogen s'han omès per una major claredat, excepte els corresponents a les amines, degut a la seva importància sintètica i estructural.

Aquest complex d'estequiometria 2:1 (2 molècules de lligand per molècula d'àtom metàl·lic) presenta una geometria planoquadrada on el Cu1 es troba coordinat a dos àtoms de N corresponents a macrocicles diferents i a dos àtoms d'oxigen de tipus fenoxo. La molècula d'O1 es troba en posició *trans* a l'altre molècula d'oxigen (O2), mentre que en posició *trans* al N1 trobem el N4. La cel·la unitat també mostra la presència de dues molècules de triflat com a contraions, la qual cosa ens indica la existència de dues amines protonades, una de cada macrocicle.

V.5. Material Suplementari.

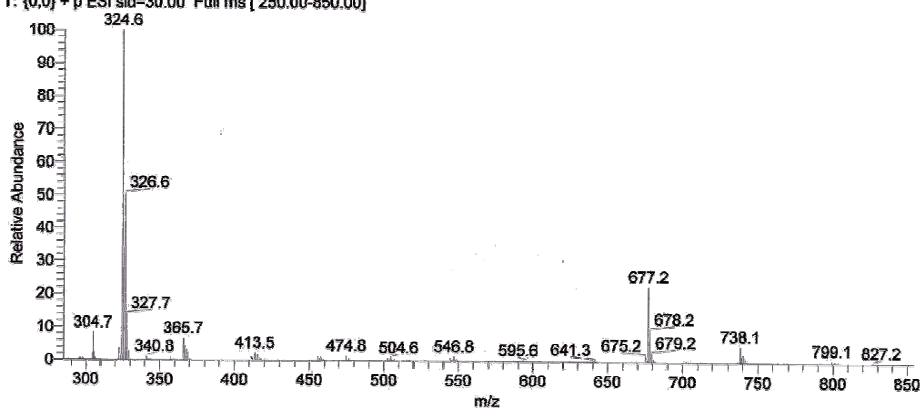
Figura V- S 1. (a) Espectres IR i (b) espectres ESI-MS del complex bisfenoxo **24(OTf)₂**. Per l'espectroscòpia ESI-MS observem un fragment principal amb una relació m/z de 325 corresponent al fragment $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^3)]^+$ o $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^3)_2]^{2+}$.

(a)

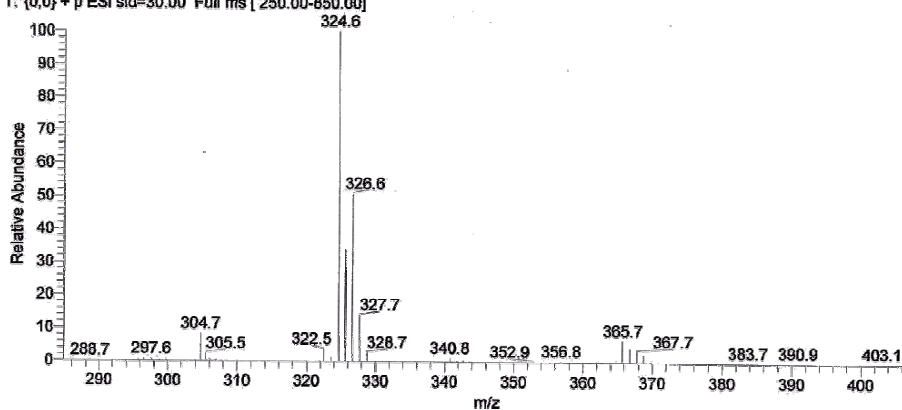


(b)

040525RSP153A_01#68-106 RT: 1.47-2.27 AV: 39 NL: 4.83E6
 T: {0,0} + p ESI sid=30.00 Full ms [250.00-850.00]



040525RSP153A_01#68-106 RT: 1.47-2.27 AV: 39 NL: 4.83E6
 T: {0,0} + p ESI sid=30.00 Full ms [250.00-850.00]



040525RSP153A_01#68-106 RT: 1.47-2.27 AV: 39 NL: 1.10E6
 T: {0,0} + p ESI sid=30.00 Full ms [250.00-850.00]

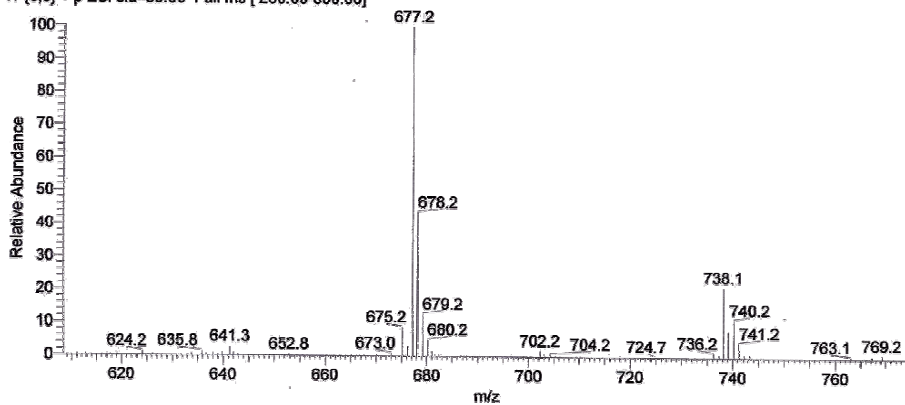
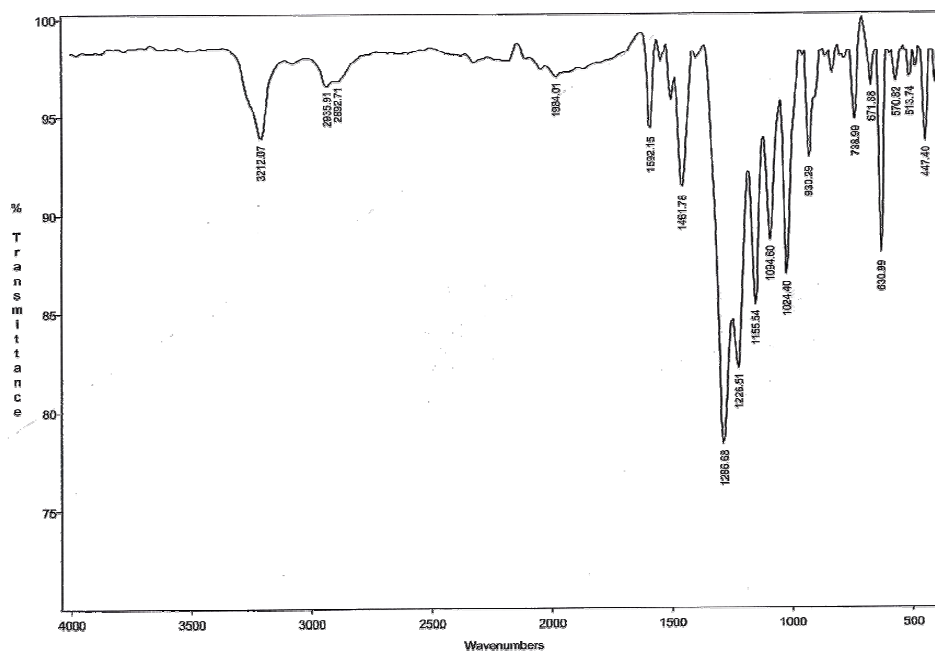


Figura V- S 2. (a) Espectres IR i (b) espectres ESI-MS del complex bisfenoxo **25(OTf)₂**. Per l'espectroscòpia ESI-MS observem dos fragments amb una relació m/z de 397 i 356 corresponents als fragments $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^4)]^+$ amb una molècula de MeCN i $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^4)]^+$ o $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^4)_2]^{2+}$, respectivament.

(a)



(b)

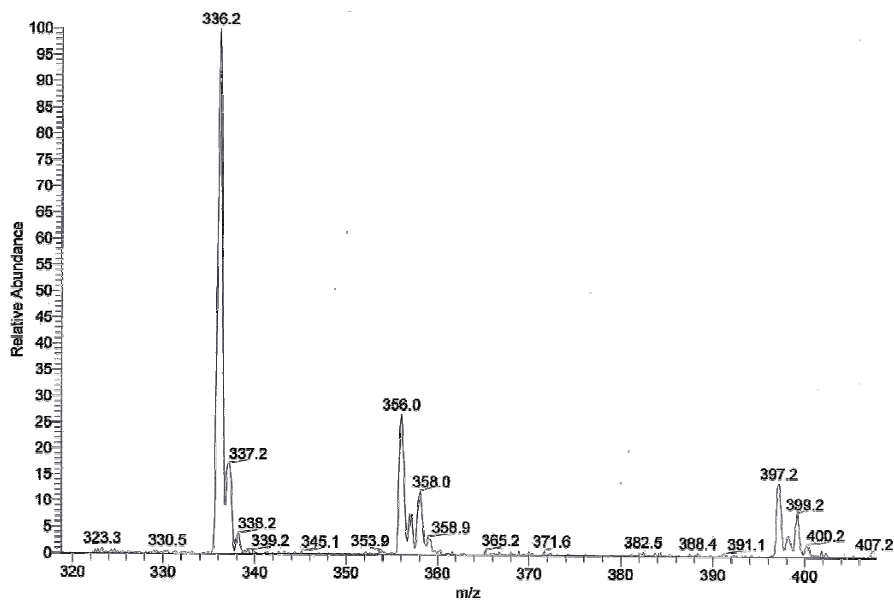
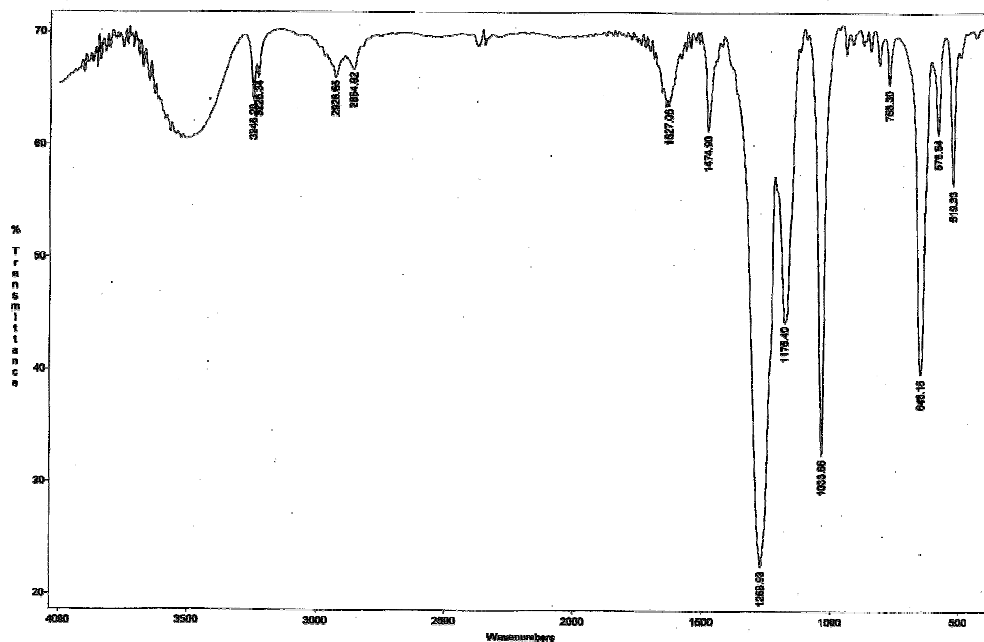
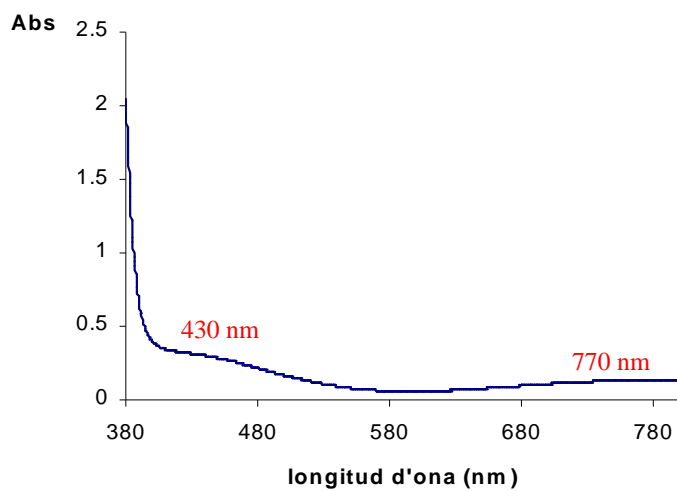


Figura V- S 3. (a) Espectres IR, (b) espectres ESI-MS i (c) espectre UV-vis del complex bisfenoxo **27(OTf)₂**. Per l'espectroscòpia ESI-MS observem dos fragments amb una relació m/z de 827 i 339 corresponents als fragments $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^6)_2](\text{OTf})$ i $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OL}^6)]^+$ o $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OL}^6)_2]^{2+}$, respectivament.

(a)



(b)



(c)

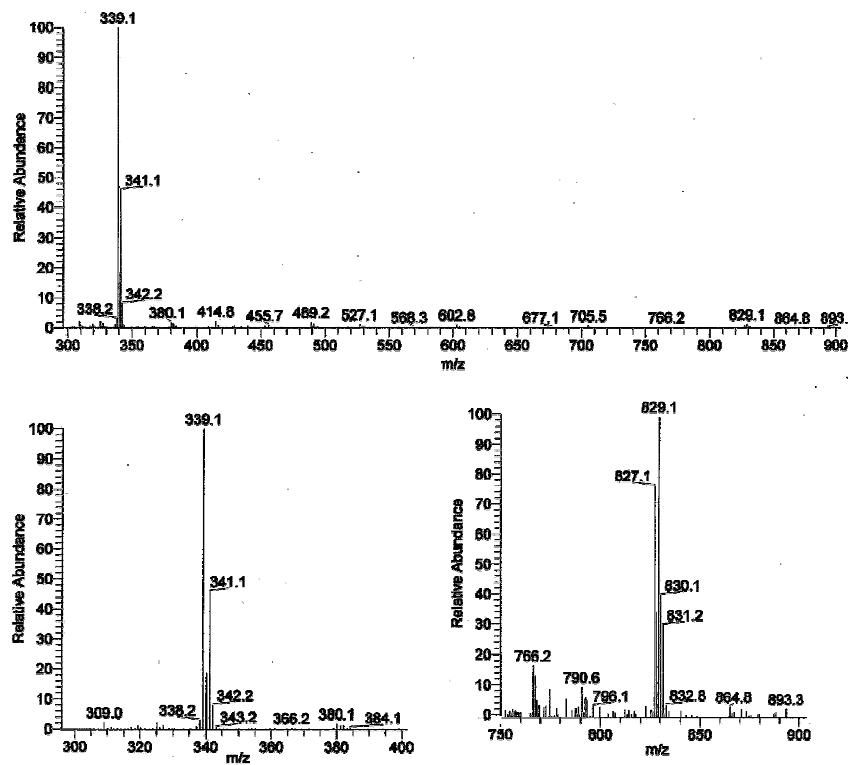
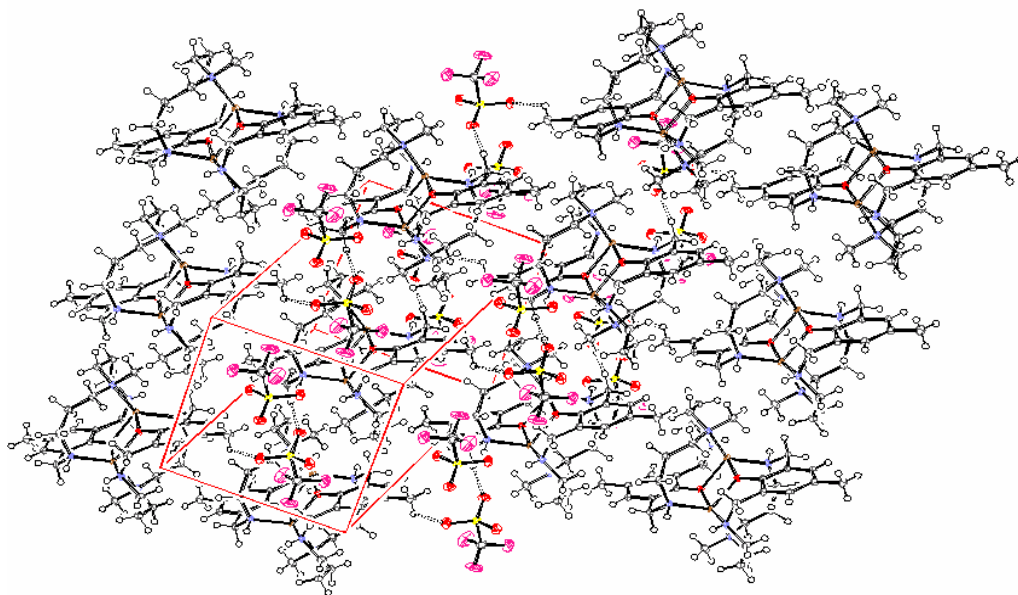
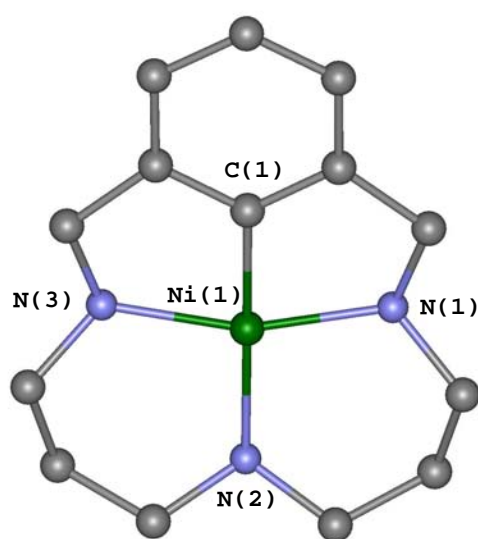


Figura V- S 4. Visió de l'empaquetament cristal·lí del complex $27(OTf)_2$.



Capítol VI



*Estudi teòric i experimental de
l'activació d'enllaços C-H en els
sistemes triazamacrocíclics amb Ni(II)*

CAPÍTOL VI..... TAULA DE CONTINGUTS

VI. Estudi teòric i experimental de l'activació d'enllaços C-H en els sistemes triazamacrocíclics amb Ni(II).....	243
VI.1. Sumari.	243
VI.2. Introducció.	244
VI.3. Secció experimental.	246
VI.3.1. Material i reactius.	246
VI.3.2. Instrumentació.	246
VI.3.3. Preparacions.	247
VI.3.3.1. Complexos.	247
VI.3.5. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.	249
VI.3.5. Detalls computacionals.	250
VI.4. Resultats i discussió.	253
VI.4.1. Estudi teòric de l'activació d'enllaços en sistemes aromàtics per diferents metalls de transició.	253
VI.4.2. Estudi experimental de l'activació C-H aromàtica per una sal de Ni(II).	255
VI.4.2.1. Reactivitat dels lligands triazamacrocíclics amb NiX ₂	255
VI.4.2.2. Caracterització dels complexos de Ni(II).	257
VI.4.2.2.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄).	257
VI.4.2.2.2. Caracterització estructural dels complexos [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) i [Ni ^{II} (L ²)](NO ₃).	258
VI.4.2.3. Caracterització dels complexos organometàl·lics de Ni(III).	261
VI.4.2.3.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni ^{III} (L ²)](NO ₃) ₂	261
VI.4.2.4. Cinètica de formació dels complexos organometàl·lics de Ni(II): [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) i [Ni ^{II} (L ²)](NO ₃).	262
VI.4.2.5. Reactivitat del complex [Ni ^{II} (L ⁶)](ClO ₄) amb ions clorurs: Complex [Ni ^{III} (L ⁶)(Cl)](ClO ₄).	264
VI.4.2.5.1. Síntesi.	264
VI.4.2.5.2. Caracterització espectroscòpica.	264

VI.5. Material Suplementari 266

VI. Estudi teòric i experimental de l'activació d'enllaços C-H en els sistemes triazamacrocíclics amb Ni(II).

VI.1. Sumari.

En base als resultats obtinguts amb complexos de Cu, es van realitzar una sèrie de càlculs teòrics per tal de determinar; a) l'habilitat de diferents metalls de donar aquesta reacció i b) la naturalesa dels intermedis de reacció en l'activació de l'enllaç C-H per diferents metalls. L'aplicació de càlculs DFT sobre els nostres sistemes, demostren la capacitat de diferents metalls de la primera i segona sèrie de transició per activar l'enllaç C-H aromàtic. Aquest estudi teòric ha estat complementat per estudis experimentals, essent el níquel el metall que teòricament presenta una major capacitat d'activació de dit enllaç C-H. D'aquesta manera, ha estat possible la síntesi i caracterització d'una sèrie de nous complexos de Ni, on es produeix l'activació de dit enllaç aromàtic C-H. Per tant, s'ha pogut ratificar els estudis teòrics amb els experimentals.

Cal destacar que amb anterioritat a la bibliografia, ja s'havia dut a terme la síntesi de complexos de Pd⁺² o Rh⁺³ amb aquests sistemes i on es podia comprovar l'activació de dit enllaç C-H. K. Hiraki i col·laboradors van dur a terme la reactivitat entre sals de Pd i Rh i el lligand HL⁵, donant lloc a la formació dels corresponents complexos [Pd^{II}(L⁵)](ClO₄)₁ i [Rh^{III}(L⁵)Cl₂] (veure **Figura VI- 1**), els quals van ésser caracteritzats per tècniques espectroscòpiques, demostrant la capacitat de les sals de Pd^{II} i Rh^{III} per activar dit enllaç C-H aromàtic.¹

¹ a) K. Hiraki, J. Tsutsumida, Y. Fuchita, *Chem Lett.* **1986**, 337-340; b) K. Hiraki, Y. Fuchita, Y. Ohta, J. Tsutsumida, K.I. Hardcastle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 833-836.

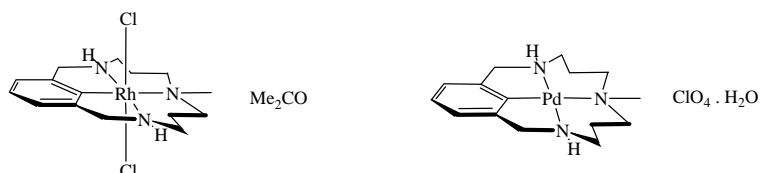


Figura VI- 1. Estructura dels complexos organometàl·lics de Pd i Rh amb el lligand HL⁵.

En aquest capítol es descriu per primera vegada la síntesi i caracterització de nous complexos organometàl·lics de Ni, anàlegs als de Cu^{III}, Rh^{III} i Pd^{II}, i es relaciona la seva estructura i reactivitat amb els càlculs teòrics realitzats sobre els nostres sistemes macrocíclics.

VI.2. Introducció.

L'activació selectiva d'enllaços C-H o funcionalització d'hidrocarburs en condicions suaus ha estat i segueix essent un dels objectius de la indústria química, la qual ha gastat molts esforços i diners. La incorporació i disseny de nous catalitzadors és un dels majors avenços per tal de reduir els costos i els danys mediambientals.

Dins d'aquest camp, pren una gran importància l'oxidació d'alcanes, ja que aquests són molt abundants i fàcils d'obtenir, i per tant solen utilitzar-se com a productes de partida en molts processos químics amb la finalitat d'obtenir un gran nombre de compostos orgànics.

Els mecanismes descoberts per a l'activació de l'enllaç C-H en alcanes a través de la formació de compostos organometàl·lics més estudiats serien l'activació heterolítica i l'addició oxidativa.^{2,3}

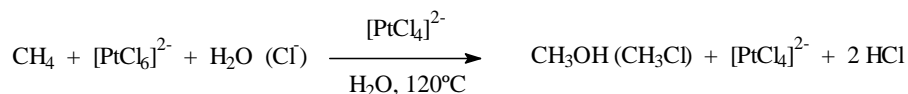
En el primer, el metall electrofílic és capaç d'activar un enllaç C-H ($M^{n+} + R-H \rightarrow M^{n+}-R + H^+$). Un dels primers exemples proposats que transcorria a través d'una activació C-H

² J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1987, pp. 279-355.

³ R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 1995, 95, 987-1007.

electrofílica va ser el sistema de Shilov's,⁴ on alcans poden ser oxidats amb sals de cloroplatinat en medi aquós:

Esquema VI- 1. Sistema de Shilov's per a l'oxidació de metà a metanol mitjançant sals de cloroplatinat.



Aquest sistema és encara avui un tema de controvèrsia des del punt de vista mecanístic.

Altres exemples d'activació electrofílica desenvolupats posteriorment fan referència a l'oxidació d'alcans mitjançant ions metàl·lics electrofílics en condicions fortament àcides,⁵ i en les quals s'utilitzen varis metalls amb estats d'oxidació elevats (Hg^{II} , Co^{III} , Pd^{II} , Rh^{III} i Pt^{IV}).⁶

El segon mètode es tracta d'una reacció d'addició oxidativa, un exemple del qual transcorre a través de la formació d'un enllaç agòstic C-H-Mⁿ⁺,⁷ obtenint finalment una espècie C-Mⁿ⁺²-H.

Un altre exemple faria referència al cas de les addicions oxidatives intramoleculares, anomenades també ciclometal·lacions,⁸ les quals són àmpliament conegudes, mentre que les reaccions intermoleculares són escasses degut a la facilitat que tingui lloc una eliminació reductiva.⁹

La majoria de reaccions d'addició oxidativa tenen lloc mitjançant complexos amb metalls de la tercera sèrie de transició o per terres rares,¹⁰ els quals formen un enllaç fort

⁴ a) N.F. Gol'dshleger, V.V. Es'kova, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim. (Engl. Transl.)* **1972**, *46*, 785-786; b) A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.

⁵ S.S. Stahl, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298-2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180-2192.

⁶ a) R.A. Periana, D.J. Taube, E.R. Evitt, D.G. Loffler, P.R. Wentrcek, G. Masuda, T. Voss, *Science* **1993**, *259*, 340-343; b) M.N. Vargaftik, I.P. Storalov, I.I. Moiseev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1049-1050; c) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 421-428. d) S. Nombra, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 129-130.

⁷ M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.

⁸ E.C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037.

⁹ A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929.

¹⁰ a) N. Sanding, W. Koch, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5244-5251 b) M.D. Su, S.Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5373-7383 c) K.L. Lu, H.H. Lee, C.M. Wang, Y.S. Wen, *Organometallics* **1994**, *13*, 593-599

amb el carboni,¹¹ però també trobem exemples amb metalls de la segona sèrie de transició com el Pd, Ru, Rh¹² o de la primera sèrie de transició com el Ni o Co.¹³

VI.3. Secció experimental.

VI.3.1. Material i reactius.

Per dur a terme la síntesi dels complexos s'han utilitzat dissolvents comercials amb tractament previ d'anhidrització, bàsicament l'acetonitril (SDS) i l'èter dietílic (SDS),¹⁴ i els quals han estat mantinguts sota atmosfera de nitrogen. Els reactius comercials subministrats per Aldrich, són utilitzats sense un tractament previ, com són les diferents sals de níquel, Ni^{II}(NO₃)₂·6H₂O, Ni^{II}(ClO₄)₂·6H₂O. La resta de productes orgànics per dur a terme la síntesi dels lligands macrocíclics han estat descrits en la secció experimental del capítol II. Gasos. En les reaccions en atmosfera inert s'ha utilitzat Ar UN45 (Air Liquide) o bé N₂ subministrat directament a la caixa anaeròbica.

VI.3.2. Instrumentació.

Espectres Infra-Roig: s'han realitzat amb un espectrofotòmetre FT-IR Mattson-Galaxy Satellite amb pastilles de KBr o utilitzant un sistema MKII Golden Gate single reflection ATR. *Espectres UV-Vis:* per la seva obtenció s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Varian Cary-50 amb cel·les de quars de 1 cm. *Espectres RMN:* els espectre de ¹H-RMN i de ¹³C-RMN s'han obtingut amb un espectròmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona i amb

¹¹ a) J.A. Ibers, R. DiCosimo, G.M. Whitesides, *Organometallics* **1982**, *1*, 13; b) M.J. Buchanan, J.M. Styker, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537-1550.

¹² a) P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1952-1958 b) J. Chatt, J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843; c) W.D. Jones, F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650.

¹³ a) J.P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544; b) S. Horie, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *23*, 247.

¹⁴ W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Elsevier Science: Oxford, **2002**.

un espectròmetre Bruker DPX500 Model Avance del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona. Tant els espectres de protó com els de carboni s'han referenciat amb tetrametilsilà (TMS), en cas d'utilitzar dissolvents orgànics deuterats. *Anàlisis Elementals de C,H,N,S*: s'han realitzat amb l'analitzador elemental Carlo Erba Instruments, Model CHNS 1108, del Servei Científico-tècnic de la UdG. *La difracció de Raigs-X* dels complexos han estat realitzats al servei de Cristal·lografia de la Bayer a Leverkusen i duts a terme pel Dr. Jordi Benet-Buchholz mitjançant un difractòmetre equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD.1000, un ànode MACScience Co. i un monocromador de grafit SIEMENS LT2. *Espectres de Masses*: s'han realitzat en el Servei d'espectrometria de Masses de la Universitat de Girona. L'aparell utilitzat és un espectròmetre de masses de baixa resolució amb analitzador quadrupolar Navigator amb sistema Aqua i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electrosprai (ESI) mitjançant un aparell (ThermoQuest) amb modes d'ionització positiu i negatiu. L'interval de masses de l'analitzador és de m/z 2-1600. El flux de la fase mòbil ve proporcionat per una bomba binària P2000 de Thermo Separation Products. El flux ha estat de 0.3 mL/min usant com a fase mòbil acetonitril o metanol. Les mostres han estat introduïdes per infusió directa a través del sistema Aqua de l'espectròmetre.

VI.3.3. Preparacions.

Precaució! Alguns complexos descrits en aquest apartat contenen ions perclorats com a contraions, essent aquestes sals potencialment explosives.

VI.3.3.1. Complexos.

La síntesi i estructura dels lligands utilitzats en aquest treball han estat descrits en el capítol II.

Complex de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)$, **29(ClO_4).** Es pesen 11.5 mg (0.044 mmols) del lligand HL^6 en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 16 mg (0.044 mmols) de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i es dissolen en 2 mL de CH_3CN prèviament desoxigenat amb Ar. S'agita vigorosament la solució inicialment groc-verdosa, i que lentament esdevé cap a un color groc-taronjós. La solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició d'uns cristalls grocs amb un rendiment del 50% (9.21 mg, 0.022 mmols). ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 6.48 (s, 2H; H_z), 4.09 (br., 2H; H_{a1}), 3.67 (br., 2H; H_{a2}), 3.05 (m, 2H; H_{b1}), 3.00 (m, 2H; H_{b2}), 2.65 (s, 3H; H_F), 2.24 (m, 2H; H_{d1}), 2.23 (s, 3H; H_e), 2.20 (m, 2H; H_{d2}), 1.79 (m, 2H; H_{c1}), 1.70 (m, 2H; H_{c2}); IR (cm^{-1}): 3214.00 (m), 2934.75 (m), 2871.11 (m), 1440.18 (m), 1423.60 (m), 1334.50 (w), 1061.82 (s), 1025.95 (s), 936.85 (m), 620.19 (s); ESI-MS (CH_3CN): 318 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)]^+$. Un procediment similar és seguit per a la síntesi del complex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)$, **30**(NO_3).

Complex de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)_2$, **31(NO_3)₂.**¹⁵ Es pesen 21 mg (0.086 mmols) del lligand HL^2 en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 26 mg (0.086 mmols) de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i es dissolen en 2 mL de CH_3CN prèviament desoxigenat amb Ar. S'agita vigorosament la solució inicialment verda, i lentament esdevé cap a un color groc-taronjós. La solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició d'una pols taronja amb un rendiment del 30% (11 mg, 0.027 mmols). Caracterització: IR (KBr, cm^{-1}): 3187 (NH), 1460, 1427 (C = C_{ar}), 1383 (NO_3); ESI-MS (CH_3CN): 352 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)^+$; Anàlisi Elemental calculat (%) per $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{NiO}_6$ (Mm = 415.05 g/mol): teòric N 16.9, C 40.5, H 5.3; experimental N 16.8, C 40.7, H 5.5.

Complex de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)(\text{Cl})](\text{ClO}_4)$, **32(ClO_4).** Es pesen 11.5 mg (0.044 mmols) del lligand HL^6 en un vial que contingui un agitador magnètic. S'afegeix al vial 16 mg (0.044 mmols) de

¹⁵ Tesi Xavi Ribas, 2001.

$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i es dissolen en 2 mL de CH_3CN prèviament desoxigenat amb Ar. S'agita vigorosament la solució inicialment groc-verd, i lentament (aproximadament 3 hores) esdevé cap a un color groc-taronjós. Posteriorment s'addiciona 7.29 mg (0.044 mmols) de clorur de tetraetilamoni $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Cl}^-]$ dissolt en 1 mL de CH_3CN , esdevenint la solució taronja-marronós. La solució es filtra amb terra de diatomees i es deixa sota atmosfera saturada d'èter fins a l'aparició d'uns cristalls groc-marronosos, contaminats amb una petita quantitat de complex de **29**(ClO_4), amb un rendiment del 20% (3.99 mg, 0.009 mmols).

IR (cm^{-1}): 3213.10 (m), 2930.70 (m), 2867.32 (m), 1431.07 (m), 1414.01 (m), 1325.99 (w), 1057.83 (s), 1024.98 (s), 935.81 (m), 621.11 (s); ESI-MS (CH_3CN): 353 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}]^+$, 417 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)^+$, 451 $[[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}](\text{ClO}_4)]+\text{H}^+$.

VI.3.5. Determinació d'estructures de monocristalls amb difracció de raigs X.

Cristalls adequats per la difracció de raigs X de monocristalls de les substàncies **29**(ClO_4) i **30**(NO_3) han estat obtinguts per difusió lenta de èter dietílic en acetonitril. Els cristalls mesurats han estat preparats sota condicions inerts en polièter perfluorat com a oli de protecció per a la manipulació.

Els mesuraments fets amb radiació de molibdè ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, 0.71073 Å) han estat realitzats en un difractòmetre Siemens P4 equipat amb un detector d'àrea SMART-CCD-1000, un ànode de rotació MACScience Co. de radiació de molibdè, un monocromador de grafit i un sistema de refrigeració de cristalls Siemens LT2 (-120 °C). Les dades han estat obtingudes entre els angles de theta que van de 1.5 a 32° i s'han recol·lectat de l'esfera completa utilitzant escanejaments de ω i de φ . Programes emprats: Col·lecció de dades amb Smart 5.060 (Bruker-AXS 1999), reducció de dades amb Saint Plus versió 1.6 (Bruker-AXS 1999), correcció d'absorció amb SADABS V. 2.03 (2002) i resolució i refinament d'estructures amb SHELXTL versió 6.12 (Sheldrick, 2000).

En la Taula VI- 1 es troben recollides les dades cristal·logràfiques i els paràmetres de refinament dels complexos organometàl·lics de Ni(II).

Taula VI- 1. Dades cristal·logràfiques i paràmetres de refinament dels complexos **30(NO₃)** i **29(ClO₄)**.

	30(NO₃)	29(ClO₄)
Formula empírica	C _{18.67} H _{29.33} N _{5.33} Ni _{1.33} O ₄	C ₁₆ H ₂₆ ClN ₃ NiO ₄
Pes molecular	470.75	418.56
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, P2(1)/c	Monoclínic, P2(1)/c
A, Å	8.2012(2)	12.3656(3)
B, Å	10.4016(2)	14.9564(3)
C, Å	17.8398(4)	10.9142(3)
α, deg	90°	90°
β	95.8770°(10)	115.0540°(10)
γ	90°	90°
V, Å³	1513.84(6)	1828.60(8)
Z	3	4
Temperatura, K	153(2)	153(2)
Longitud d'ona (Å)	0.71073	0.71073
Densitat calculada (Mg/m³)	1.549	1.520
Reflexions mesurades	27609	22905
Úniques reflexions	5894	4890
Goodness-of-fit on F²	1.051	1.048
R1	0.0330	0.0457
WR²	0.0887	0.1059

$$R1 = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (wF_o^4)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

VI.3.5. Detalls computacionals.

Els càlculs han estat duts a terme mitjançant el programa ADF,¹⁶ el qual es basa en la teoria funcional de la densitat (DFT).

¹⁶ ADF2000.02. E. J. Baerends, J. A. Autschbach, A. Bérces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E.

Aquest mètode de càlcul és utilitzat en el present treball, perquè cal tenir en compte la correlació electrònica. A part de càlculs DFT també s'haurien pogut utilitzar altres mètodes, com post-Hartree-Fock, però degut al seu alt cost de càlcul, s'han desestimat.

La versió utilitzada del programa DFT ha estat l'ADF2000.02. El programa ADF va ser desenvolupat per Baerends i col·laboradors.^{17,18} El procés d'integració numèrica adoptat és el de te Velde i col·laboradors.¹⁹ Una gamma de funcions de Slater auxiliars s, p, d, f i g, centrades en tot el nucli, s'han introduït a fi d'ajustar acuradament la densitat molecular i el potencial de Coulomb en cada cicle SCF.²⁰ Per descriure els orbitals 3s, 3p, 3d, 4s i 4p dels àtom del primer període s'utilitza una base triple- ξ de valència augmentada amb funcions de polarització. Pels metalls del segon període s'empra el mateix tipus de base per descriure els orbitals 4s, 4p, 4d, 5s i 5p. Per l'hidrogen (1s), pel carboni (2s i 2p), pel nitrogen (2s,2p) i per l'oxigen (2s i 2p) s'utilitza una base doble- ξ de valència augmentada amb funcions de polarització.^{21,22} Els electrons més propers al nucli o electrons del cor del metall van ser tractats amb l'aproximació frozen-core.²³ Totes les geometries i freqüències són calculades usant l'aproximació de gradient generalitzat (GGA), que inclou la correcció

van Lenthe, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, and T. Ziegler, *Vrije Universiteit Amsterdam: Amsterdam, The Netherlands, 2002.*

¹⁷ E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

¹⁸ (a) C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde and E. J. Baerends, *Methods and Techniques for Computational Chemistry*, STEF, Cagliari, **1995**, p. 305. (b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, G. J. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

¹⁹ G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.

²⁰ J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method. Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1984**.

²¹ G. J. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.

²² P. Vernooijs, E. J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System. Internal Report*, Vrije Universiteit of Amsterdam, The Netherlands, **1981**.

²³ E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

d'intercanvi no local de Becke²⁴ i la correcció de correlació no local de Perdew,²⁵ esdevenint el funcional **BP86**. Les molècules es tracten amb la multiplicitat que minimitza la seva energia global.

Aquests càlculs teòrics es realitzen per determinar la naturalesa dels intermedis en l'activació de l'enllaç C-H per diferents metalls. L'aplicació de càlculs DFT sobre aquests sistemes, ens permeten comprovar l'exactitud d'aquests càlculs mitjançant l'optimització de la molècula de la **Figura VI- 2**, considerant-la com un singlet amb una càrrega total de +2 (i el coure amb una càrrega de +3). Els resultats van ésser comparats amb la corresponent estructura de raigs X pel cas del Cu, obtenint una alta precisió i fiabilitat en dits resultats teòrics. Canviant la multiplicitat del metall i considerant-lo com a triplet, es va recalculer la geometria del complex de Cu(III), donant lloc a importants distorsions degut al valor més elevat d'energia pel cas del triplet en comparació amb el singlet.

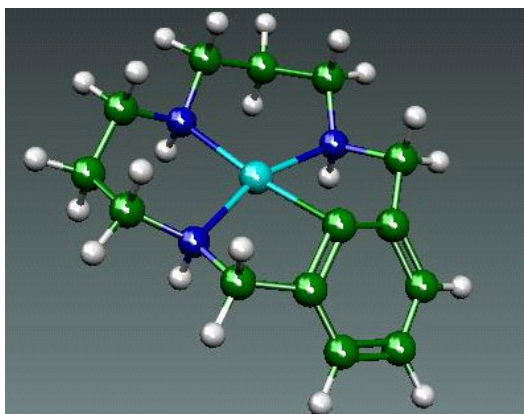


Figura VI- 2. Representació gràfica del complex $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{L}^2)]^{2+}$ després de l'optimització.

²⁴ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 2398.

²⁵ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.

VI.4. Resultats i discussió.

VI.4.1. Estudi teòric de l'activació d'enllaços en sistemes aromàtics per diferents metalls de transició.

En l'estudi del sistema mostrat en la **Figura VI- 3**, es pot observar un significatiu allargament de l'enllaç C-H de tipus agòstic, quan s'inclou un àtom de Cu(II). A més a més, aquest protó és exclòs del pla de l'anell donant un important angle de torsió.

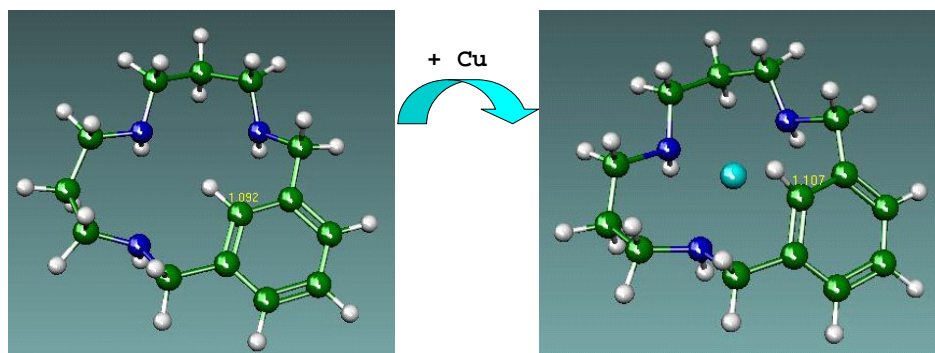


Figura VI- 3. Representacions gràfiques de la influència de l'àtom de Cu en l'enllaç C-H.

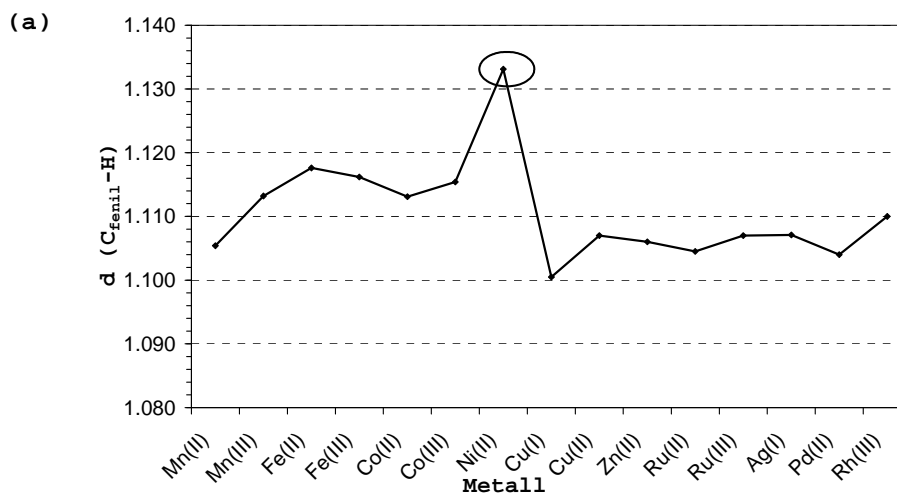
La distància d'enllaç C-H pel lligand és de 1.092 Å, mentre que la presència de l'àtom metàl·lic de Cu provoca una activació de dit enllaç, implicant un increment de la distància d'enllaç de 1.5pm, fins a 1.107 Å. Aquest increment de la distància d'enllaç explicaria l'augment en l'acidesa d'aquest protó, el qual podria ésser extret per l'acció d'una base, com s'acaba observant experimentalment. Conseqüentment, la transferència electrònica tindria lloc per tal d'estabilitzar les espècies finals.

Per tal de realitzar un estudi comparatiu de l'efecte del metall sobre l'activació o elongació de l'enllaç C-H, es va dur a terme un escombrat de metalls de la primera (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) i segona sèrie de transició (Ru, Rh, Pd, Ag), tenint en compte tots els estats d'oxidació possibles. Per cada estat d'oxidació de cada metall va caldre sondejar la multiplicitat que presentés

el terme energètic menor. Els resultats es troben recollits en la **Taula VI- 2**, on s'inclou la distància de l'enllaç C-H i la distància metall-Carboni aromàtic ($C_{\text{fenil}}\text{-M}$) per cada metall (on s'indica la diferent multiplicitat dels diferents metalls), i en la figura **Figura VI- 4** s'inclouen les gràfiques on es representen la $d(C_{\text{fenil}}\text{-H})$ enfront el metall i la $d(C_{\text{fenil}}\text{-M})$ enfront també del metall.

Taula VI- 2. Valors teòrics de les distàncies $C_{\text{fenil}}\text{-H}$ i $C_{\text{fenil}}\text{-M}$ per cada metall, tenint en compte la seva diferent multiplicitat.

Metalls	2s+1	d(C-H)	d(M- C_{fenil})
Mn(II)	6	1.105	2.352
Mn(III)	5	1.113	2.134
Fe(II)	3	1.118	2.079
Fe(III)	4	1.116	2.102
Co(II)	2	1.113	2.069
Co(III)	3	1.115	2.084
Ni(II)	1	1.133	1.991
Cu(I)	1	1.101	2.327
Cu(II)	2	1.107	2.153
Zn(II)	1	1.106	2.326
Ru(II)	3	1.105	2.212
Ru(III)	4	1.107	2.205
Ag(I)	3	1.107	2.211
Pd(II)	1	1.104	2.166
Rh(III)	3	1.110	2.199



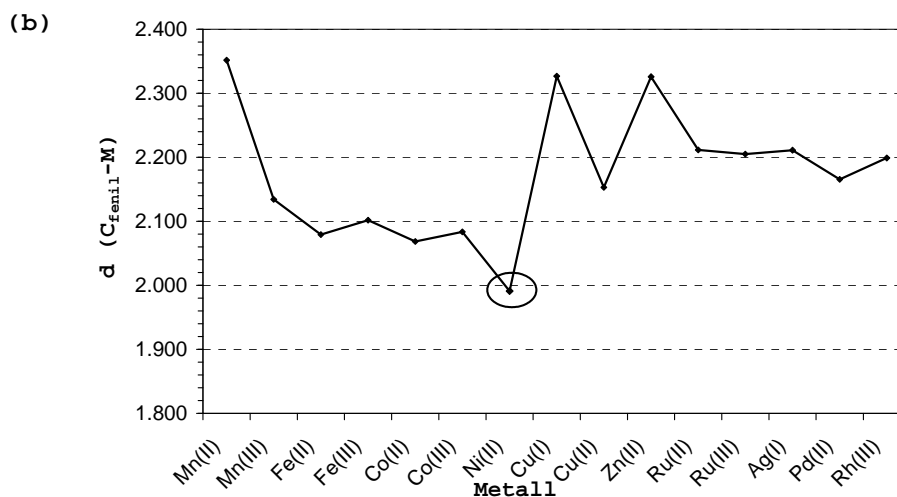


Figura VI- 4. (a) Representacions gràfiques de la distància $C_{\text{fenil-H}}$ enfront el metall i (b) de la distància $C_{\text{fenil-M}}$ enfront el metall.

La conclusió que s'extreu d'aquest estudi teòric és que de forma general quan la distància $C_{\text{fenil-H}}$ incrementa, la distància $M-C_{\text{fenil}}$ decreix.

En quant a l'activació de l'enllaç C-H per diferents metalls, els resultats conclouen que el Ni^{+2} és l'àtom metàl·lic que presenta una major capacitat d'activació de l'enllaç C-H en aquests sistemes aromàtics, ja que la seva presència és la que provoca un major increment en la distància $C_{\text{fenil-H}}$ i com a conseqüència una major acidesa de dit protó.

VI.4.2. Estudi experimental de l'activació C-H aromàtica per una sal de Ni(II).

VI.4.2.1. Reactivitat dels lligands triazamacrocíclics amb NiX_2 .

Els lligands utilitzats en aquest treball han estat prèviament descrits en el capítol II, i la seva estructura i nomenclatura es mostra en la següent figura:

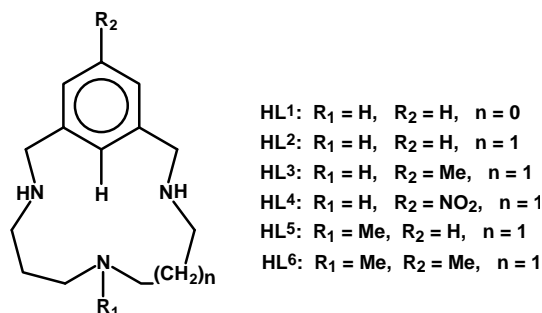
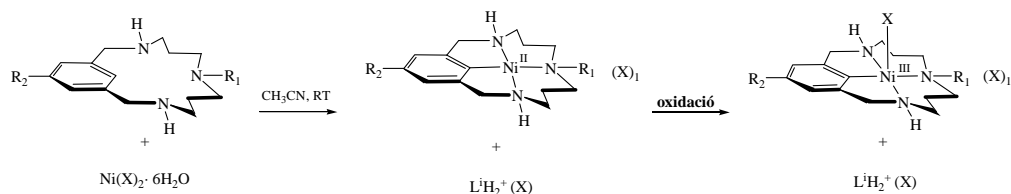


Figura VI- 5. Lligands triazamacrocíclics HLⁱ (i = 1-6).

El Ni(II) experimenta una reactivitat similar al Cu(II) en quan a l'activació de l'enllaç C-H, però té lloc més lentament (veure apartat VI.5.2.4.). D'aquesta manera, confirmant els càlculs teòrics, es demostra experimentalment l'activació de l'enllaç C-H per sals de Ni(II) a través de l'abstracció del protó acídic mitjançant una base interna, donant lloc a la formació dels corresponents complexos organometàl·lics de Ni(II). Així doncs, la reacció realitzada entre quantitats equimolars del lligand HL² i HL⁶ amb NiX₂·6H₂O (X = ClO₄⁻ i NO₃⁻) en acetonitril i a temperatura ambient, dóna lloc a una solució verda, corresponent a la coordinació del níquel amb el lligand. Dita solució evoluciona lentament cap a una solució groc-taronja. La posterior difusió d'aquesta solució en èter dietílic, dóna lloc a la formació d'uns cristalls groguencs aptes per a la seva difracció i que determinen la formació dels complexos organometàl·lic de Ni(II) de geometria planoquadrada, **30(NO₃)** i **29(ClO₄)**. Per altra banda, aquests complexos organometàl·lics de Ni(II) s'oxiden lentament donant lloc a la formació dels corresponents organometàl·lics de Ni(III), [Ni^{III}(L²)](NO₃)₂,¹⁵ i [Ni^{III}(L⁶)](ClO₄)₂, els quals no ha estat possible caracteritzar estructuralment, però sí mitjançant tècniques espectroscòpiques, com la RSE.²⁶ Una hipòtesi corresponent a aquesta lenta oxidació podria venir provocada per l'oxigen molecular o bé degut a la presència de nitrat, ja que en comparació amb perclorat l'oxidació tindria lloc més ràpidament.

²⁶ D.M. Grove, G. Van Koten, R. Zoet, J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 1379-1380

Esquema VI- 2. Síntesi dels corresponents organometàl·lics de Ni(II), **30**(NO₃) i **29**(ClO₄), i els seus corresponents complexos organometàl·lics de Ni(III), [Ni^{III}(L²)](NO₃)₂ i [Ni^{III}(L⁶)](ClO₄)₂ provinents de la lenta oxidació dels organometàl·lics de Ni(II).



En l'esquema anterior, es descriu el procés sintètic de formació del complex organometàl·lic de Ni(II) que presenta una geometria planoquadrada, on en absència d'una base externa, ha estat el propi lligand qui actua de base arrencant el protó acídic del carboni orientat cap al centre del macrocicle, donant lloc a la formació d'un 50% del complex organometàl·lic de Ni(II) i un 50% corresponent al lligand protonat, tal com ha estat demostrat per espectroscòpia ¹H-RMN de la mescla de reacció (veure **Figura VI-S 2**). Aquest fet, ens permet demostrar el caràcter mecanístic àcid-base de la reacció d'activació de l'enllaç C-H. La posterior difusió de dietilèter cap a dita solució, ens permet obtenir cristalls dels complexos organometàl·lics de Ni(II), adients per elucidar la seva estructura mitjançant difracció de raigs X.

VI.4.2.2. Caracterització dels complexos de Ni(II).

VI.4.2.2.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni^{II}(L⁶)](ClO₄).

Referent a l'espectroscòpia ¹H-NMR comentar que el Ni^{II} presenta una configuració electrònica d⁸ de spin baix i per tant, degut al seu comportament diamagnètic, ha estat possible la seva caracterització per estudis de RMN en dissolució, utilitzant CD₃CN com a dissolvent. Anàlogament als complexos de Cu^{III} descrits anteriorment, l'elevada rigidesa de la conformació que presenta en dissolució i el fet de no presentar una conversió amb la resta d'estructures conformacionals, es reflecteix en

l'observació de protons diastereotòpics. Per tant, els protons benzílics Ha_1 i Ha_2 no són equivalents magnèticament, donant lloc a una estructura hiperfina degut a l'acoblament entre les diferents senyals benzíliques. A diferència dels complexos de Cu^{III} , en el cas del complex de Ni^{II} , les senyals corresponents als diferents protons benzílics Ha_1 i Ha_2 mostren senyals amples i poc definides, i tot i variar la temperatura, no s'ha aconseguit una major resolució de les senyals benzíliques i de la resta de senyals metilèniques. Aquest fet podria ésser degut a que l'estat triplet ($S = 1$) està proper en energia, de manera, que un augment de la temperatura provoca un desplaçament de les senyals cap a zones paramagnètiques de l'espectre.

Finalment, per espectroscòpia ESI-MS en acetonitril podem observar el fragment $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)]^+$ amb una relació de m/z de 318 i amb la distribució isotòpica adient.

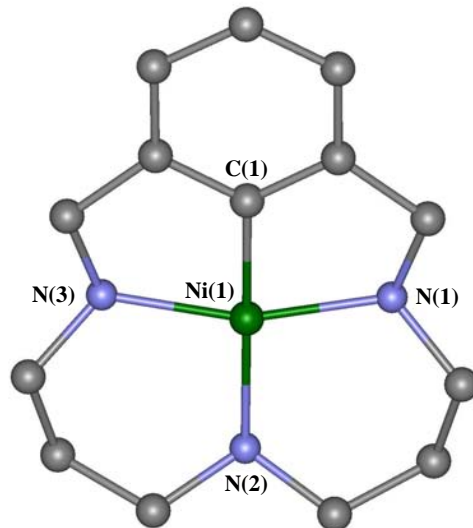
VI.4.2.2.2. Caracterització estructural dels complexos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)$ i $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)$.

Per difracció de raigs X dels complexos **29**(ClO_4) i **30**(NO_3), es pot observar l'activació de l'enllaç C-H, prèviament a l'oxidació de dits complexos. L'estructura cristal·lina de les espècies de Ni(II) es presentada en la **Figura VI- 6**, mentre que les dades cristal·logràfiques es troben recollides en la **Taula VI- 1** i els paràmetres estructurals en la **Taula VI- 3**.

Taula VI- 3. Paràmetres estructurals més rellevants dels complexos organometàl·lics de Ni(II).

	30(NO_3)	29(ClO_4)
Ni(1)-C(1)	1.833(1)	1.827(2)
Ni(1)-N(1)	1.942(1)	1.951(2)
Ni(1)-N(3)	1.945(1)	1.957(2)
Ni(1)-N(2)	2.003(1)	2.032(2)
C(1)-Ni(1)-N(1)	83.25(5)	83.44(8)
C(1)-Ni(1)-N(3)	83.46(5)	83.47(8)
N(1)-Ni(1)-N(3)	162.28(5)	164.62(7)
C(1)-Ni(1)-N(2)	179.07(5)	177.51(7)
N(1)-Ni(1)-N(2)	97.20(5)	96.23(7)
N(3)-Ni(1)-N(2)	96.25(5)	96.49(7)

(a)



(b)

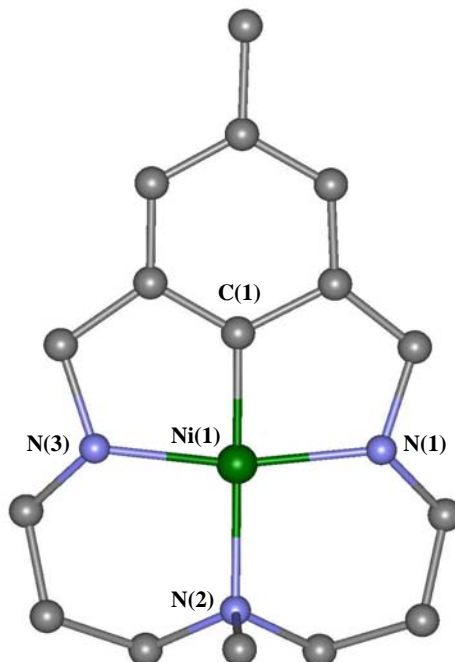


Figura VI- 6. (a) Estructura del complex organometàl·lic **30**(NO₃) on s'observa la geometria planoquadrada de dit complex i (b) estructura del complex **29**(ClO₄). En tots dos casos els àtoms d'hidrogen i els contraions han estat omesos per tal d'observar l'estructura amb major claredat.

Els complexos **29(ClO₄)** i **30(NO₃)** presenten una geometria planoquadrada distorsionada, típica d'una configuració electrònica d⁸, on el Ni(1) es troba en el centre del macrocicle i coordinat als tres àtoms de nitrogen de les amines macrocícliques i la quarta posició de coordinació és amb el C del anell aromàtic orientat cap al centre del macrocicle (geometries similars als complexos **2(ClO₄)₂** i **6(OTf)₂** de Cu(III)). Els contraions ClO₄⁻ o NO₃⁻ són feblement associats amb el centre metàl·lic.

Pel que fa referència a les distàncies d'enllaç, comentar que la distància Ni-C és de 1.833 Å per **30(NO₃)** i de 1.827 Å per **29(ClO₄)**, similar a les distàncies Ni^{II}-C en sistemes tipus *pincers* amb geometria planoquadrada, que oscil·len entre 1.814-1829 Å.²⁷ En el cas de sistemes *N-confused* porfirines, la síntesi de complexos de Ni(II) planoquadrats determina una distància Ni^{II}-C sensiblement superior, de 1.892 Å.²⁸ En **30(NO₃)** i **29(ClO₄)** la resta de distàncies Ni-N són similars a les distàncies Ni-N pels sistemes *pincers* de Van Koten,²⁷ oscil·lant entre 1.942-2.003 Å.

Per altra banda, la comparació estructural entre els complexos organometàl·lics de Cu(III) i els de Ni(II) (veure **Taula VI- 4**) mostra que la distància Ni^{II}-C és menor a la distància Cu^{III}-C. Aquest fet sorprenent, és observat amb anterioritat amb els sistemes *N-confused* porfirina, on la distància Ni^{II}-C és de 1.905(4) Å,²⁹ sensiblement més curta que la distància Cu^{III}-C que és de 1.934(3) Å.³⁰ Referent a les distàncies M-N, destacar que tant pels complexos de Ni com pels de Cu es segueix una mateixa tendència, la distància M-N₂ és relativament superior a la resta de distàncies M-N, com són la distància M-N₁ i la M-N₃, evidenciant la possibilitat que en aquests complexos de Ni(II), el metil substituït a l'amina central mostri un caràcter

²⁷ a) D.M. Grove, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263 b) J.A.M. Van Beek, G. Van Koten, M.J. Ramp, N. Coenjaarts, D.M. Grove, K. Goubitz, M. Zoutberg, C. Stam, W. Smeets, A.L. Spek, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3059-3068.

²⁸ M. Pawlicki, L. Latos-Grazyński, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4650-4660.

²⁹ H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, Y. Uwatoko, Y. Ishikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2323-2325.

³⁰ H. Furuta, H. Maeda, A. Osaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 803-807.

electroacceptor (veure efecte Meyerstein pels complexos organometàl·lics de Cu(III) en el capítol II).

Taula VI- 4. Distàncies d'enllaç dels diferents complexos de Cu(III) i Ni(II) amb els lligands HL² i HL⁶.

	2(ClO ₄) ₂	6(OTf) ₂		30(NO ₃)	29(ClO ₄)
Cu-C	1.901(2)	1.926(8)	Ni-C	1.833(1)	1.830(2)
Cu-N1	1.960(2)	1.957(7)	Ni-N1	1.942(1)	1.951(2)
Cu-N3	1.952(2)	1.963(7)	Ni-N3	1.945(1)	1.957(2)
Cu-N2	2.002(2)	2.048(7)	Ni-N2	2.003(1)	2.032(2)

VI.4.2.3. Caracterització dels complexos organometàl·lics de Ni(III).

VI.4.2.3.1. Caracterització espectroscòpica del complex [Ni^{III}(L²)](NO₃)₂.

L'espectre de RSE (ressonància de spin electrònic) de la **Figura VI- 7** correspon al complex **31(NO₃)₂**, essent aquest un espectre típic d'un complex de Ni^{III} pentacoordinat amb una geometria de piràmide de base quadrada, fruit de l'acoblament entre l'electró lliure del Ni(III) (d⁷) i l'spin nuclear del Ni^{III} (I = 3/2). Els paràmetres experimentals de RSE obtinguts són típics d'un sistema ròmbic, on, de forma general g_x > g_y > g_z, tenint uns valors de g_x = 2.280, g_y = 2.162 i g_z = 2.035 en el nostre cas. Per tant, l'estructura d'aquest complex de Ni(III) és pentacoordinada, on possiblement un dels nitrats es troba coordinat en posició axial.³¹

L'espectroscòpia paramagnètica d'aquest complex de Ni(III) està d'acord amb la caracterització per ESI-MS, espectroscòpia IR i sobretot per anàlisi elemental, que ens confirma la presència de dues molècules de contraió nitrat.¹⁵

³¹ P. Chmielewski, L. Latos-Grazyński, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 840-845.

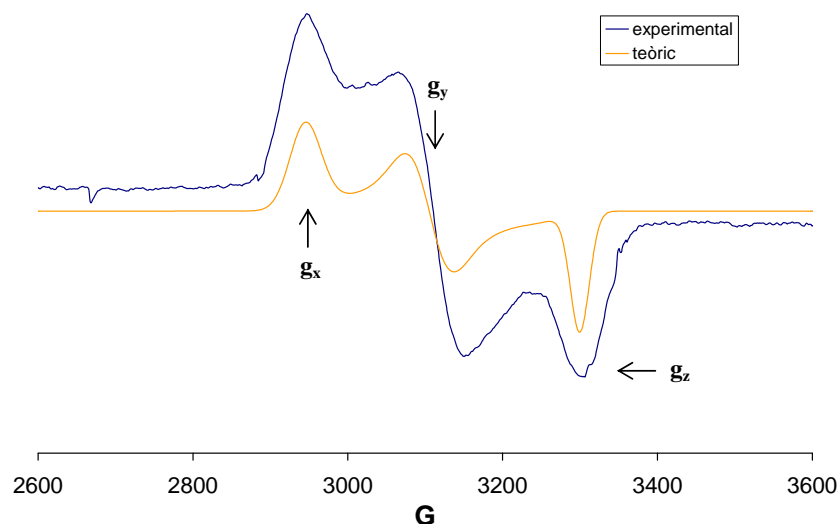


Figura VI- 7. Espectre RSE del complex $31(\text{NO}_3)_2$ amb una concentració de 1mM en acetonitril, i la seva corresponent simulació teòrica. Condicions: freqüència de microones (microwave frequency), $\nu = 9.4175$ GHz pel espectre anisotròpic, poder microones (microwave power) = 10 mW, amplitud de modulació (modulation amplitude) = 20 G, freqüència de modulació (modulation frequency)= 100 Hz.

VI.4.2.4. Cinètica de formació dels complexos organometàl·lics de Ni(II): $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)$ i $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2)](\text{NO}_3)$.

La reacció de formació dels complexos organometàl·lics de Ni(II) en acetonitril i en condicions anaeròbiques, pot ésser monitoritzada per UV-vis, observant-se un increment de l'absorbància a una longitud d'ona de 389 nm i una altra a 510 nm. La reacció a temperatura ambient té lloc en aproximadament 100 min, un temps significativament més elevat que en la formació dels organometàl·lics de Cu(III), en què a iguals condicions, triga uns pocs minuts.

Un altre punt comparatiu entre la reactivitat d'aquests lligands triazamacrocíclics amb el Ni i el Cu, és que en tots dos casos la cinètica de formació dels complexos organometàl·lics és més lenta amb el lligand HL^6 que no amb el lligand HL^2 . Aquest fet s'observa comparant els dos espectres de la **Figura VI- 8**. En el

primer espectre corresponent a la reactivitat entre el lligand HL^2 i $Ni(ClO_4)_2$, s'observa la formació d'un punt isobàstic en els 10 primers minuts, similar al que es pot detectar de manera més clara en el cas del lligand HL^6 i $Ni(ClO_4)_2$ després d'aproximadament 60 minuts.

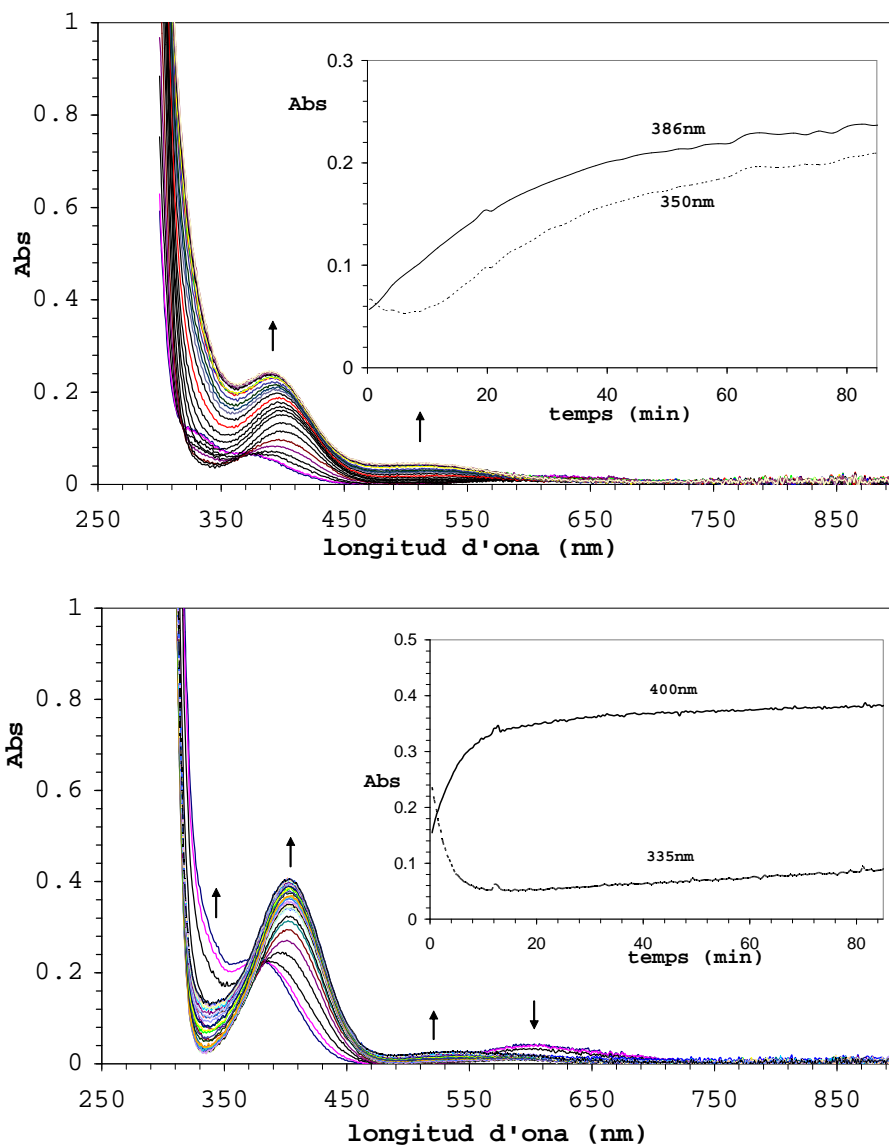


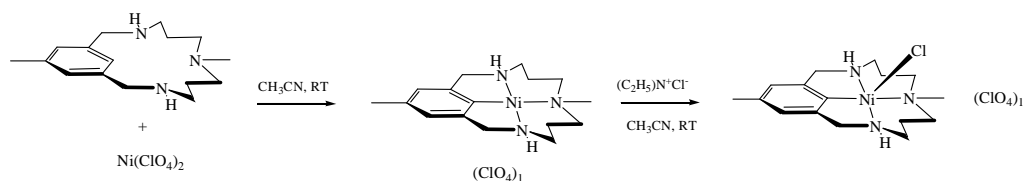
Figura VI- 8. Seguiment per UV-vis de la formació del complex organometàl·lic de Ni(II) en CH_3CN . (a) Espectre complet per la reacció a temperatura ambient entre el lligand HL^2 i $Ni^{II}(ClO_4)_2$ i el seu respectiu perfil cinètic. (b) Inici de l'espectre entre el lligand HL^6 i $Ni^{II}(ClO_4)_2$ i el seu respectiu perfil cinètic

VI.4.2.5. Reactivitat del complex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)$ amb ions clorurs: Complex $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)(\text{Cl})](\text{ClO}_4)$.

VI.4.2.5.1. Síntesi.

La reacció realitzada entre quantitats equimolars de lligand HL^6 i $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitril dóna lloc a una solució groc-taronja, corresponent al complex **29** (ClO_4), que per posterior addició d'un equivalent de clorur de tetraetilamoní $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Cl}^-]$ permet la formació d'un complex de Ni(III) (solució més taronja), on el lligand cloro es situa en posició axial, adoptant el complex una geometria de piràmide de base quadrada (determinat per RSE). Aquesta reactivitat del complex de Ni amb ions Cl^- , ens permet oxidar ràpidament el Ni(II), degut al poder electrodonador de l'àtom de clor.²⁶

Esquema VI- 3. Síntesi d'un nou complex organometàl·lic de Ni(III), estabilitzat per l'efecte donador de l'àtom de clor.



VI.4.2.5.2. Caracterització espectroscòpica.

Els resultats obtinguts per RSE, ens indiquen que es tracta d'un complex de Ni(III) d⁷ de baix spin amb una geometria de piràmide de base quadrada, on el centre metàl·lic de Ni presenta una configuració electrònica $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_z^2)^1(d_{x^2-y^2})^0$. L'espectre de RSE obtingut de la congelació de la mostra en acetonitril dóna una senyal ortoròmbica amb tres valors diferents de g. De la simulació del espectre de RSE experimental, es pot extreure els diferents valors de g ($g_x = 2.285$, $g_y = 2.135$, $g_z = 2.030$) on només g_z presenta un acoblament hiperfí ($A_{(z,z)} = 25$ G), degut a l'acoblament entre l'electró lliure del metall i l'àtom de clor ($I = 3/2$), observant quatre senyals en la zona de g_z ($2I+1$).

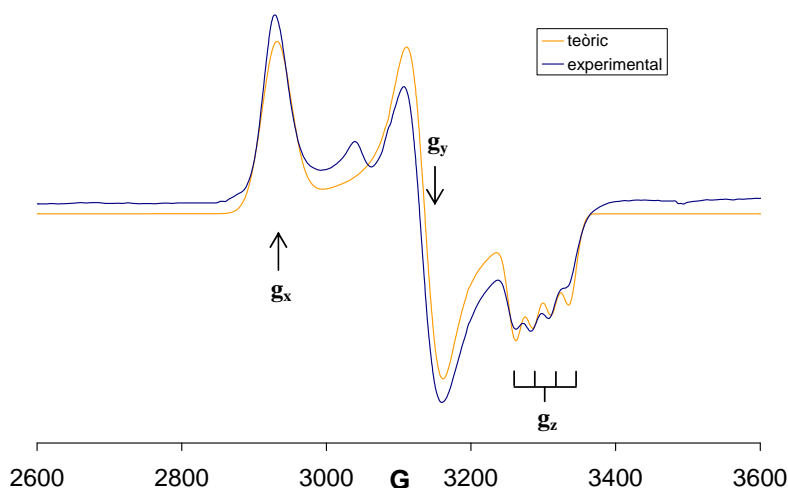


Figura VI- 9. Espectre RSE del complex **32(ClO₄)** amb una concentració de 1mM en acetonitril, i la seva corresponent simulació teòrica. Condicions: freqüència de microones (microwave frequency), $\nu = 9.4175$ GHz per l'espectre anisotròpic, poder microones (microwave power) = 10 mW, amplitud de modulació (modulation amplitude) = 20 G, freqüència de modulació (modulation frequency) = 100 Hz.

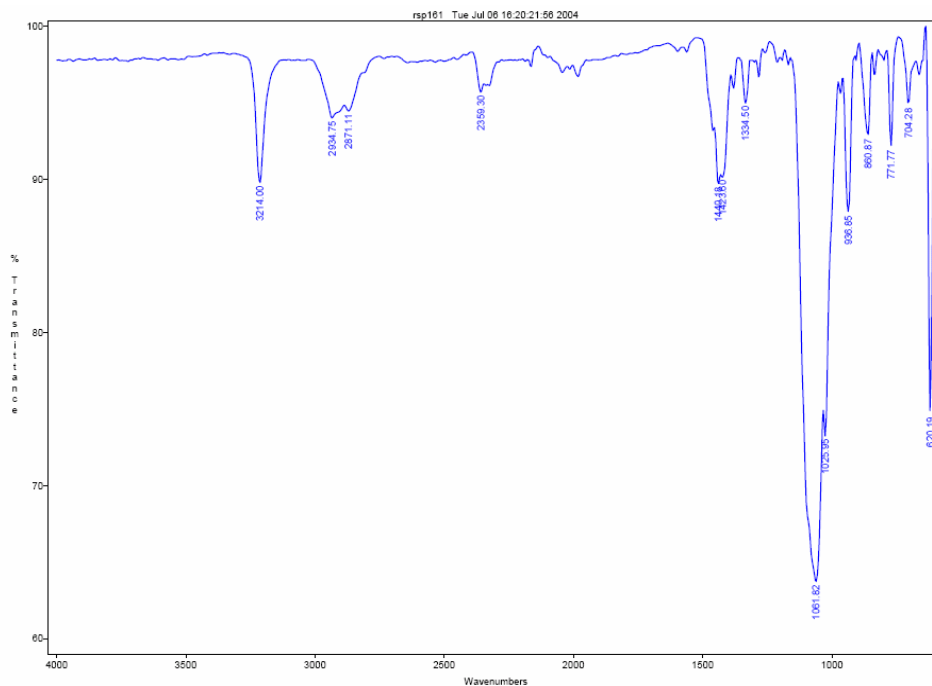
Per tant, els paràmetres paramagnètics obtinguts de la simulació de l'espectre de RSE són consistents en el fet que aquest complex sigui un exemple d'un complex de Ni(III) d^7 . A partir de la magnitud i la multiplicitat trobada pel desdoblament hiperfí del complex **32(ClO₄)**, es pot concloure que l'electró desaparellat del níquel es troba principalment involucrat amb l'únic enllaç apical M-Cl, per exemple amb l'orbital d_z^2 del níquel. En particular, g_z presenta un acoblament a un àtom de clor, essent aquest l'únic acoblament resolt en l'espectre.

Per altra banda, mitjançant espectroscòpia de masses (ESI-MS), realitzada en acetonitril s'observa la fragmentació de dit complex, observant unes distribucions isotòpiques trobades a una relació m/z de 353 corresponent al fragment $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}]^+$, a 417 corresponent al fragment $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)^+$, i finalment a 451 corresponent al pic molecular, $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}](\text{ClO}_4)^+$.

VI.5. Material Suplementari

Figura VI- S 1. (a) Espectre IR i (b) espectre ESI-MS del complex **29**(ClO₄), on s'observa el fragment majoritari [Ni^{II}(L⁶)]⁺ a una relació m/z de 318.

(a)



(b)

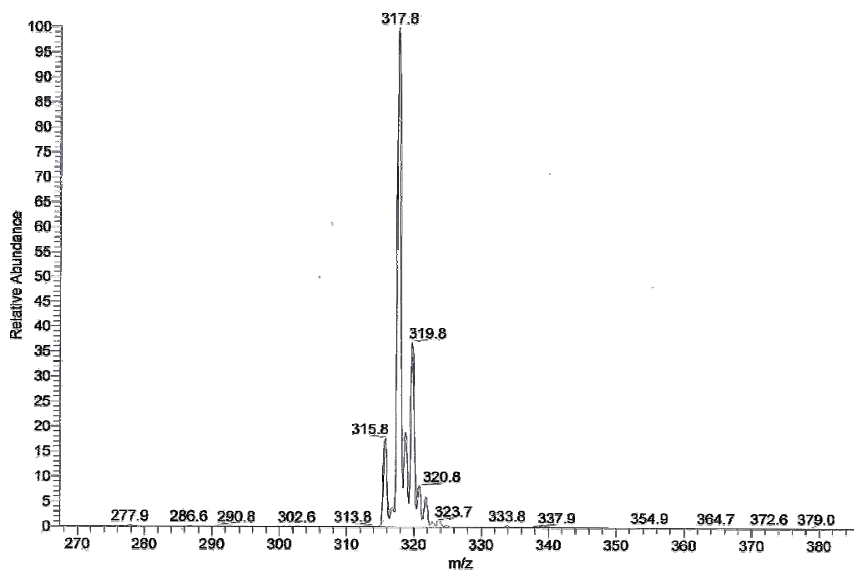
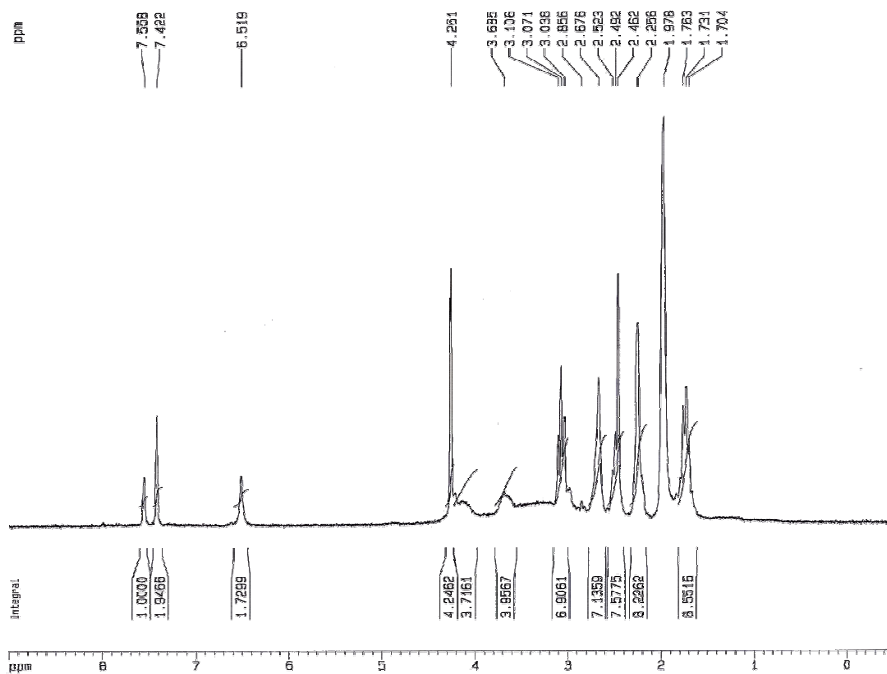


Figura VI- S 2. (a) Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, 298 K, CD_3CN) de la mescla de reacció on s'observen les dues espècies $29(\text{ClO}_4)$ i el lligand HL^6 protonat i (b) espectre de ^1H -RMN del lligand protonat.

(a)



(b)

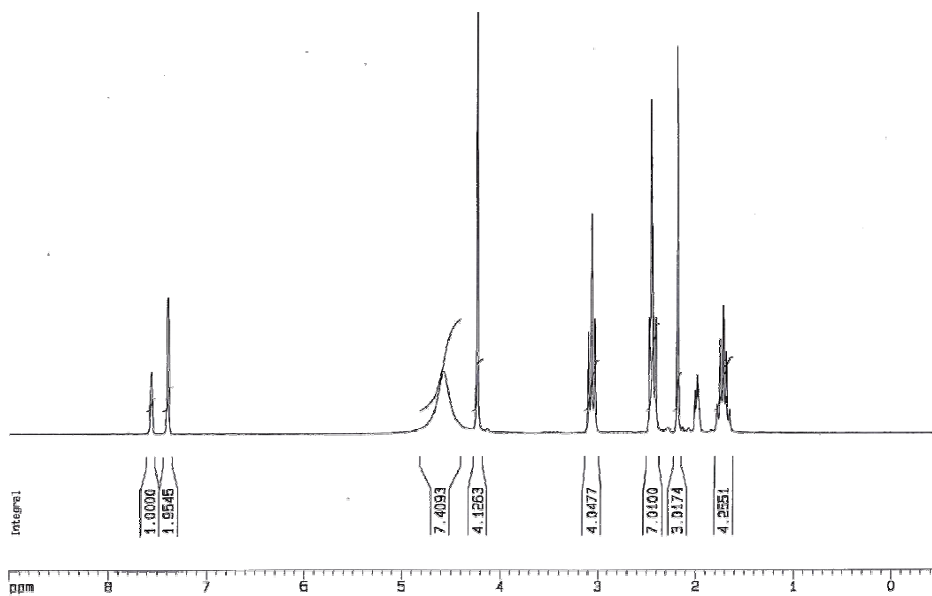


Figura VI- S 3. Representació gràfica de l'empaquetament del complex **29(ClO₄)**. Els àtoms d'hidrogen han estat omesos per una major claredat. L'expansió de la caixa en cada un dels eixos es troba indicat entre parèntesis.

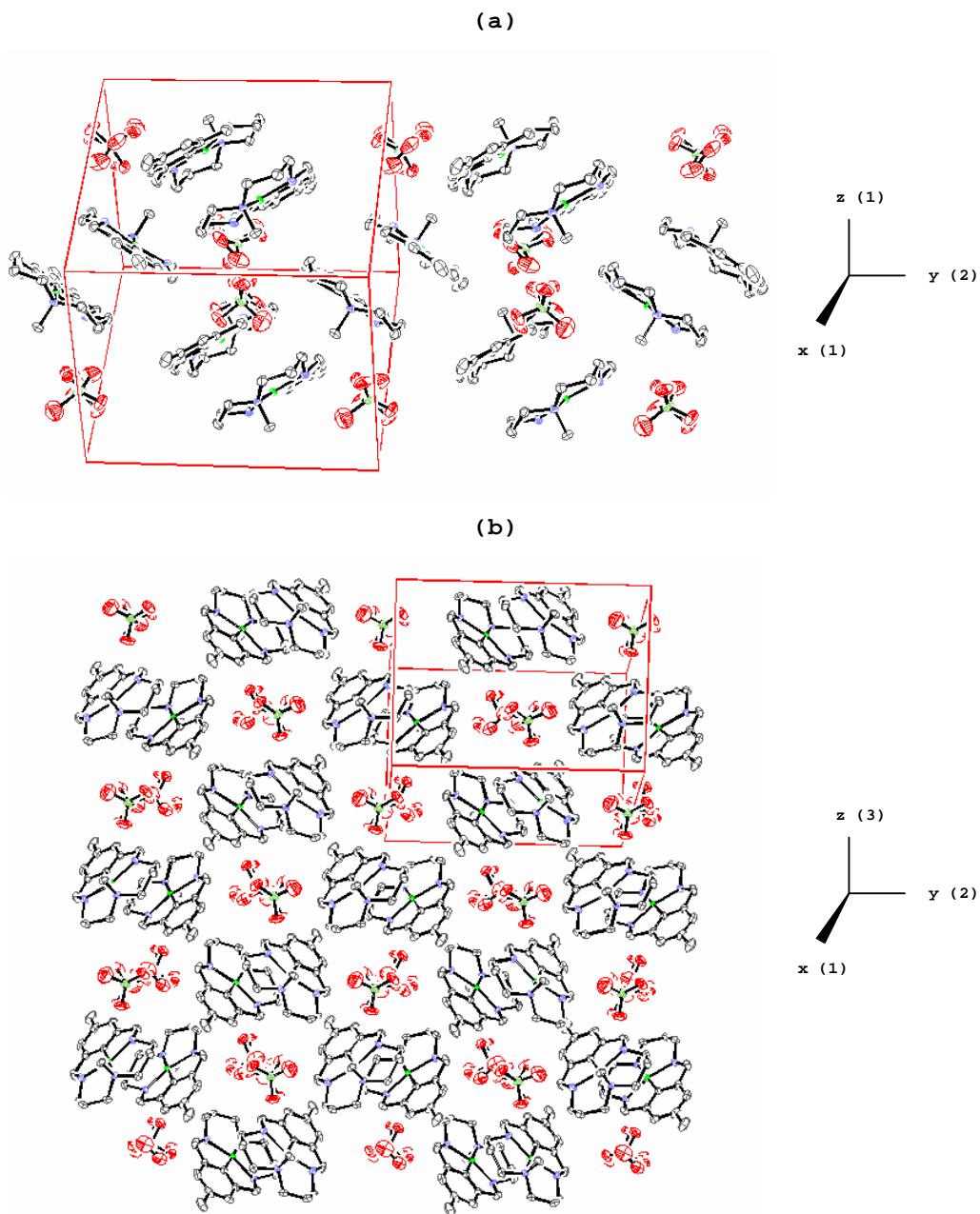
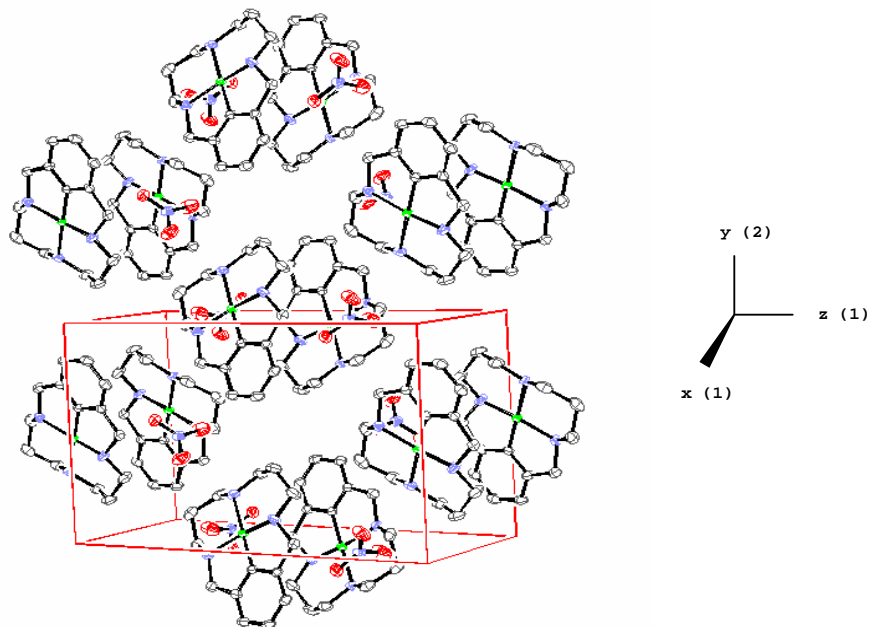


Figura VI- S 4. Diferents representacions gràfiques de l'empaquetament del complex $30(\text{NO}_3)$. Els àtoms d'hidrogen han estat omesos per una major claredat. L'expansió de la caixa en cada un dels eixos es troba indicat entre parèntesis.

(a)



(b)

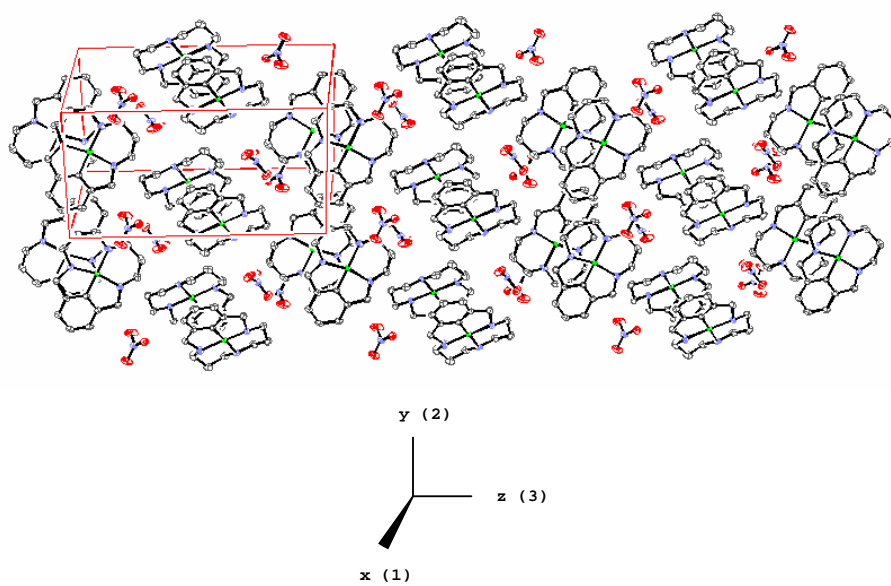
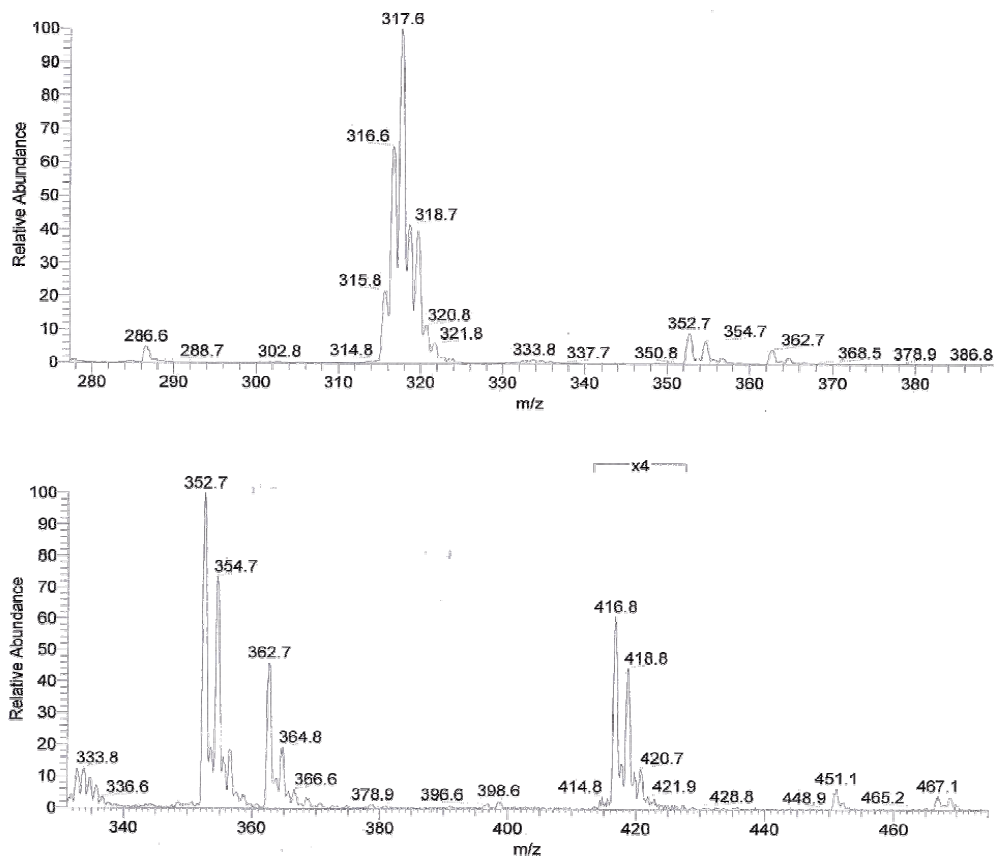


Figura VI- S 5. Espectre ESI-MS del complex $32(\text{ClO}_4)$, on s'observa els tres fragments amb una relació m/z de 451, 417 i 353 corresponents als fragments $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}](\text{ClO}_4)]-\text{H}^+$, $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)](\text{ClO}_4)^+$ i $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}]^+$, respectivament.



Capítol VII

Conclusions

VI. Conclusions

• S'ha preparat i caracteritzat una família de complexos de Cu(III) contenint lligands triazamacrocíclics, estudiant-se les seves propietats estructurals, espectroscòpiques i redox. Aquesta àmplia família de complexos tenen un gran interès perquè permeten descriure les propietats dels complexos de Cu en un estat d'oxidació poc habitual i a més ens han permès mesurar de manera quantitativa l'efecte *Meyerstein*.

• Una nova família de complexos de Cu(I) amb els lligands triazamacrocíclics es sintetitzada i caracteritzada per tècniques espectroscòpiques i estructurals, demostrant que aquests complexos presenten diferents estructures a l'estat sòlid i en dissolució. Així doncs, mentre que en dissolució es demostra per RMN que es tracta d'una espècie monomèrica, la determinació estructural per difracció de raigs X d'aquests complexos de Cu(I), ens confirma la formació d'espècies polimèriques. Per altra banda, s'ha estudiat la seva reactivitat; a) la seva implicació en la formació de lligands deuterats mitjançant l'intercanvi H/D en condicions suaus i b) la formació de complexos bisfenoxo a partir de la reactivitat entre els corresponents complexos de Cu(I) i oxigen molecular. De la mateixa manera, s'ha preparat el corresponent anàleg de Ag(I) en estat sòlid, obtenint la formació d'un polímer de Ag(I), el qual presenta a l'estat sòlid una estructura en forma de ziga-zaga, diferent a l'estructura del polímer de Cu(I), que és lineal.

• S'ha determinat i proposat el mecanisme que té lloc en l'activació de l'enllaç C-H i posterior reacció de transferència per tal d'estabilitzar els productes finals mitjançant una reacció de desproporció. El seguiment de la reacció té lloc mitjançant tècniques espectroscòpiques com UV-vis. Dit seguiment, ens permet determinar les diferents influències electròniques sobre la reacció de formació dels complexos organometàl·lics de Cu(III). A més a més, el seguiment de la

reacció a baixa temperatura ens permet determinar espectroscòpica i teòricament la formació d'un intermedi de Cu(II), i mitjançant la determinació dels paràmetres cinètics i termodinàmics es proposa un mecanisme de reacció. Posteriorment, s'ha assajat la reactivitat d'una sal de Cu(II) amb un lligand macrocíclic que conté un grup metil en el carboni orientat cap al centre del macrocicle, implicant la formació d'un intermedi agòstic. De la determinació estructural d'aquest intermedi de Cu^{II} i del lligand protonat, s'extreuen una sèrie de conclusions molt interessants, com són la demostració estructural de l'activació de l'enllaç C-C en la primera etapa de formació i de manera anàloga poder comparar-ho amb els sistemes macrocíclics HL²-HL⁶, demostrant la possible formació d'un intermedi agòstic, on es produeix l'activació de l'enllaç C-H. Aquesta similitud estaria d'acord amb els sistemes HL²-HL⁶, els quals espectroscòpica i teòricament s'havia detectat la presència d'un intermedi de característiques similars. Degut a l'acidesa d'aquest protó, i gràcies a la presència d'una base com és el propi lligand, aquest podia ésser extret donant lloc a la formació dels corresponents organometàl·lics de Cu(III). Dita estructura també representa un dels pocs exemples d'un organometàl·lic de Cu^{II}, un estat d'oxidació poc conegut dins d'aquest camp.

- S'ha descrit la reactivitat dels nous complexos organometàl·lics de Cu(III), els quals sota medi pròtic i en condicions àcides o neutres són espècies totalment estables, però en condicions bàsiques o reductores aquestes espècies reaccionen donant lloc a la formació de noves espècies de tipus bisfenoxo, on el Cu es troba en estat d'oxidació +2. S'han caracteritzat mitjançant difracció de RX, on es s'observa l'entorn químic del Cu, la geometria del complex bisfenoxo i l'hidroxilació de l'anell aromàtic.

- Finalment, s'ha descrit per primera vegada la síntesi i caracterització d'uns nous complexos organometàl·lics de Ni. Aquests són sintetitzats en base als càlculs teòrics realitzats

sobre els nostres sistemes macrocíclics. Per aquests complexos hem investigat l'efecte del metall, canviant el coure per altres metalls de la primera sèrie de transició (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) i de la segona sèrie de transició (Ru, Rh, Pd, Ag). Els resultats demostren que el Ni(II), és el metall que presenta una major capacitat de l'activació de l'enllaç C-H en aquests sistemes aromàtics. Aquests compostos s'oxiden lentament cap a complexos de Ni(III). Per altra banda, l'addició d'una sal de clor sobre una solució d'un complex de Ni(II) permet aïllar el corresponent complex de Ni(III), caracteritzat per ressonància de spin electrònic.

Conclusiones

· Se ha preparado y caracterizado una familia de complejos de Cu(III) conteniendo ligandos triazamacrocíclicos. Se ha estudiado sus propiedades estructurales, espectroscópicas y redox. Esta amplia familia de complejos contiene un gran interés porque permiten describir las propiedades de los complejos de Cu en un estado de oxidación poco habitual y además nos ha permitido medir de manera cuantitativa el *efecte Meyerstein*.

· Una nueva familia de complejos de Cu(I) con los ligandos triaza macrocíclicos es sintetizada y caracterizada mediante técnicas espectroscópicas y estructurales, demostrando que estos complejos presentan distintas estructuras en el estado sólido y en disolución. Así, mientras que en disolución se demuestra por RMN que se trata de una especie monomérica, la determinación estructural por difracción de rayos X de estos complejos de Cu(I), nos confirma la formación de especies poliméricas. Por otra parte, se ha estudiado su reactividad; a) su implicación en la formación de ligandos deuterados mediante el intercambio H/D en condiciones suaves y b) la formación de complejos bisfenoxo a partir de la reactividad entre los correspondientes complejos de Cu(I) y oxígeno molecular. De manera similar, se ha preparado el correspondiente análogo de Ag(I) en estado sólido obteniendo la formación de un polímero de Ag(I), el cual presenta en el estado

sólido, una estructura en forma de zigzag, distinta a la estructura del polímero de Cu(I) que es lineal.

· En este capítulo se determina y propone el mecanismo que tiene lugar en la activación del enlace C-H y posterior reacción de transferencia para estabilizar los productos finales mediante una reacción de desproporción. El seguimiento de la reacción tiene lugar mediante técnicas espectroscópicas como UV-vis. Este seguimiento, nos permite determinar las distintas influencias electrónicas sobre la reacción de formación de los complejos organometálicos de Cu(III). El seguimiento de la reacción a baja temperatura nos permite determinar espectroscópicamente y teóricamente la formación de un intermedio de Cu(II), y mediante la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos se propone un mecanismo de reacción. Posteriormente, se ha ensayado la reactividad de una sal de Cu(II) con un ligando macrocíclico que contiene un grupo metil en el carbono orientado hacia el centro del macrociclo, implicando la formación de un intermedio agóstico. De la determinación estructural de este intermedio de Cu(II) y del ligando protonado, se deducen una serie de conclusiones muy interesantes, cómo son la demostración estructural de la activación del enlace C-C en la etapa de formación y de manera análoga compararlo con los sistemas macrocíclicos HL²-HL⁶, demostrando la posible formación de un intermedio agóstico, en dónde se produce la activación del enlace C-H. Esta similitud estaría de acuerdo con los sistemas HL²-HL⁶, los cuales espectroscópicamente y teóricamente se había detectado la presencia de un intermedio de características similares. Debido a la acidez de este protón, y gracias a la presencia de una base, este puede ser extraído dando lugar a la formación de los correspondientes organometálicos de Cu(III). Dicha estructura también representa uno de los pocos ejemplos de un organometálico de Cu(II), un estado de oxidación poco conocido dentro de este campo.

· Se ha descrito la reactividad de los nuevos complejos organometálicos de Cu(III), los cuáles en medios próticos y en

condiciones ácidas o neutras son especies totalmente estables, pero en condiciones básicas o reductoras, estas especies reaccionan dando lugar a la formación de nuevas especies de tipo bisfenoxo, donde el Cu se encuentra en estado de oxidación +2. Se han caracterizado mediante difracción de rayos X, donde puede observarse el entorno químico del Cu, la geometría de dichos complejos y la hidroxilación del anillo aromático.

· Finalmente, se ha descrito por primera vez la síntesis y caracterización de nuevos complejos organometálicos de Ni. Estos se relacionan con los cálculos teóricos realizados sobre nuestros sistemas macrocíclicos. Para estos complejos hemos investigado el efecto del metal, cambiando el cobre por otros metales de la primera serie de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) y de la segunda serie de transición (Ru, Rh, Pd, Ag). Los resultados demuestran que el Ni(II) es el metal que presenta una mayor capacidad de activación del enlace C-H en estos sistemas aromáticos. Por otro lado, la adición de una sal de cloro sobre una solución de un complejo de Ni(II) para dar lugar a la formación de un complejo organometálico de Ni(III), los cuáles son poco conocidos.

Conclusions

· A family of Cu(III) complexes containing triaza macrocyclic ligands has been described and their structural, spectroscopic and redox properties thoroughly investigated. This family is of interest because it allows studying the properties of Cu complexes in the very unusual oxidation state III and furthermore it allows measuring the so called *Meyerstein effect* in a quantitative manner.

· A new family of Cu(I) complexes containing triaza macrocyclic ligands has been synthesized and characterized both in the solid state and in solution by spectroscopic and structural techniques. NMR spectroscopy demonstrates that the complexes adopt monomeric structures in solution. However, X-ray

diffraction analyses demonstrate a polymeric nature in the solid state. On the other hand, the reactivity of these complexes in H/D exchange reactions has been studied, demonstrating that these systems are capable of activating the C-H bond of the aromatic ring in deuterated acetone. On the other hand, the Cu(I) complexes are capable of activating O₂, leading to intramolecular aromatic hydroxylation, thus generates complexes with the general formula [(Cu^{II}₂(μ-OLⁱ)₂]²⁺. Finally, we have prepared the corresponding Ag(I) compound. X ray analysis shows that the complex adopts a lineal zigzag polymeric structure.

· We propose the mechanism for the activation C-H bond by a Cu(II) complex, coupled to a disproportionation reaction. The monitoring of this reaction has been performed at room and at low temperatures, determining the different electronic influences of the ligand on the organometallic Cu(III) formation reaction. The monitoring at low temperatures allows to observe and spectroscopically characterize a Cu(II) intermediate. Determination of the kinetic and thermodynamic parameters leads us to propose a mechanism for the reaction.

By replacing the H with a Me group, we have crystallography characterized the first example of a Cu(II) C-C agostic intermediate. This specie bears spectroscopic resemblance with the Cu(II) species formed in the aromatic C-H bond activation, and thus we propose it to be the analogous Cu(II) intermediate. Both Cu(I) and Cu(III) complexes are known in organocopper chemistry, but a stable Cu(II) complex is seldom reported. Furthermore, this specie constitutes the second example of a Cu(II) organometallic compound reported in the literature.

· We have studied the reactivity of organocopper(III) complexes under different conditions to synthesize new bisphenoxo Cu(II) complexes. These bisphenoxo complexes have been characterized by X-ray diffraction.

· A new family of Ni(II) complexes containing triaza macrocyclic ligands have been described and their structural and

spectroscopic properties thoroughly investigated. In this case, the C-H bond activation is proposed to occur via acid-base reaction. Moreover, a theoretical study of the activation of the C-H bond in aromatic systems by several transition metals has been carried out. For these specific ligands we have investigated the effect of the metal, changing the copper ion by other first (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) and second transition series metals (Ru, Rh, Pd, Ag). The results demonstrate that the Ni(II) is the ion that presents the highest capacity for activating the C-H bond in the aromatic system of the ligand. On the other hand, the addition of a chloride salt to the Ni(II) complex solution allows the formation of a new and extremely rare organometallic Ni(III) complex.

