



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI  
Facultat de Química

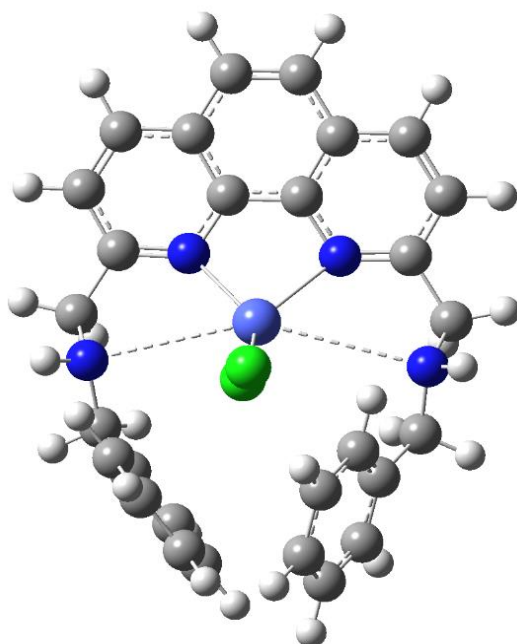


---

# SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ D'UN COMPLEX DE COBALT AMB LLIGANDS N DADORS AMB FUNCIO FOTOCATALÍTICA EN LA REDUCCIÓ DE CO<sub>2</sub>

---

TREBALL DE FI DE GRAU



ALUMNE

**Christian Pizarro Valdivia**

ÀREA D'INVESTIGACIÓ

Departament de Química Física i Inorgànica

GRUP DE RECERCA

Inncat- Innovation in catalysis

TUTORA

Anna Maria Masdeu Bultó

Data: 04/09/2023



## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar, me gustaría agradecer a mi tutora; Anna Maria Masdeu, por hacer posible este Trabajo de Fin de Grado, por su guía y correcciones, demostrando su conocimiento y experiencia en la materia. Mi estancia y experimentación han sido provechosos gracias a su tutela, permitiéndome adquirir la mayor cantidad de conocimiento posible. También me gustaría agradecer a Raquel y Josep por la ayuda que me han brindado cuando la he necesitado. Agradecer a Ramón, el técnico de RMN, por su labor y asistencia a la hora de registrar los espectros y a la Dra. María del Mar Reguero por su paciencia y consejos respecto a los cálculos computacionales. Apreciar la ayuda de la Dra. Angels Serra para entender los primeros espectros y dar los primeros pasos en estos. Agradecer el conocimiento y ayuda del Dr. Joan Carles Ronda respecto a los mecanismos de este trabajo. Me ha permitido sacar el mayor provecho posible de dicha discusión y alcanzar un grado de entendimiento mayor.*

*Quería agradecerles a Marcos, Laura, Jessica, Alba, Adriá, Oriol, Lourdes y Javi por las comidas durante el periodo de experimentación. Hicieron más amena esa etapa del trabajo y agradecer su hospitalidad.*

*Quiero nombrar a la Dra. Nassima El Aouni que me ayudó en algunos experimentos con su conocimiento y práctica en el laboratorio. No puedo olvidarme de Núria, mi compañera de laboratorio durante unas semanas. Fue una buena compañía durante los largos tiempos de reacción y ha contribuido a este trabajo midiendo la susceptibilidad magnética del complejo, calculando el campo y el spin.*

*Durante gran parte de la redacción de este trabajo he estado en unas prácticas extracurriculares y quiero mencionar a mis compañeros de prácticas: David y Carlos, que me han animado en la escritura del trabajo en dicha etapa.*

*Por otro lado, agradecer a mis padres, mi hermano y mi familia por el apoyo brindado durante no solo este periodo, sino mi vida entera. Ayudándome de distintas maneras a conseguir mis objetivos aún con las dificultades encontradas.*

*Quiero darle las gracias a mis amigos Víctor, Ismael “Isma”, Adrián, Claudia y Natalia “Nat” que me han apoyado durante la escritura de la memoria durante verano. Agradecerle a esta última sus consejos, que me han permitido mejorar en la escritura de la memoria.*

*Por último, quiero dedicar este trabajo a todos aquellos que han creído en mi y especialmente, a mi tío “Tato” que ha permanecido ingresado durante gran parte de la elaboración de este trabajo y se ha sometido a dos operaciones de gravedad. Me ha demostrado la importancia de la paciencia, lo que es ser fuerte y la esencia de la palabra dificultad. Por otro lado, también a mi hermano, que también ha estado ingresado, que me ha servido de inspiración y personifica los valores de perseverancia y trabajo.*

*Este trabajo es por y para vosotros.*

*Christian Pizarro Valdivia*

*“El impedimento a la acción posibilita la acción. El obstáculo no es una piedra en el camino; es el propio camino”.*

— **Marco Aurelio**

# ÍNDIX

<b>1. ABSTRACT</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJECTIU</b>	<b>7</b>
<b>3. INTRODUCCIÓ</b>	<b>8</b>
<b>3.1. PROBLEMÀTICA</b>	<b>8</b>
<b>3.2. FONAMENTS</b>	<b>9</b>
3.2.1. <i>LA REDUCCIÓ DEL CO<sub>2</sub> I PRODUCTES POSSIBLES</i>	10
3.2.2. <i>EL CATALITZADOR</i>	10
<b>3.3. EL PROCÉS FOTOQUÍMIC</b>	<b>11</b>
3.3.1. <i>TIPUS I: CATALITZADOR FOTOSENSIBILITZAT</i>	12
3.3.2. <i>TIPUS II: FOTOCATALITZADORS</i>	14
<b>3.4. ANTECEDENTS</b>	<b>14</b>
3.4.1. <i>HISTÒRIC</i>	14
3.4.2. <i>LOCAL</i>	15
<b>3.5. ELS COMPLEXOS DE COBALT I LIGANDS POLIPIRIDÍNICS</b>	<b>15</b>
<b>4. PART EXPERIMENTAL</b>	<b>16</b>
<b>4.1. REACTIUS</b>	<b>16</b>
<b>4.2. INSTRUMENTACIÓ, EQUIPS I TAULES DE RMN</b>	<b>18</b>
<b>4.3. PROGRAMES INFORMÀTICS EMPRATS</b>	<b>18</b>
<b>4.4. SÍNTESIS</b>	<b>19</b>
4.4.1. <i>SÍNTESIS DE 1-10-FENANTROLINA-2,9-DICARBALDEHID</i>	19
4.4.2. <i>SÍNTESI DE N,N'-DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANAMINA (PHENAMINOBEN)</i>	19
4.4.3. <i>SÍNTESI DE [N,N'-DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANAMINA]CoCl<sub>2</sub> (COPHECAT)</i>	20
<b>4.5. CÀLCULS COMPUTACIONALS</b>	<b>21</b>

---

<b>5. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>22</b>
<b>5.1. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL CARBALDEHID</b>	<b>22</b>
5.1.1. <i>SÍNTESIS DEL CARBALDEHID: L'OXIDACIÓ DE RILEY</i>	22
5.1.2. <i>ESPECTROSCÒPIA DE RMN</i>	23
<b>5.2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL PHENAMINOBEN</b>	<b>24</b>
5.2.1. <i>FORMACIÓ I REDUCCIÓ DEL N,N'-DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANIMINA</i>	24
5.2.2. <i>ESPECTROMETRIA DE MASSES AMB IONITZACIÓ PER ELECTROSPRAI (ESI-MS)</i>	26
5.2.3. <i>ESPECTROSCÒPIA DE RMN</i>	27
5.2.4. <i>ESPECTROSCÒPIA IR-ATR</i>	32
<b>5.3. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COPHECAT</b>	<b>32</b>
5.3.1. <i>LA REACCIÓ DE COMPLEXACIÓ</i>	32
5.3.2. <i>ANÀLISIS ELEMENTAL</i>	32
5.3.3. <i>CONDUCTIVITAT</i>	33
5.3.4. <i>ESPECTROMETRIA DE MASSES AMB IONITZACIÓ PER ELECTROSPRAI (ESI-MS)</i>	33
5.3.5. <i>ESPECTROSCÒPIA DE RMN</i>	34
5.3.6. <i>ESPECTROSCÒPIA FTIR-ATR</i>	35
5.3.7. <i>ESPECTROSCÒPIA D'UV-VISIBLE</i>	37
5.3.8. <i>SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA</i>	38
5.3.9. <i>ESTUDI DE LA GEOMETRIA PER CÀLCULS COMPUTACIONALS</i>	38
<b>6. CONCLUSIONS</b>	<b>40</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>42</b>
<b>8. ANNEXOS</b>	<b>48</b>
<b>8.1. ANNEX I: ESPECTRES DE RMN</b>	<b>48</b>
8.1.1. <i>ANNEX I.I: ESPECTRES RMN DE 1,10-FENANTROLINA-2,9-DICARBALDEHID</i>	48
<b>8.2. ANNEX II: CÀLCULS TEÒRICS DEL DESPLAÇAMENT QUÍMIC DE RMN</b>	<b>49</b>
8.2.1. <i>TAULA DE CÀLCULS DELS DESPLAÇAMENTS QUÍMICS DEL PHENAMINOBEN</i>	49

---

## 1. ABSTRACT

### Català

*L'augment de les emissions de CO<sub>2</sub> ha accelerat el canvi climàtic esdevenint un dels principals problemes de la societat actual. Una manera d'enfrontar-ho es el desenvolupament de tecnologies i estratègies per reduir el CO<sub>2</sub> atmosfèric utilitzant la radiació UV-visible provinent del Sol de manera foto-, electro- i fotoelectroquímica per obtenir productes d'interès sintètic com metanol, i energètic, com metà. Actualment, s'està investigant la reducció a CO per les limitacions dels processos amb més electrons; i la producció d'H<sub>2</sub> com a subproducte de reacció. S'ha sintetitzat un complex de cobalt amb un lligand N<sub>4</sub> dador basat en la 1,10-fenantrolina partint de la 2,10-dimetil-fenantrolina (neocuproïna) comercial per a ser emprat com a catalitzador per la fotoreducció de CO<sub>2</sub>. S'han utilitzant les tècniques espectroscòpiques RMN, IR, UV-visible i ESI-MS per caracteritzar el complex, obtenint resultats positius. Per conèixer el caràcter coordinant del lligand esmentat s'ha mesurat la conductivitat en solució i s'ha fet un estudi computacional per poder teoritzar i proposar la seva estructura.*

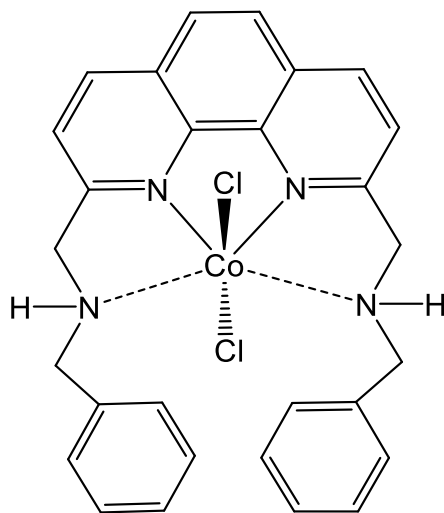
### Anglès

*Climate change has been accelerated due to the increase of CO<sub>2</sub> emissions and has become a key issue in the actual society. As a way of dealing with it many technologies and strategies have been developed for photo-, electro and photoelectrochemical UV-visible catalyzed CO<sub>2</sub> reduction using catalysts to get important synthetic products as methanol or energetic ones such as methane. Currently, many of the efforts are focused in the reduction to CO due to the limitations of more than 2 electrons reduction; and H<sub>2</sub> generation as byproduct. A cobalt complex with N<sub>4</sub> donor ligands 1,10-phenanthroline based has been synthesized starting from 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (neocuproine) reagent in order to be used as a catalyst in CO<sub>2</sub> photoreduction. These complex has been characterized by spectroscopic techniques such as IR; UV-visible, RMN and ESI-MS obtaining useful data. In order to know the coordinant characteristics of the ligand mentioned the complex's conductivity in solution has been measured. DFT computational calculations have been done in order to propose a structure for the complex.*

## 2. OBJECTIU

### Objectiu principal:

El propòsit principal d'aquest treball és sintetitzar un catalitzador de cobalt amb un lligand N4 donador basat en la 1,10-fenantrolina, amb grups amino-benzílics penjants, obtenint l'estructura indicada a la **Figura 2.1.1** Aquest catalitzador es sintetitza a partir del 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (també conegut com neocuproïna) comercial, seguit de la seva posterior caracterització.



**Figura 2.1.1** Catalitzador de cobalt amb lligand N4 donador sintetitzat en el treball.

### Objectiu Específics:

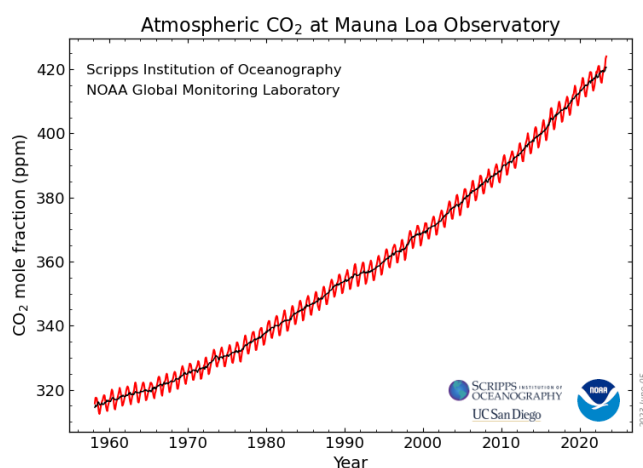
Els objectius específics d'aquest treball són:

- ❖ Caracterització del complex i lligand amb tècniques espectroscòpiques i espectromètriques:
  - Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de protó i carboni amb espectres mono- i bidimensionals.
  - Espectrometria de masses amb electrospai (ESI-MS)
  - Espectroscòpia IR.
  - Espectroscòpia UV.
  
- ❖ Caracterització de l'estructura i coordinació del catalitzador
  - Mesura de la conductivitat en dissolució
  - Mesura de la susceptibilitat magnètica.
  - Càlculs computacionals DFT de l'estructura més estable del complex.
  - Anàlisi elemental

### 3. INTRODUCCIÓ

#### 3.1. PROBLEMÀTICA

El canvi climàtic és un dels principals problemes actuals de la nostra societat i un dels reptes a enfrontar en la història de la humanitat; i és un dels més desafiants. És causat principalment per l'efecte hivernacle, que s'ha vist pertorbat essencialment per l'emissió de 4 compostos químics provinents de l'activitat humana: **diòxid de carboni**, metà, òxids de nitrogen i els clorofluorocarbonis (CFC's).<sup>1</sup> La *National Oceanic and Atmospheric Administration* del Estats Units té el registre més extens de la concentració de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera com es pot veure a la **Figura 3.1.1**, i les dades són molt preocupants.<sup>2</sup> Aquest gran augment, relacionat amb l'augment de la industrialització, és la principal causa del canvi climàtic.<sup>1</sup> Com a conseqüència, la temperatura del planeta ha augmentat 1.1° C des de l'era preindustrial, i s'espera que la diferència arribi als 1.5 °C en unes dècades i fins als 2.8 °C al final del segle si no canvia el paradigma.<sup>1,3</sup> Científics del món han concordat que aquest augment de 1.5 °C suposaria un canvi en l'habitabilitat del planeta i sofrir les pitjors conseqüències del canvi climàtic.<sup>4</sup> És **irreversible** i és **real**. Alguns d'aquests impactes s'han pogut palpar en la sequera i meteorologia irregular al territori Espanyol.



**Figura 3.1.1** Gràfic de l'evolució de la concentració de CO<sub>2</sub> enregistrat per la NOAA a l'observatori de Mauna Loa, Hawaii; a 3400 m d'altura.<sup>2</sup>

La comunitat mundial ha afrontat en conjunt aquest repte figurant com un dels **17 objectius per transformar el nostre món** per l'ONU (Organització de Nacions Unides).<sup>5,6</sup> Aquest organisme també ha creat la *United Nations Framework Convention on Climate Change* per tal de tractar-ho.<sup>5,7</sup> El 12 de desembre del 2015 es va firmar l'històric **Acord de París** on els països participants (actualment 194) es comprometien a:

- ❖ Reduir les emissions dels gasos d'efecte hivernacle per tal de limitar l'augment a 2 °C la temperatura del planeta a finals de segle, evitant a arribar als 1.5°C en unes dècades.
- ❖ Revisar els compromisos dels països signants cada cinc anys.
- ❖ Aportar ajuda financera als països per mitigar el canvi climàtic i poder adaptar-se a ell.<sup>5,8</sup>

Per tal d'aconseguir complir aquest acord és necessari reduir les emissions al 45% pel 2030 i arribar a les **zero emissions pel 2050**. Molts països i empreses s'estan compromentent a assolir les **zero emissions netes pel 2050** i arribar a la **meitat d'emissions pel 2030**.<sup>4,5</sup> El concepte de **zero emissions netes** fa referència a disminuir les emissions de gasos d'efecte hivernacle fins a zero o quasi nul; aquesta quantitat residual seria absorbida per boscos o oceans en el cicle natural.<sup>4</sup>

L'**Unió Europea** l'1 de febrer de 2023 va crear *The Green Deal Industrial Plan* per tal d'afrontar l'objectiu de les zero emissions pel 2050 des de diferents perspectives.<sup>9</sup> A **Espanya** per la seva part, es va aprovar el 3 de novembre de 2020 pel Consell de Ministres la "*Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo*" (**ELP 2050**) amb mesures d'àmbit variat des del sector tecnològic, agrícola i laboral per tal de reduir les emissions dels gasos d'efecte hivernacle pel 2050 un 90% respecte a 1990; el 10% restant seran absorbits pels **embornals de carboni**.<sup>10,11</sup> Aquests estan definits com a sistemes que extrauen el diòxid de carboni de l'atmosfera i l'emmagatzemen, el cas natural i ideal són les plantes en el seu procés fotosintètic.<sup>12</sup>

Tot i així, cal aplicar mesures i plans per arribar a aquests objectius. Segons Roberto Bocca i Stephanie Jamison, alts càrrecs del *Fòrum Econòmic Mundial* i de l'empresa *Accenture* respectivament, hi ha **4 estratègies** per tal d'aconseguir la reducció de la concentració del diòxid de carboni a l'atmosfera: aconseguir l'eficiència i circularitat sistemàtica, l'electrificació directa i calor d'origen renovable, l'hidrogen com futur vector energètic i precursor químic, i en últim lloc; capturar, utilitzar i emmagatzemar el carboni atmosfèric.<sup>13</sup> Aquesta última estratègia s'anomena **Carbon Dioxide Removal (CDR)** i existeixen diferents variants segons la manera de captar el CO<sub>2</sub> i d'utilitzar-ho:<sup>14</sup>

- ❖ *Bioenergy with carbon capture and storage (BECCS)*
- ❖ *Afforestation and reforestation (AR)*
- ❖ *Direct air capture and storage (DAACS)*
- ❖ *Soil carbon sequestration (SCS) and biochar*
- ❖ *Enhanced weathering (EW) and ocean alkalization.*
- ❖ *Ocean fertilization*<sup>14</sup>

### 3.2.FONAMENTS

Des del punt de vista químic i seguint l'estratègia dels **CDR** els estudis recents estan centrats la reducció de CO<sub>2</sub> captat per convertir-lo en **combustibles** (per emmagatzemar energia) o en **precursors** per la indústria química mitjançant la reducció emprant radiació UV-Visible solar directament (fotocatàlisi), amb electricitat generada per plaques fotovoltaïques (electroquímica) o una combinació d'ambdós.<sup>15</sup>

### 3.2.1. LA REDUCCIÓ DEL CO<sub>2</sub> I PRODUCTES POSSIBLES

La reducció utilitzant un electró del CO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub><sup>-</sup> és molt desfavorable<sup>15</sup> degut al elevat potencial de reducció i a les limitacions cinètiques degudes al canvi de geometria de lineal a angular que experimenta ( $\mathcal{E}^{0'} = -1,90$  V vs ESH [elèctrode estàndard d'hidrogen] en medi aquós i pH=7).<sup>16</sup> L'alternativa al procés de reducció esmentat és utilitzar la **transferència múltiple d'electrons assistida per protons** (“*proton-assisted multiple-electron transfer*”, MET) obtenint diferents productes i fent ús d'un catalitzador que ajudarà a resoldre els problemes de la inèrcia del CO<sub>2</sub> i de la selectivitat de la reducció.<sup>15</sup> En la **Taula 3.2.1** es poden observar les reaccions de reducció del CO<sub>2</sub> i els seus principals productes possibles, amb els seus valors possibles de potencials de reducció, que han sigut extrets de **Liu et al.**<sup>16</sup> L'augment del nombre de protons i electrons implicats en el procés desplaça els potencials de reducció cap a valors anòdics afavorint la reacció **termodinàmicament**. Per altra banda, aquest fet també implica un augment de la barrera **cinètica**. Per aquest motiu actualment és difícil aconseguir reduir el CO<sub>2</sub> amb més de 2 electrons, però és el repte final a assolir ja que significaria poder sintetitzar **metà** (per emmagatzemar energia) i **metanol** (com a precursor sintètic molt important). Actualment s'està investigant la reducció de 2 electrons per obtenir àcid fòrmic i monòxid de carboni, amb valor com gas de síntesis en la **Síntesis de Fischer-Tropsch**.<sup>16,17</sup>

**Taula 3.2.1** Potencials normal de reducció del CO<sub>2</sub> a pH=0 en solució aquosa. Font: Liu et al.<sup>16</sup>

REACCIÓ	$\mathcal{E}^0$ vs ESH (V)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.50
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.25
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.11
$\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.07
$\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.02
$\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0.06
$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.17

Existeix un problema addicional de selectivitat, relacionat amb competitivitat de la reducció de protons a hidrogen respecte la a reducció del CO<sub>2</sub> ( $\mathcal{E}^0 = 0$  V vs ENH), produint **hidrogen**, sent un producte present en la reducció amb dos electrons conjuntament amb l'**àcid fòrmic** i el **monòxid de carboni**.<sup>16</sup>

### 3.2.2. EL CATALITZADOR

Per tal d'augmentar la selectivitat de la reducció i la seva cinètica, el rol del catalitzador és primordial. Ha de ser **estable**, **actiu** i utilitzar metalls abundants a l'escorça terrestre per a ser **viabls econòmicament**. Es planteja com un repte important, però com es veurà en **3.4 ANTECEDENTS** s'han fet avanços tant en els àmbits de catàlisi molecular, per la versatilitat i capacitat per personalitzar els lligands dels complexos catalític; i en la catàlisi heterogènia.<sup>15,17</sup>

Els catalitzadors més utilitzats en la fotocatàlisi de CO<sub>2</sub> es poden dividir en **òxids metàl·lics**, **semiconductors inorgànics**, **metal-organic frameworks** (MOFs), **catalitzadors moleculars** i híbrids entre aquests i **semiconductors**.<sup>18</sup> Els MOFs s'estan estudiant de manera exhaustiva actualment per la seva estructura cristal·lina amb una alta porositat i una superfície interna elevada que permet una gran densitat de centres catalítics i una bona adsorció de CO<sub>2</sub>.<sup>19</sup>

Els **catalitzadors homogenis** tenen més interès que els heterogenis tot i que presenten menys estabilitat, però no hi ha molts que treballin en medi aquós. No obstant es pot controlar la seva reactivitat a escala molecular,<sup>15,17</sup> ja que al tenir una estructura espacial definida facilita el seu disseny, modificació, anàlisi del seu comportament lligat a l'estructura i estudis mecanístics.<sup>16</sup> Tanmateix, la seva capacitat d'absorbir llum els fan susceptibles de foto-dissociar-se o foto-isomeritzar-se. Tot i així, els catalitzadors homogenis són els que donen millors rendiments i selectivitats, i es poden solucionar els seus desavantatges suportant-los en un material inorgànic.<sup>18</sup>

Respecte el **centre metàl·lic** s'ha demostrat que compostos amb metalls de transició augmenten l'activitat del MET, atès al múltiple nombre d'estats d'oxidació disponibles.<sup>17</sup> S'han estudiat de manera exhaustiva la utilització de complexos de metalls pesants com ruteni o iridi per obtenir diferents productes de la reducció per la via foto- i electroquímica.<sup>20</sup> No obstant, els complexos de **níquel**, **coure**, **manganès**, **ferro** i **cobalt** han demostrat una bona activitat catalítica. Aquest fet i la seva abundància han portat que siguin els principals subjectes com a centres metàl·lics en la recerca.<sup>16</sup> Concretament el **cobalt**, el metall utilitzat en aquest treball, com a espècie reduïda en estat d'oxidació (I) i amb fort caràcter nucleofílic, presenta una alta activitat respecte al CO<sub>2</sub>, protons i petites molècules orgàniques.<sup>20</sup>

Per altra banda, la modificació i personalització dels **lligands** d'aquest complexos variarà la selectivitat entre els productes de reacció, amb les limitacions corresponents com s'ha comentat anteriorment.<sup>17</sup> També alteren la reactivitat del catalitzador modificant la distribució electrònica entorn el centre metàl·lic i els potencials formals de reducció permetent aconseguir les condicions requerides per la reacció.<sup>16</sup>

### 3.3.EL PROCÉS FOTOQUÍMIC

Moltes invencions artificials del ésser humà imiten o intenten imitar la perfecció trobada a la natura. La fotoreducció catalítica de CO<sub>2</sub> no és una excepció, ja que imita el procés fotosintètic que duen a terme les plantes i organismes vegetals per tal de sintetitzar carbohidrats a partir de CO<sub>2</sub>, aigua i la radiació UV-visible. Malgrat això, l'eficiència fotosintètica en plantes és menor del 0.1% degut a que no s'absorbeix totes les longituds d'ona de la llum visible i existeixen pèrdues per fotò dispersió amb el fi d'evitar danys estructurals.<sup>18</sup>

Per aquesta raó és important que la molècula que absorbeixi la radiació, el **fotosensibilitzador**, pugui absorbir en una bona finestra de longitud d'ona del visible i que aquesta no se superposi amb l'espectre d'adsorció del catalitzador per evitar pèrdues fotoquímiques.<sup>21</sup>

L'objectiu del procés fotoquímic és **reduir el catalitzador** per tal d'arribar al seu estat actiu en què podrà reduir el diòxid de carboni.<sup>15</sup> Una vegada arribat al número d'oxidació (I) (estat actiu) actuarà com a font de dos electrons pel CO<sub>2</sub> per reduir-lo a CO obtenint el metall oxidat (II), realitzant el cicle indicat a la **Figura 3.3.1**, tornarà a reduir-se fins l'estat (I).<sup>20</sup>

Es pot diferenciar entre 2 tipus de sistemes segons els components del procés: els **tipus I**, que utilitza un **catalitzador fotosensibilitzat**, i els **tipus II** amb un **fotocatalitzador**.<sup>16,17</sup>

### 3.3.1. TIPUS I: CATALITZADOR FOTOSENSIBILITZAT

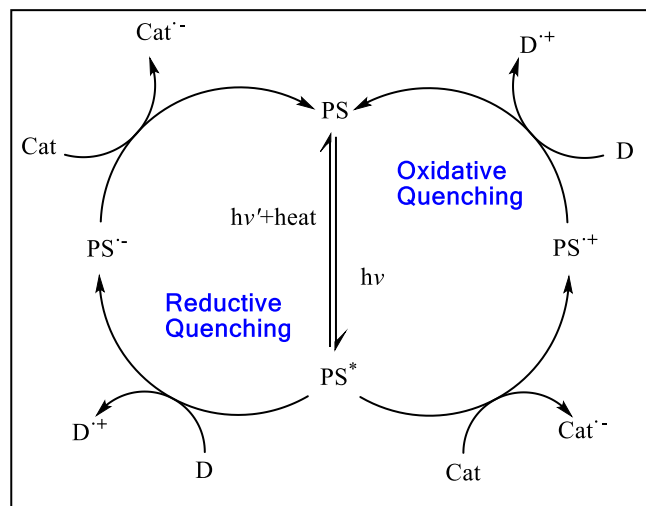
El sistema tipus I també es pot anomenar com **procés de reducció de CO<sub>2</sub> fotosensibilitzat**. Està constituït per 3 elements: el fotosensibilitzador (PS), el donador de sacrifici (D) i l'acceptor d'electrons (el catalitzador, CAT).<sup>17</sup>

El fotosensibilitzador sol ser complexos [Ru<sup>II</sup>(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> amb N<sup>^</sup>N sent lligands  $\alpha$ -diamines com la 2,2'-bipiridina i derivats, amb capacitat d'absorbir radiació visible fins als 600 nm. Com a alternativa es poden utilitzar diferents tints orgànics com la purpurina, per la seva capacitat d'absorbir llum. En rebre radiació, un electró s'excita fins l'**estat excitat de més baixa energia equilibrat tèrmicament (PS\*)** corresponent al triplet de transferència de càrrega metal-lligand ("metal-to-lligand charge transfer", MLCT) en el cas del complex esmentat.<sup>15,16</sup> Un requeriment d'aquest estat excitat és que ha de tindre suficient vida mitjana per a poder continuar el cicle amb la reacció de transferència d'electrons bimolecular corresponent, que pot ocórrer per 2 camins: per la **reductive quenching** o per la **oxidative quenching**. En la **Figura 3.3.1** es poden observar les dues vies.<sup>16</sup>

En la **reductive quenching** l'espècie **PS\*** ha de tenir un estat excitat prou oxidant per rebre un electró del donador de sacrifici (D), que solen ser amines com trietilamina (TEA) o trietanolamina (TEOA). Aquesta espècie es relaxarà obtenint un reductor fort (**PS<sup>-</sup>**) i donador de sacrifici oxidat (**D<sup>+</sup>**).<sup>15-17</sup> Aquesta espècie reductora formada, reduirà l'acceptor d'electrons, el catalitzador en aquest cas, tornant a l'estat més estable (**PS**).<sup>15</sup> Com a finalitat de que la reacció sigui **exergònica** el potencial de reducció de l'espècie PS ha de ser més positiu que el del donador d'electrons ( $\mathcal{E}(PS^*/PS^-) > \mathcal{E}(D^+/D)$ ). Aquest procés sol ser més comú que l'altra via, ja que el donador de sacrifici està present en ordres de concentració majors que el catalitzador i això permet que aquesta via estigui **afavorida cinèticament**.<sup>16</sup>

En l'altra via la reacció directa entre l'acceptor d'electrons i el fotosensibilitzador excitat és viable i per "**oxidative quenching**" aquest es relaxa convertint-se en una espècie oxidada (**PS<sup>+</sup>**), obtenint-se un catalitzador reduït amb un electró (**CAT<sup>-</sup>**) (**Figura 3.3.1**). Aleshores el donador de sacrifici "regenera" el fotosensibilitzador atorgant-li l'electró que li falta per ser estable.<sup>15</sup> Per tal que **l'activació del catalitzador sigui termodinàmicament favorable**, en aquesta via és necessari que el fotosensibilitzador excitat tingui un temps de vida llarg i un alt poder reductor respecte el catalitzador ( $\mathcal{E}(PS^+/PS^*) > \mathcal{E}(CAT/CAT^-)$ ).<sup>15,16</sup>

Tot i així és difícil que es doni aquesta condició perquè els catalitzadors utilitzats en la reducció del diòxid de carboni tenen potencials de reducció molt negatius.<sup>16</sup> Per altra banda, és important que l'acceptor d'electrons estigui present en altes concentracions pel caràcter bimolecular del “**oxidative quenching**”, però normalment està en petites quantitats.<sup>15</sup>



**Figura 3.3.1** Esquema del procés fotoquímic d'activació del catalitzador, basat en l'esquema en **Takeda et al.**<sup>15</sup>

L'altre electró necessari per activar el catalitzador pot provenir d'un nova volta del cicle fotoredox del fotosintetitzador, del producte de desprotonació del D oxidat o bé d'una altra molècula de catalitzador reduït via desproporció. Una vegada està activat el catalitzador (estat reduït), alliberarà una posició de coordinació i es coordinarà amb la molècula de monòxid de carboni formant un adducte.<sup>15</sup> En el procés electroquímic es poden subministrar electrons accessibles potencialment al catalitzador en la superfície de l'elèctrode i això fa que sigui més eficient que el procés fotoquímic.<sup>15,16</sup>

Hi ha diversos **aspectes a millorar del procés**: la transferència d'electrons entre CAT i PS<sup>-</sup> i com s'ha esmentat anteriorment;<sup>16</sup> sintetitzar PS que absorbeixin en un rang gran del visible, que sigui altament oxidant en l'estat excitat, altament reductor en l'estat reduït i estable en els estats reduïts i excitats. El catalitzador hauria de ser capaç de reduir ràpidament el CO<sub>2</sub> amb un sobrepotencial baix, absorbint poc la llum visible i essent estable durant la reacció fotoquímica.<sup>21</sup>

Cal destacar que els donadors de sacrifici, en ser normalment amines, en l'estat oxidat (donador de sacrifici oxidat) tenen tendència a abstraure àtoms d'hidrogen generant radicals que es poden reordenar estructuralment per ser més estables. Aquestes espècies tenen àtoms de carboni altament reduïts que poden reduir un altre fotosensibilitzador. En les següents equacions (1-2) està reflectit un exemple extret de **Morris et al.**<sup>17</sup>



### 3.3.2. TIPUS II: FOTOCATALITZADORS

Aquests sistemes tenen la característica que la molècula que exerceix com catalitzador també és l'encarregada de captar la radiació: actua com a catalitzador i com a fotosensibilitzador (Pcat), a diferència del tipus I. La reactivitat és similar al cas anterior: la radicació excita al fotosensibilitzador, en aquest cas al Pcat a Pcat\*. Llavors per “*excited-state reductive quenching*” amb el donador de sacrifici el Pcat es redueix a l'estat actiu i pot catalitzar la reducció de CO<sub>2</sub>. En les equacions (3-5), també extretes de **Morris et al**<sup>17</sup>, està indicat aquest procés.<sup>17</sup>



Esmentar que la problemàtica de les amines oxidades del donador de sacrifici (D) també existeix en aquests sistemes i que tots els catalitzadors del tipus II amb el fotosensibilitzador adequat poden funcionar com del tipus I.<sup>17</sup>

## 3.4. ANTECEDENTS

### 3.4.1. HISTÒRIC

El primer cas de reducció fotocatalítica del CO<sub>2</sub> amb metalls no nobles va ser desenvolupat pel grup de Lehn l'any **1982** utilitzant **CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**<sup>16</sup> com a CAT en dissolvents orgànics com acetonitril i N,N-dimetilfomamida (DMF) amb 20% d'aigua amb l'ús de TEA i TEOA com a D.<sup>15</sup> A partir d'aquest primer pas es van desenvolupar molts complexos catalítics basats en un centre metàl·lic no noble (**níquel, coure, manganès, ferro o coure**) amb lligands **macrocíclics, polipiridines, porfirines o fosfines**. El **1992** Kimura i col·laboradors van desenvolupar un catalitzador bimetal·lic format per Ni(cyclam)<sup>2+</sup>, que actuava com a centre catalític; i Ru(1,10-fenantrolina)<sub>3</sub><sup>2+</sup> com a fotosensibilitzador. Aquest sistema bimetal·lic tenia major selectivitat respecte al CO que el sistema per separat. El **2014** Wang i col·laboradors van sintetitzar un **MOF (metal-organic frameworks)**, un imidazolot zeolític basat en cobalt capaç de catalitzar la fotoreducció fins CO en condicions suaus. El **2016** es van utilitzar dos complexos de quaterpiridines amb ferro i cobalt altament eficients i selectius que conservaven aquestes característiques fins i tot utilitzant purpurina com a fotosensibilitzador. El **2017** Rao i col·laboradors van aconseguir reduir CO<sub>2</sub> a metà superant la barrera dels 2 electrons amb un complex de ferro i tetrafenilporfirina funcionalitzat amb grups trietilamoni. El **2018** en el grup de Di-Chang Zhong i col·laboradors van sintetitzar un complex heterometal·lic dinuclear amb una alta selectivitat respecte CO i elevat TON que treballava en solució aquosa. Van concloure de manera teòrica i experimental que els *dinuclear metal synergistic catalysis* (DMSC) augmenten de manera dràstica la conversió fotocatalítica de CO.<sup>16</sup> Per acabar, el **2019** Kojima i col·laboradors van sintetitzar un complex de níquel suportat en un lligand S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-tetradentat amb dues piridines penjants no coordinants. El fet més interessant del seu treball va ser el descobriment de què afegir ions Mg<sup>2+</sup> com a àcid de Lewis en el sistema augmentava de manera significant la conversió a CO.<sup>16</sup>

### 3.4.2. LOCAL

En el grup de recerca InnCAT recentment es van fer diferents experiments fotocatalítics de reducció de CO<sub>2</sub> amb complexos amb ferro i cobalt amb lligands **1-10-fenantrolina** amb grups penjants en les posicions 2 i 9. La diferència entre els diferents lligands era explicada per aquests grups penjants que variaven la selectivitat i conversió del procés. S'ha utilitzat un d'aquests complexos amb grups isopropils penjants com a referent, per sintetitzar-ho posteriorment amb grups fenils amb la perspectiva futura de provar-ho i veure diferències de conversió i selectivitat.<sup>22</sup>

## 3.5. ELS COMPLEXOS DE COBALT I LIGANDS POLIPIRIDÍNICS

Seguint els estudis sobre catàlisis electroquímica de Barbara J. Fischer i Richards Eisenberg al **1980** i de Sauvage i companys el **1984**, Tinnemans i col·laboradors el **1984** van experimentar l'àmbit de la fotoreducció de CO<sub>2</sub> amb complexos amb cyslams de níquel (II) i cobalt (II) com CAT, el complex de [Ru<sup>II</sup>(2,2-bipiridina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> com a PS, àcid ascòrbic com D i aigua com a solvent. La reacció produïa monòxid de carboni com s'esperava, però de manera minoritària; el **producte principal** era l'**hidrogen**, trobant-se amb una pèrdua de la selectivitat de la reacció i a la vegada amb una oportunitat i un descobriment molt interessant.<sup>15</sup> Aquesta selectivitat es pot explotar en l'àmbit de l'**hidrogen verd**, que ha agafat força els darrers anys. En la bibliografia hi ha descrits molts experiments efectius de complexos amb lligands **azamacrocíclics** com porfirines, basats en ftalocianines i lligands **polipiridínics** com bipiridines, 1,10-fenantrolina i derivats.<sup>15,23</sup> S'ha demostrat que aquests últims tipus de lligands tenen una **participació activa** conjuntament al rol del metall en el procés re-dox esmentat. A més en el seu disseny es busquen sistemes amb donació d'electrons o sistemes  **$\pi$  acceptors** per a poder estabilitzar cations i anions radicals.<sup>24</sup> Per altra banda, el nombre de coordinació del complex pot ser un aspecte difícil de saber.<sup>25</sup> En el cas d'aquest treball, el cobalt (II) es podrà coordinar com a màxim amb els 4 àtoms de nitrogen del lligand N4 dador i els 2 clorurs de la sal en què prové. Sense la determinació de la seva geometria experimentalment per **difracció de raigs-X**, solament es podrà plantejar una hipòtesi amb **càlculs computacionals DFT** (*density functional theory*).<sup>26</sup> No obstant se sap que els complexos de cobalt són coordinants amb els clorurs. Per altra banda, es poden comparar els resultats obtinguts amb altres complexos semblants utilitzant zinc i ferro. Els complexos de ferro solen ser pentacoordinats, encara tenint lligands tetradentats<sup>25</sup> i **Aouni et al** van demostrar per mitjà el complex de zinc de la **Figura 3.5.1** que els **ligands bipiridina bis(amina)** es coordinen de manera preferencial energèticament formant complexos **tetracoordinants** enllaçats amb 2 nitrògens dels quatre disponibles del lligand N4 dador, i dos clorurs de la sal de zinc.<sup>26</sup>

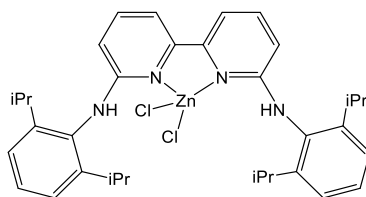






Figura 3.5.1 Lligand bipiridina bis(amina) sintetitzat per Aouni et al.<sup>26</sup>

## 4. PART EXPERIMENTAL

















### 4.1. REACTIUS

En la **Taula 4.1.1** estan indicats els reactius utilitzats, amb la seva puresa, el proveïdor i els perills corresponents.

**Taula 4.1.1** Taula amb les substàncies químiques utilitzades amb la seva puresa, proveïdors i perills.

REACTIU	Nº CAS	REF DEL PROVEÏDOR	PROVEÏDOR	PERILLS	FONT
<i>Selenium dioxide reagent grade, powder, 98%.</i>	7446-08-4	325473-100G	Sigma-Aldrich		27
<i>Neocuproine ≥98%</i>	484-11-7	.N1501-25G	Sigma-Aldrich	Segons el Reglament CE No. 1272/2008 no és una substància perillosa.	28
<i>1,4-Dioxano, para análisis, ExpertQ®, ACS, ISO, Reag. Ph Eurestabilizado con 2,5 ppm de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (BHT).)</i>	123-91-1	DI12892500	Scharlab		29
<i>Sodium Borohydride purum p.a., ≥96% (gas-volumetric),</i>	16940-66-2	71320-100G	Sigma-Aldrich		30
<i>Benzilamine ReagentPlus®, 99%,</i>	100-46-9	185701-100G	Sigma-Aldrich		31

**Taula 4.1.2** Taula amb les substàncies químiques utilitzades amb la seva puresa, proveïdors i perills. (continuació)

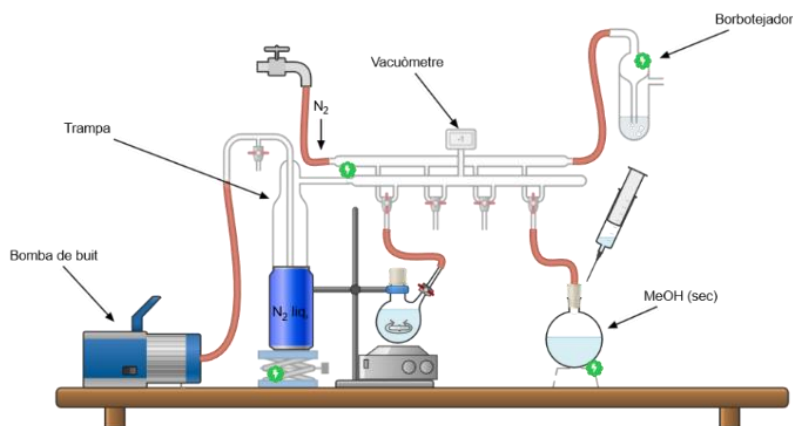
<i>Methanol, dried (max. 0,005% H<sub>2</sub>O), for analysis, ExpertQ (Karl Fischer).</i>	67-56-1	ME03042500	Scharlab	  	32
<i>Cobalto(II) cloruro hexahidrato, EssentQ®.</i>	7791-13-1	CO00250500	Scharlab	   	33
<i>Chloroform</i>	67-66-3	32211-2.5L	Honeywell	 	34
<i>Éter dietílico, certificado =&gt; 99,5% AR de análisis, estabilizado con BHT, cumple con las especificaciones analíticas de la farmacopea europea, Fisher Chemical</i>	60-29-7	D/2450/MS21	Thermo Fischer Scientific	 	35
<i>Hexà</i>	110-54-3			   	*36
<i>Chloroform D 99,80% D water&lt;0,01%</i>	865-49-6	D007HAG	Eurisotop	 	**37
<i>Dimethylsulfoxide D6</i>	2206-27-1	D010H	Eurisotop	Segons el Reglament CE No. 1272/2008 no és una substància perillosa.	**38

\*S'ha utilitzat la SDS de Sigma-Aldrich per la dificultat de trobar l'origen del hexà utilitzat.

\*\* Els perills s'han observat de la fitxa de seguretat corresponent de Sigma-Aldrich per la absència d'una pels productes en Eurisotop.

## 4.2. INSTRUMENTACIÓ, EQUIPS I TAULES DE RMN

Durant la síntesis del lligand i del complex es treballa en una **Línia de Schlenk** com la de la **Figura 4.2.1** utilitzant subministrament de nitrogen i una bomba de buit amb una trampa refrigerada amb nitrogen líquid. S'han utilitzat matrassos Schlenk i de 3 boques, un embut de decantació i un condensador per la síntesi del carbaldehid. Els experiments s'han fet en una campana extractora, excepte les pesades dels reactius.



**Figura 4.2.1** Esquema del muntatge per treballar amb atmosfera inerta, dibuixat en el software en línia Chemix.<sup>39</sup>

Els espectres de RMN es van enregistrar en un equip *Bruker AVANCE NEO 400* de 400 MHz, en cas que no s'indiqui el contrari. Els espectres d'infraroig es van enregistrar en un *JASCO FT/IR-6700* i els espectres UV en un espectròmetre *UV-visible VWR® UV-3100PC*. La conductivitat es va mesurar en un conductímetre *CRISON GLP 31*. L'espectre de masses es va mesurar de manera externa en el Servei Tècnic de Recerca de la Universitat de Girona en un Bruker *microTOF-Q II* i la anàlisi elemental també es va fer a Girona, en un Analitzador Elemental Perkin Elmer *EA2400*.

Es van utilitzar les taules "*Tablas Para La Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos Por Métodos Espectroscópicos*" de **Pretsch et al** per analitzar i predir els senyals de RMN i IR.<sup>40</sup>

## 4.3. PROGRAMES INFORMÀTICS EMPRATS

Per visualitzar els espectres de RMN i analitzar-los s'ha utilitzat el *software MestReNova*.<sup>41</sup> Per als d'infraroig es va utilitzar el *software* del proveïdor *SpectraAnalysis*.<sup>42</sup> Per representar els valors enregistrats del espectre UV-visible es van representar els punts utilitzant el Microsoft Excell.<sup>43</sup>

Per altra banda, per realitzar els càlculs quàntics d'optimització de la geometria es va utilitzar el *software* de creació d'estructures *GaussView*<sup>44</sup> i el programa de càlculs computacionals *Gaussian*<sup>45</sup> en el clúster al departament de Química Inorgànica i Química Física de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili, en la consola *maginet*.

Per tal de dibuixar les molècules, esquemes sintètics i mecanismes s'ha utilitzat el *software Chemdraw*.<sup>46</sup>

## 4.4. SÍNTESIS

En aquest apartat es detalla la síntesis de 3 compostos. Primerament es sintetitza el 1-10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid a partir de la neocuproïna. Aquest carbaldhid s'utilitza per obtenir el lligand emprat, el N,N'-difeníl-1,10-fenantrolina-2,9-dimetanamina (PHENAMINOEN) per aconseguir el complex fotocatalític [N,N'-difeníl-1,10-fenantrolina-2,9-dimetanamina]CoCl<sub>2</sub> (COPHECAT).

### 4.4.1. SÍNTESIS DE 1-10-FENANTROLINA-2,9-DICARBALDEHID

En aquesta síntesis no és necessari treballar en atmosfera inert; tanmateix, cal treballar en reflux. S'ha adaptat el procediment seguit de la bibliografia indicat per **Prasad G. et al.**<sup>47</sup>

Es pesen 2.9470 g (26.03 mmols, 2 eq) d'òxid de seleni (cristalls blancs) i es dissolen en un matràs de 2 boques amb 63 mL de 1,4-dioxà (líquid transparent) i 1.5 mL d'aigua. Es fa una solució amb 2.9348 g (13,27 mmol, 1 eq) de neocuproïna (pols beix) en 50 mL de 1,4-dioxà i s'aboca a un embut de decantació. La solució té un color groguenc i no es dissol del tot. Es porta a reflux i s'afegeix aquesta solució gota a gota a l'anterior, durant 30 minuts amb agitació. S'observa un canvi de color de transparent a groc esponjós, a taronja i vermell intens/marró. A l'acabar l'addició, es manté a reflux 1-2 hores i la solució es torna negra-marronosa fosc. Posteriorment, la solució es filtra ràpidament en calent amb una placa porosa amb zelita utilitzant una bomba de buit. L'extracte es deixa al congelador una nit perquè precipiti. Un cop precipitada la solució, s'observa un color vermell sang juntament amb cristalls primers i blancs. Es deixa refredar a temperatura ambient. Posteriorment, es filtra amb un embut Büchner i les aigües mare es concentren deixant-les precipitar a la nevera per tal de recuperar més producte l'endemà. El sòlid restant al paper de filtre es renta quatre vegades amb èter etílic en abundància i es deixa assecar amb el kitasato i el buit activat. Per últim, s'asseca dins d'un dessecador amb buit i es pesa el producte de color **beix**.

Al dia següent, es segueix el mateix procediment amb les aigües mare concentrades. Repetir aquesta metodologia fins obtenir el màxim de producte possible i que les aigües mares perdin color. Globalment s'obté un **rendiment de reacció del 51%**.<sup>47</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.36 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H), 8.80 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 2H), 8.31 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.29 (s, 2H).

Per consultar-ho veure **ANNEX I.I: Espectres RMN de 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid**

### 4.4.2. SÍNTESI DE N,N'-DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANAMINA (PHENAMINOEN)

La síntesi del N,N'-difeníl-1,10-fenantrolina-2,9-dimetanamina, a partir ara referenciat com "PHENAMINOEN", està basada en el procediment reportat per **Hongwei Sun et al.** En l'experimentació es treballa en atmosfera inert per evitar pèrdues en la reacció (s'explicarà amb més detall a l'apartat **5.1 SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DEL CARBALDEHID**).<sup>48</sup>

Primer s'aboquen 0.1884 g (0.7976 mmol, 1 eq.) de l'1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldèhid prèviament sintetitzat en un matràs Schlenk de fons rodó. Seguidament, es pipeteja 50 mL de metanol sec, prèviament destil·lat o assecat amb zeolites, i s'afegeix amb una micropipeta 175  $\mu$ L (1.6 mmol, 2 eq.) de la bencilamina. La solució té un color beix nuvolós amb textura lletosa. A les 24 h d'agitació a temperatura ambient la solució s'aclareix tornant-se transparent marronosa quasi taronja. Després, s'afegeix borohidrur de sodi en excés (0.6409 g, 16.94 mmol, 21.2 eq.) en petites porcions, observant el despreniment de bombolles, l'escalfament del matràs i la solució es torna d'un color més intens.

Posteriorment, es deixa agitar unes altres 24 h, amb canvi de color a taronja, vermell i finalment marronós/verd intens. A l'acabar l'agitació, s'evapora fins a sequedat amb un rotavapor i es dissol en 25 mL d'aigua. S'extrau 3 vegades amb 20 mL de  $\text{CHCl}_3$  veient gotes de color negre a la interfase i l'extracte orgànic de color groguenc es seca amb  $\text{MgSO}_4$  anhidre. Posteriorment, es torna a evaporar a sequedat amb el rotavapor obtenint un oli groguenc/marronós. En últim lloc, per purificar-ho es dissol en poc volum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un matràs de fons rodó, i s'afegeix èter etílic amb una pipeta Pasteur deixant que baixi per la paret del matràs. Una vegada que comenci a aparèixer una suspensió, es deixa refredar i recristal·litzar a la nevera un dia. Es rotavapora fins a la meitat del volum i es fa el mateix procés amb hexà enlloc del èter. Al dia següent, es torna a portar a sequedat, es fa un rentat amb hexà tres vegades i s'asseca amb una bomba de buit unes hores per tal d'evaporar la humitat i dissolvents. Finalment s'obté un sòlid **marronós clar** amb un rendiment del **47%**.<sup>48</sup>

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  8.18 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.75 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.44 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 7.33 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.25 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 4.32 (s, 4H), 3.96 (s, 4H), 3.12 (s, 2H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  160.64, 145.45, 140.27, 136.72, 128.60, 128.58, 127.96, 127.21, 126.10, 122.47, 55.60, 53.99.

**IR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3262.85 (prima, m), 3023.26 (m), 2900.54 (m), 2856.36 (m), 1609.04 (d), 1587.04 (d), 1493.17 (m), 1475.11 (m), 1450.07 (m), 1199.86 (m), 1119.77 (m), 1027.51 (d), 882.94 (f), 752.40 (f), 718.09 (f) 697.99 (f).

Els corresponents espectres s'adjunten a l'apartat **5. RESULTATS I DISCUSSIÓ**.

#### 4.4.3. SÍNTESI DE $[N,N'$ -DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANAMINA] $\text{CoCl}_2$ (COPHECAT)

La síntesi del  $[N,N'$ -difeníl-1,10-fenantrolina-2,9-dimetanamina] $\text{CoCl}_2$  ha estat adaptada pel procediment reportat **Wang, F. et al.** És molt important treballar amb atmosfera inert amb la Línia de Schlenk durant tota la síntesi ja que el cobalt (II) té tendència a oxidar-se al formar complexos. A partir d'ara es referirà al complex com **COPHECAT**.<sup>20</sup>

Es pesen 0.0975 g (0.233 mmol, 1.1 eq.) del lligand **BENZAMINOPHEN** i s'aboquen a un matràs aforat amb 3 boques prèviament purgat. S'afegeixen 7 mL de metanol amb agitació constant i s'obté una solució transparent de color groc. Posteriorment, es purga un matràs Schlenk i es fa una solució amb 0.0507 g (0.213 mmol, 1 eq) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (cristalls púrpura) amb 7 mL de metanol i s'agita per obtenir una solució transparent fúcsia. Es transvasa amb pressió positiva de nitrogen la solució a l'embut de decantació i s'aboca gota a gota a la primera solució durant uns 15 minuts, s'observarà que la solució s'enfosqueix fins a un color marronós. Després, s'agita durant 5 hores. Una vegada s'ha completat la reacció, s'aboca a un matràs d'una boca i es rotavapora fins a la meitat del volum. A continuació, s'afegeix èter etílic amb una pipeta Pasteur deixant caure per la paret del matràs i s'introdueix sobre un bany de gel fins que el producte cristal·litzi. Llavors es treu el sobrenedant amb una pipeta Pasteur i es renta tres vegades amb èter etílic en cas que no hi hagi cristalls. Si està molt pur el precipitat i s'afegeix èter en excés provoca que la solució i el precipitat es tornin de color verd.<sup>20</sup>

La solució que conté el precipitat s'asseca amb compte amb una bomba de buit i es recupera una pols de color rosa. S'introdueix en un vial prèviament tarat i s'asseca unes hores en un dessecador. En cas que el sobrenedant tingui color, es concentra a meitat de volum amb el rotavapor, afegir èter i submergir en bany de gel. S'observarà un precipitat sòlid cristal·lí de color **rosa**. Si les aigües mares segueixen amb color, repetir el procediment esmentat. Per últim, es pesen les fraccions i s'obté un **rendiment global del 40%**.<sup>20</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  218.85 (s), 102.73 (s), 74.95 (s), 14.42 (s), 14.16 (s), 12.48 (s), 10.84 (s), 9.10 (s), 7.26 (s) (enregistrat en un equip Varian NMRSYS 400)

**UV-VISIBLE (en acetonitril):** [ $\epsilon$ ]=0.0816 mmol/L  $\lambda$ =234 nm, 273 nm;

$\epsilon$ = 34286.76  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , 30465.69

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3202.22 (ample); 3065.3 (m); 3028.66 (m); 2913.91 (m); 2847.38 (m); 1624.73 (d); 1599.66 (m); 1593.88 (m); 1500.35 (m); 1451.17 (m); 1208.18 (m); 1196.61 (m); 1127.19 (m); 1075.12 (m); 1056.8 (m); 1026.91 (m); 853.347 (f) 747.281 (f); 726.068 (f); 693.284 (m).

Consultar els espectres a l'apartat **5. RESULTATS I DISCUSSIÓ**.

#### **4.5. CÀLCULS COMPUTACIONALS**

Es va utilitzar la química computacional per a trobar la geometria més estable de la molècula i la seva coordinació. Es va optimitzar la geometria fent ús del mètode **Ground State DFT Unrestricted B3LYP** amb la base **6-31G** sense cap expansió d'orbitals i amb càrrega de complex neutra. Es va fer l'experimentació amb el baix i alt spin abans de saber el camp del complex provant les coordinacions 6, 5 (traient un enllaç amb el N separant el grup de l'àtom de cobalt o bé allunyant-lo tot fent girar  $180^\circ$  l'angle diedre) o 4 (provant amb les combinacions esmentades).

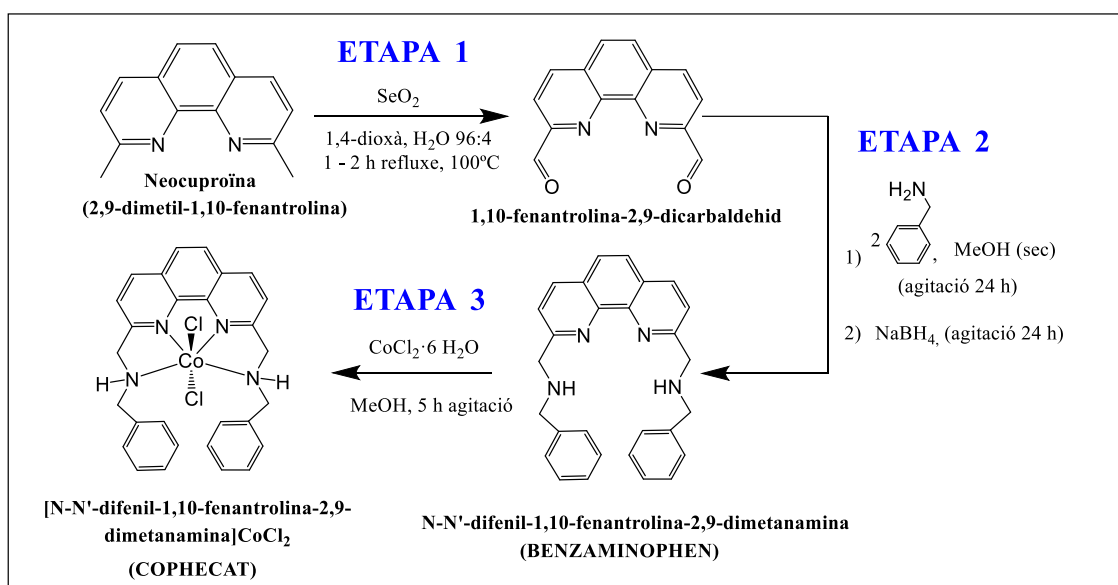
## 5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

En els següents apartats s'expliquen els resultats obtinguts del anàlisi dels mecanismes possibles i de les tècniques de caracterització emprades. Els resultats obtinguts corresponen als més representatius de les mostres sintetitzades. Les mostres amb l'etiqueta CPV han sigut sintetitzades durant aquest treball.

### 5.1. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL CARBALDEHID

#### 5.1.1. SÍNTESI DEL CARBALDEHID: L'OXIDACIÓ DE RILEY

La primera etapa de la reacció, que es pot observar en la **Figura 5.1.1**, és l'**oxidació del 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina o neocuproïna**, on l'òxid de seleni oxida els metils a aldehyd. L'origen de la utilització de l'òxid de seleni com a agent oxidant es remunta al 1932 quan **Riley et al** van utilitzar aquest compost per oxidar grups metils, metins o metilens en posició alfa a aldehyds i cetones per obtenir el compost 1,2-dicarbonilic corresponent.<sup>49,50</sup> Més tard al 1935 **Riley et al** van observar que permetia oxidar posicions al·líliques.<sup>51</sup> Aquestes reaccions amb l'òxid de seleni tenen una gran importància sintèticament i porten el nom del seu descobridor en honor seu.



**Figura 5.1.1** Síntesi del complex de cobalt(II), amb etapes intermitjtes, a partir de la neocuproïna.

L'**oxidació de Riley** a grans trets consta de 2 etapes: una **ene-reacció** i un **reordenament [2,3]-sigmatròpic**. En les dues variants l'esquema de reacció és quasi idèntic, arribant a compartir intermedis semblants, on únicament es canvia un carboni per un àtom d'oxigen del substrat. Fixant-nos en els mecanismes proposats a la **Figura 5.1.2** i la **Figura 5.1.3** basats en **Ra et al** i **Vardhan Vutturi**; en la **ene-reacció** un **enòfil**, definit com una espècie insaturada com és l'òxid de seleni; reacciona de manera pericíclica amb un **ene-donador**, que pot ser un alquè amb protons en les posicions al·líliques o un grup carbonil o els seus derivats (imines) amb protons a les posicions  $\alpha$  [1]. Posteriorment, la molècula sofreix un **reordenament [2,3]-sigmatròpic** [2].<sup>50,52,53</sup>

En el cas a) la molècula es reordena novament donant el compost 1,2-dicarbonílic obtenint seleni (0) i aigua [3 i 4]. En el cas b) és on hi ha més alternatives: amb presència d'aigua la molècula s'hidrolitza desprenent aigua i compostos de seleni(II) juntament al alcohol al·lílic; mentre que en absència d'aigua, amb dissolvents com metanol o dioxà, la molècula es reordena d'igual manera que el comentat en el cas a).<sup>50,52,53</sup>

### a) Oxidació en alfa a carbonils

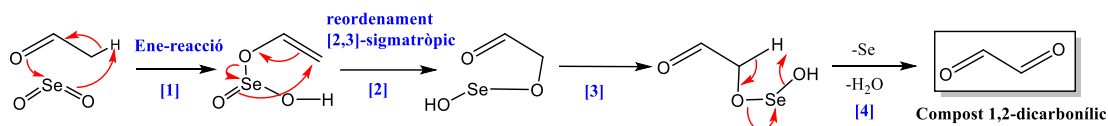


Figura 5.1.2 Mecanisme de l'oxidació de Riley de l'oxidació en alfa a carbonils. Font: **Vardhan Vutturi**.<sup>50</sup>

### b) Oxidació al·lílica

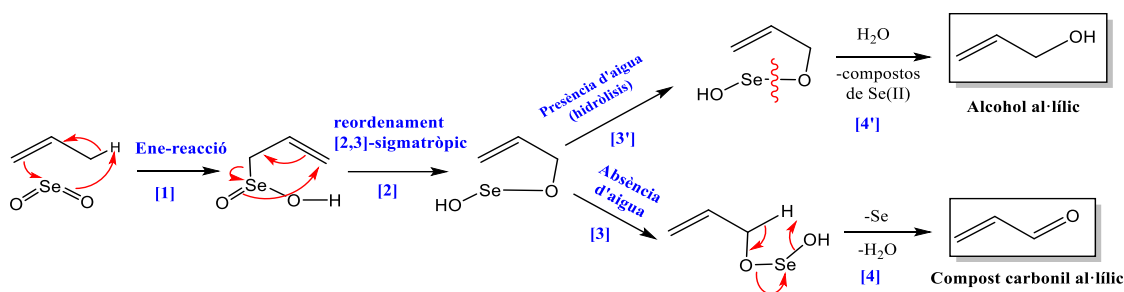


Figura 5.1.3 Mecanisme de l'oxidació de Riley de l'oxidació al·lílica. Font: **Vardhan Vutturi**.<sup>50</sup>

En el cas tractat en la síntesi amb la neocuproïna hi ha presència de grup imina que és un derivat carbonílic i el metil que s'oxida està en posició alfa. Llavors, sent una **oxidació de Riley** es podria considerar com una **oxidació en alfa a carboni carbonílic** segons el mecanisme proposat a la **Figura 5.1.4**.

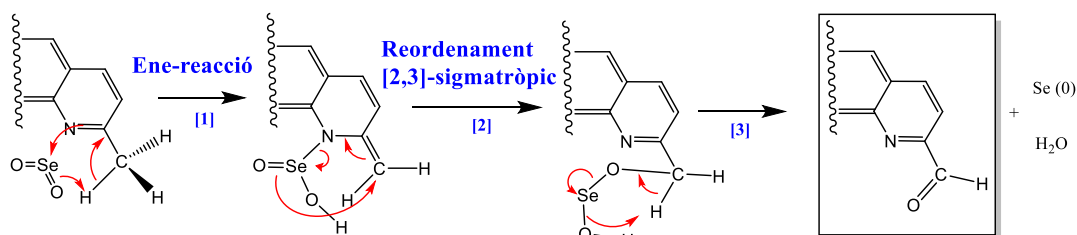


Figura 5.1.4 Mecanisme proposat de l'oxidació de Riley de la neocuproïna, basat en **Ra et al** i **Vardhan Vutturi**.<sup>50,53</sup>

## 5.1.2. ESPECTROSCÒPIA DE RMN

Per fer les assignacions de protons s'utilitzarà els valors de desplaçament químics esperats calculats en **8.2 ANNEX II: CÀLCULS TEÒRICS DEL DESPLAÇAMENT QUÍMIC DE RMN** amb les taules de RMN esmentades anteriorment. Vull destacar 2 aspectes de l'espectre del carbaldehid de la mostra CPV\_002, indicat a la **Figura 8.1.1**. El primer és la presència d'un **doblet** en el **senyal** del protó **d'aldehid**. Aquest fet indica un acoblament feble amb un altre protó, el corresponent a 8.8 ppm com a doblet de doblet compartint una constant d'acoblament petita ( $J=0.8$  Hz).

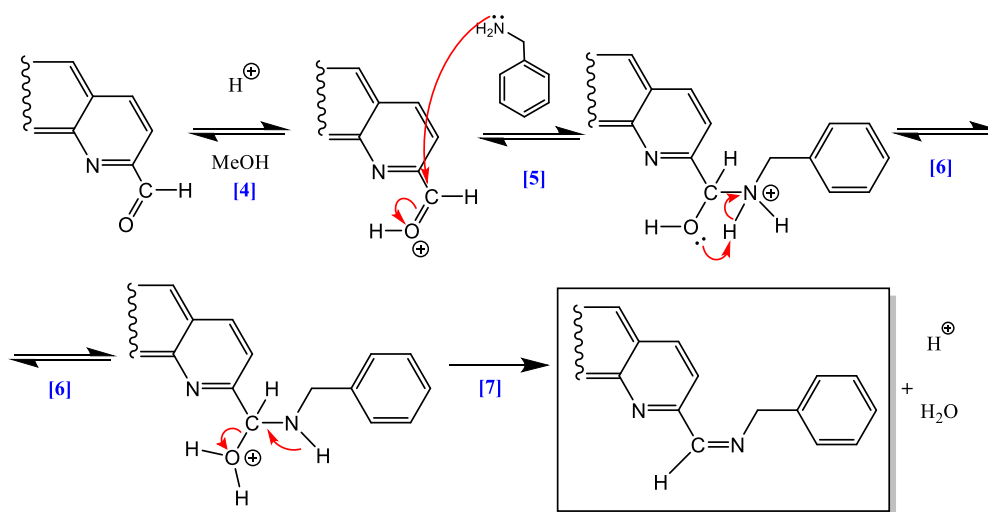
Aquest protó està en les posicions 3 i 8 de la fenantrolina. Amb una mostra del carbaldehid prèviament sintetitzada en el grup de recerca (mostra ASV\_52) es va fer un experiment NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) monodimensional en l'equip Varian NMRSYS 400 irradiant selectivament el senyal d'aldehid, mostrat en **Figura 8.1.2**. Es va observar que s'intercanviava amb el senyal de dioxà del seu espectre de RMN-<sup>1</sup>H i que el protó esmentat sofria efecte *Nuclear Overhauser* (NOE). Per tant, els protons d'aldehid i els de les posicions 3 i 8 estan propers espacialment (**acoblament escalar**), amb els grups carbonils apuntant cap a dins de la molècula i deixant aquests protons en posició de ziga-zaga permetent un acoblament entre 4 enllaços amb una constant d'acoblament petita.

L'altre aspecte a comentar ve relacionat amb un pic idèntic al de l'aldehid però molt més petit al seu costat. Aquest fet va fer sospitar de la **presència del monoaldehid** o de la neocuproïna no reaccionada. Per confirmar-ho es va mirar de trobar el pic dels metils de la neocuproïna amb l'ajuda de la *database* d'espectres *Spectrabase* entorn als 2.8 ppm.<sup>54</sup> Es va trobar un pic que integrava 3 protons respecte al pic esmentat anteriorment que n'integrava 1. Per tan s'ha pogut confirmar la presència del **monocarbaldehid** com a subproducte de reacció. L'espècie **mono-** de la mostra CPV\_002 estava en un **3%** i la di- en un **97%**, sent el producte majoritari.

## 5.2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL PHENAMINO BEN

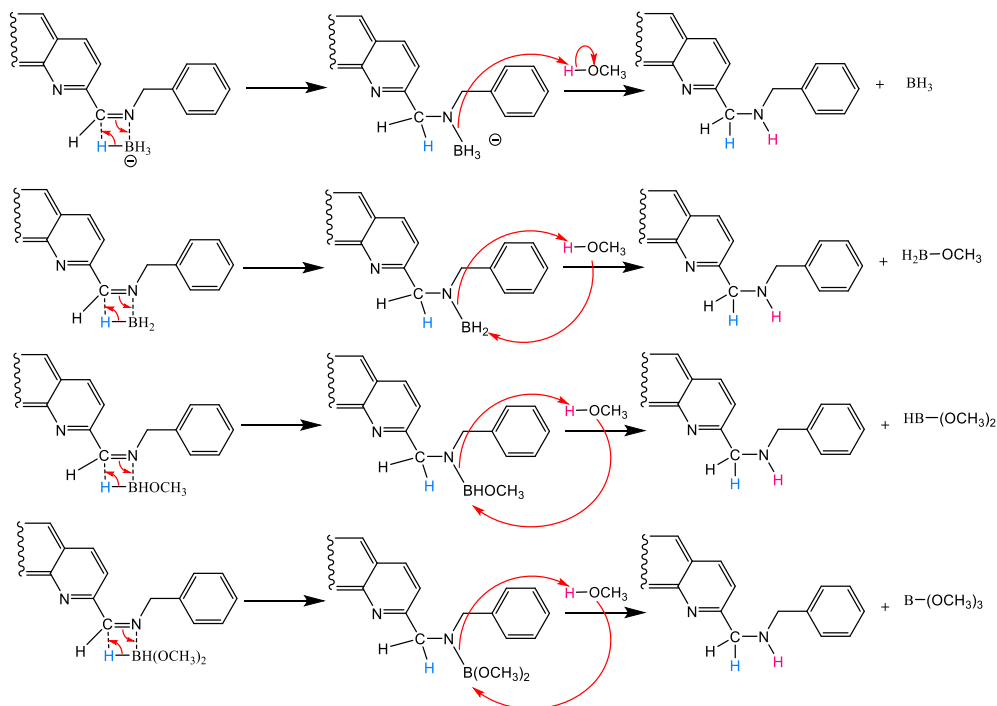
### 5.2.1. FORMACIÓ I REDUCCIÓ DEL *N,N'*-DIFENIL-1,10-FENANTROLINA-2,9-DIMETANIMINA

En la segona etapa un **aldehid** reacciona amb una **amina primària** per formar una **imina** o **base de Schiff**. Seguint el mecanisme proposat a la **Figura 5.2.1** basat en el mecanisme típic de formació d'imes de **McMurry J. et al**, primer es protona el carbonil. Els protons normalment provenen del catalitzador àcid utilitzat en aquest tipus de reacció; en absència d'aquest l'única font de protons és el dissolvent; en el cas treballat és el metanol [4].<sup>55</sup>



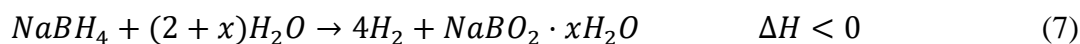
**Figura 5.2.1** Mecanisme proposat de la formació de la imina, basat en l'esquema convencional de formació d'imes en **McMurry et al.**<sup>55</sup>

Després ocorre l'adició nucleòfila de la bencilamina a l'aldehid [5] generant una espècie catiònica que es reordena per generar una molècula d'aigua com a grup sortint [6] que s'acaba expulsant recuperant el protó inicial i obtenint la imina [7]. Un cop formada la imina es redueix amb borohidruir de sodi seguint l'esquema en la **Figura 5.2.2** per obtenir el lligand **PHENAMINO BEN**. Com es pot observar en la figura esmentada una molècula de borohidruir de sodi pot reduir 4 grups imina obtenint finalment borat de metil. Després d'haver assecat la mescla de reacció i afegir aigua aquesta sal descompon a àcid bòric i metanol, que són solubles en aigua i migraran a aquesta fase en l'extracció conjuntament amb la bencilamina no reaccionada.



**Figura 5.2.2** Mecanisme de la reducció de la imina amb borohidruir sòdic.

Durant la síntesi es va observar el despreniment de bombolles en la solució reaccionant i un lleu augment de la temperatura del matràs. Aquestes dues característiques indiquen la producció d'hidrogen per la hidròlisi del borohidruir de sodi; reacció comuna en medi aquós. L'estequiometria de la reacció idealment seria segons l'equació (6), però realment passa com la (7).<sup>56</sup>

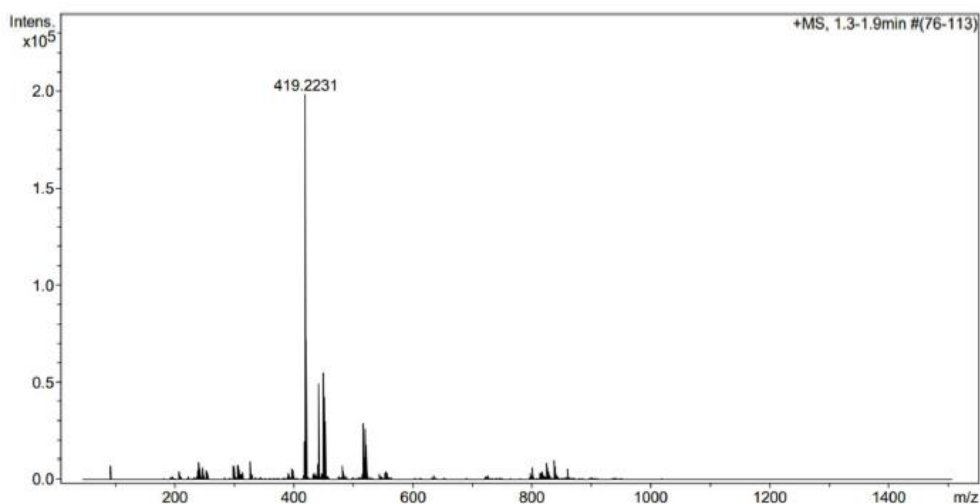


Sintèticament, es va poder observar la importància de desplaçar l'equilibri en la formació de la imina utilitzant bencilamina en excés per obtenir millors rendiments. Al ser soluble en aigua com s'ha comentat no hi ha problemes de separació del producte final. Pel que fa a l'etapa de purificació del producte final es va constatar que l'hexà va donar millors resultats com a dissolvent de recristal·lització del **PHENAMINO BEN** que l'èter etílic per la seva menor polaritat; millorant els rendiments. L'ús de bany de gel va permetre un procés de cristal·lització més homogeni que a la nevera.

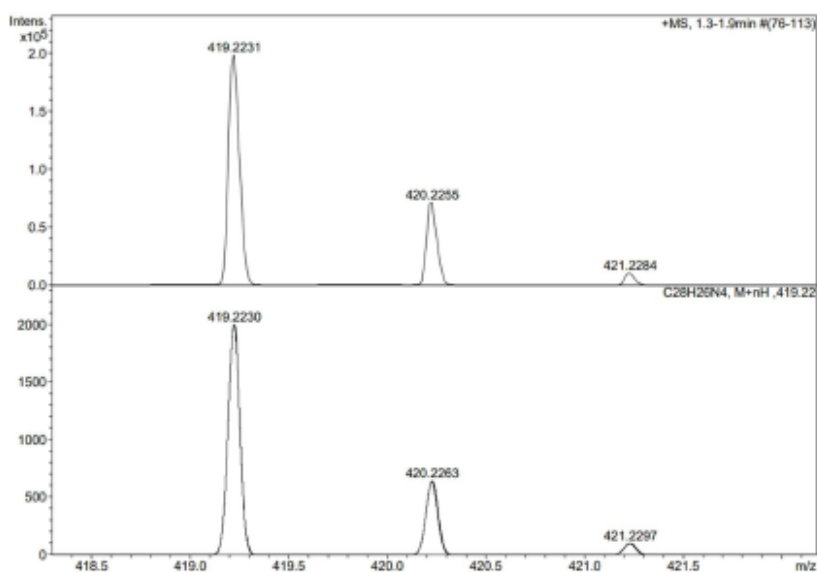
### 5.2.2. ESPECTROMETRIA DE MASSES AMB IONITZACIÓ PER ELECTROSPRAI (ESI-MS)

Primer s'analitza l'espectre de masses ESI (*electrospray-ionization*) del PHENAMINO BEN prèviament enregistrat en el grup de recerca (mostra AV-S68). En un ESI-MS la ionització és molt feble i per tant solament s'analitzarà el pic base, que es el que es mostra a la **Figura 5.2.3**. La massa molecular del PHENAMINO BEN és 418.22 g/mol i el pic molecular correspon a 419.22 m/z. En la **Figura 5.2.4** s'observa la anàlisi dels pics isotòpics que conclou la fórmula de la mostra:  $C_{28}H_{25}N_4$ ,  $M+nH$ . Igual que la del PHENAMINO BEN amb un protó extra.

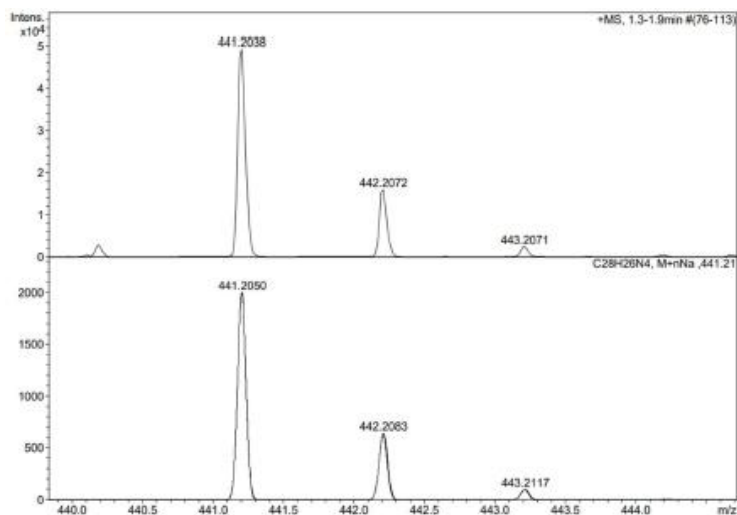
En conseqüència la mostra correspon el PHENAMINO BEN amb protons de més. Un altre anàlisi dels pics isotòpics, però del 441.22 m/z, el segon pic més abundant; indicat a la **Figura 5.2.5**, arriba a la mateixa conclusió, però amb presència de  $M+nNa$  que pot ser residual per l'ús borohidru de sodi.



**Figura 5.2.3** Espectre ESI-MS de la mostra AV-S68.

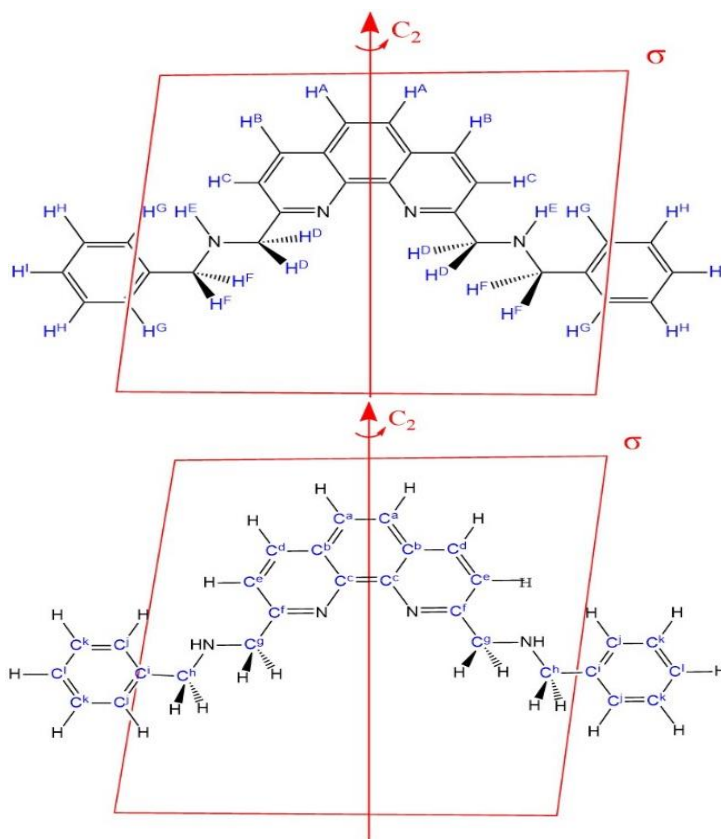


**Figura 5.2.4** Anàlisi dels pics isotòpics del pic base de l'espectre de la **Figura 5.2.3**.



**Figura 5.2.5** Anàlisi dels pics isotòpics del pic 441.21 m/z de l'espectre de la **Figura 5.2.3**

### 5.2.3. ESPECTROSCÒPIA DE RMN



**Figura 5.2.6** Representació del topisme dels protons (dalt) i dels àtoms de carboni (baix) de la molècula.

Primer es durà a terme la anàlisi i assignació dels senyals dels protons de l'espectre de RMN- $^1\text{H}$  de la mostra CPV\_001 representat a la **Figura 5.2.7** amb ajuda del espectre COSY (*Correlated Spectroscopy*) de la mostra CPV\_001 a la **Figura 5.2.8**, de les Taules de RMN. Mirant l'esquema del topisme de la molècula a la **Figura 5.2.6** s'observa que els protons amb la mateixa lletra són isòcronos entre ells per la relació entre l'eix i/o el pla de simetria, per tant, s'esperen 9 senyals per 24 protons.

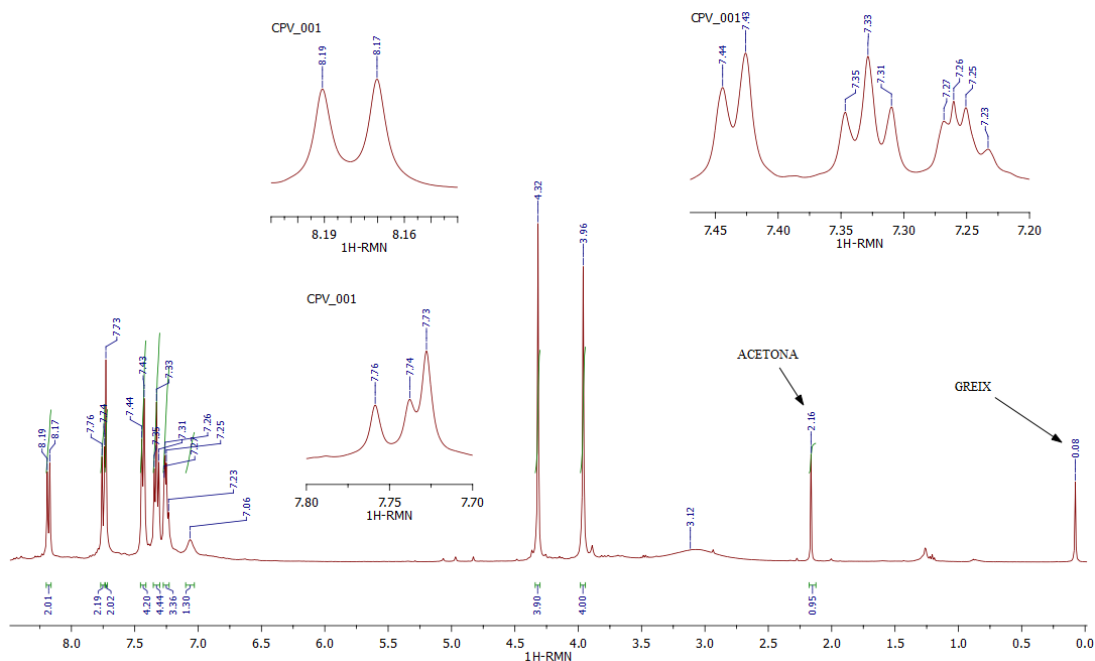


Figura 5.2.7 Espectre de RMN-<sup>1</sup>H del PHENAMINOBEN de la mostra CPV\_001.

Taula 5.2.1 Comparació valors teòrics i reals de l'espectre de RMN-<sup>1</sup>H del PHENAMINOBEN, mostra CPV\_001.

TIPUS DE PROTÓ	INTEGRA-CIÓ	Multipl-icitat	δ TEÒRIC (ppm) *	δ REIAL (ppm)	J real (Hz)	J típica (Hz)
A	2	s	6-9	7.73	-	-
B	2	d	6-9	8.18	<sup>3</sup> J=8.2	***J=7-9
C	2	d	6-9	7.75	<sup>3</sup> J=8.3	***J=7-9
D	2	s	3.35**	4.32	-	-
E	2	s (ample)	0,5-3	3.12	-	-
F	2	s	3.35**	3.96	-	-
G	4	d	7.12	7.44	J <sub>orto</sub> =7.3	J <sub>orto</sub> =6-10
H	4	t	7.2	7.33	J <sub>orto</sub> =7.4	J <sub>orto</sub> =6-10
I	2	t	7.09	7.25	J <sub>orto</sub> =7.7	J <sub>orto</sub> =6-10

\* Per veure més informació dels càlculs del desplaçament químic teòric veure la **Taula 8.2.1**.

\*\*Per fer el càlcul es va considerar tant la fenantrolina com el fenil com a grups "fenil". Per tant, el desplaçament dels protons D ha de ser major que els dels F, ja que el diamagnetisme de la fenantrolina és major que el del fenil pel nombre més gran d'electrons en resonància.

\*\*\*Per fer la comparació s'ha observat el valor típic de J entre els protons de les posicions 3-4 d'una piridina, per ser semblant en part a la fenantrolina i equivalents als protons C i D de manera aproximada.

A la **Taula 5.2.1** està reflectida l'assignació de protons, amb la comparació del desplaçament químic esperat calculat en les taules a **Pretsch et al**<sup>40</sup> i la comparació amb el valor real. En l'espectre s'observen els pics del greix i a l'acetona, indicant una certa contaminació, per la resta és un espectre molt net. L'assignació del pic del cloroform va generar discrepàncies pel seu solapament amb altres pics, però com en la zona baixa d'aromàtics s'esperaven un doblet i dos triplets dels fenils, es va poder assignar utilitzant la distància esperada entre pics dels dos triplets iguals.



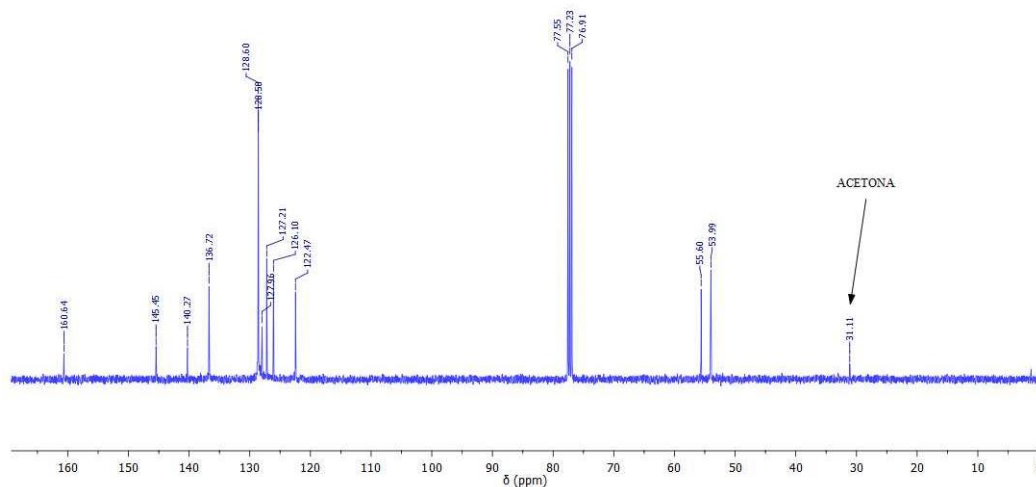
Una vegada analitzat els senyals de l'espectre de protó amb ajuda de l'espectre COSY, es fa el mateix amb els àtoms de carboni amb l'espectre RMN- $^{13}\text{C}$  a la **Figura 5.2.9** i l'espectre HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy*) a la **Figura 5.2.10** que correlaciona protons i àtoms de carboni units, pertanyents a la mostra CPV\_001

**Taula 5.2.2** Assignació senyals NMR- $^{13}\text{C}$  de la mostra CPV\_001

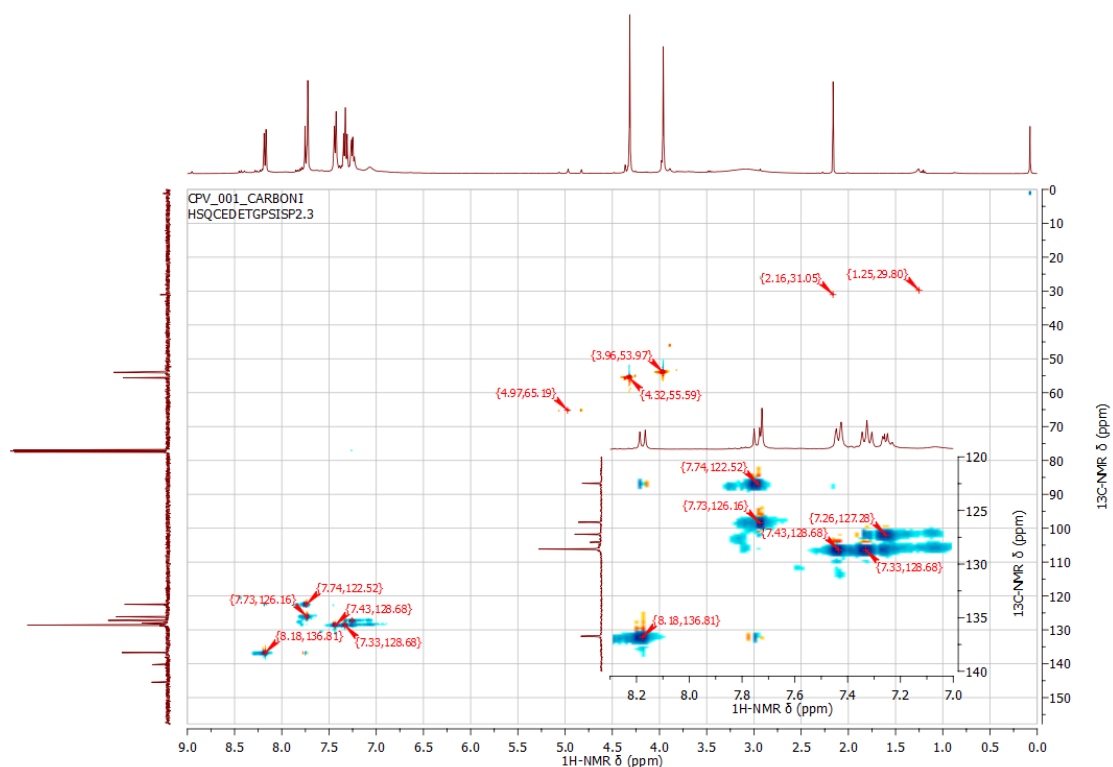
SENYAL HSQC ( $\delta$ =ppm)	H relacionat	C relacionat	$\delta$ C real (ppm)*	$\delta$ C teòric (ppm)
(3.96, 53.97)	F	h	53.99	43
(4.32, 55.99)	D	g	55.60	43
(7.26, 127.28)	F	l	127.21	126.5
(7.33, 128.68)	H	k	128.60	128.3
(7.43, 128.68)	G	j	128.58	126.9
(7.73, 126.16)	A	a	126.10	120-170
(7.74, 122.52)	C	e	122.47	120-170
(8.18, 136.81)	B	d	136.72	120-170
		b	127.96	“128.46”
		i	140.27	143.4
		c	145.45	146.10
		f	160.64	150.12

\*Per més detall dels càlculs del desplaçament químic veure **Taula 8.2.2**.

Mirant l'esquema del topisme dels àtoms de carboni de la **Figura 5.2.6** s'esperarien 12 senyals per 28 carbonis i en l'espectre RMN- $^{13}\text{C}$  hi ha 12 senyals (excloent el de l'acetona a 31.11 ppm i el triplet del cloroform a 77.23 ppm). Assignar els senyals de l'espectre amb els àtoms de carboni es difícil, per això s'utilitza l'espectre de HSQC esmentat i l'assignació de protons anterior. Conjuntament, permeten fer l'assignació de senyals i d'àtoms de carboni indicada en la **Taula 5.2.2**.



**Figura 5.2.9** Espectre de RMN- $^{13}\text{C}$  del PHENAMINOBEN de la mostra CPV\_001.



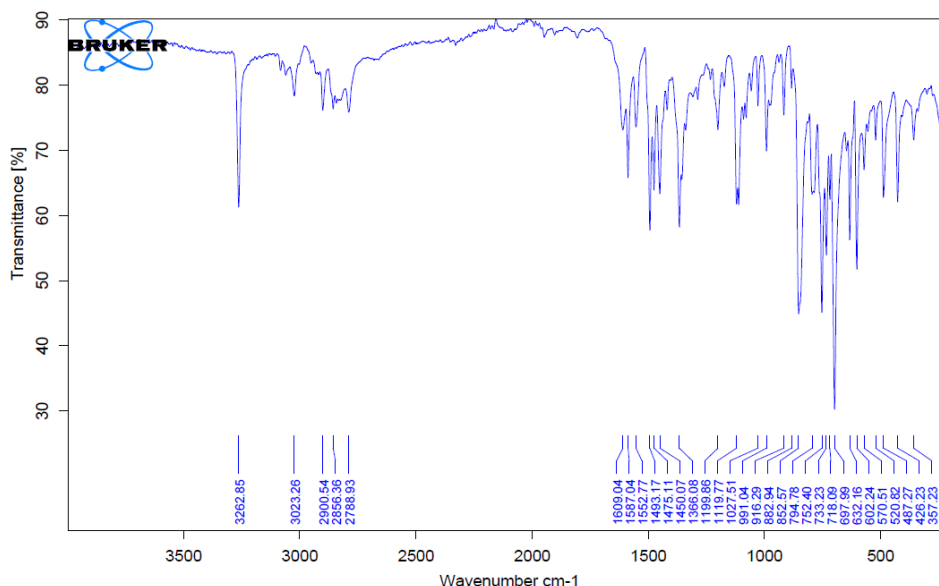
**Figura 5.2.10** Espectre HSQC del PHENAMINOBEN de la mostra CPV\_001.

El senyal calculat del C<sup>h</sup> i del C<sup>g</sup>, els carbonis metilènics, surt igual, però a la pràctica el del g surt més desapatallat que el del d per la justificació del diamagnetisme de la fenantrolina comentat amb els protons metilènics anteriorment.

L'únic problema en l'assignació és amb els carbonis quaternaris, els quals no surten en l'espectre HSQC. Llavors l'assignació dels senyals del 'espectre de RMN-<sup>13</sup>C és difícil. Per fer l'assignació del C<sup>i</sup> s'ha utilitzat el valor teòric de desplaçament químic calculat. Per assignar els altres senyals s'empra la base de dades *Spectral Database for Organic Compounds, SBD*.<sup>58</sup> El senyal a **127.96 ppm** és semblant al de C<sup>b</sup> en la fenantrolina ( $\delta=128.46$  ppm). Finalment, per assignar els dos senyals amb major desplaçament químic de l'espectre, es compara amb les dues senyals de carbonis quaternaris amb més desplaçament de la fenantrolina també. Encara que la cadena alquílica influeix en el desplaçament, no ha de canviar l'ordre dels 2 senyals i, per tant, es pot dir que el senyal a  $\delta=145.45$  ppm ( $\delta=146.10$  ppm mateix carboni en fenantrolina) correspon al C<sup>c</sup> i el de  $\delta=160.64$  a C<sup>f</sup> ( $\delta=150.12$  ppm mateix carboni en fenantrolina).<sup>58</sup>

#### 5.2.4. ESPECTROSCÒPIA IR-ATR

En la **Figura 5.2.11** es pot observar l'espectre IR del BENZAMINOPHEN, prèviament enregistrat en el grup de recerca de la mostra AVS-68. En el apartat **5.3.6 Espectroscòpia FTIR-ATR** es compararan els seus senyals amb el fi de confirmar la complexació del cobalt i s'analitzaran de manera més extensa.



**Figura 5.2.11** Espectre IR del PHENAMINOBEN prèviament enregistrat en el grup d'investigació de la mostra AVS-68.

### 5.3. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COPHECAT

#### 5.3.1. LA REACCIÓ DE COMPLEXACIÓ

La **reacció de complexació** amb el  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  no té un interès significatiu, excepte per la denticitat del lligand. Els complexos de cobalt estan sempre coordinats amb els clorurs així que queda saber amb quants àtoms dels  $\text{N}_4$  del lligand està enllaçat. Aquest aspecte es discutirà en apartats següents.

#### 5.3.2. ANÀLISIS ELEMENTAL

Tant la anàlisi elemental del COPHECAT amb fórmula  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_4$  fet pel *Chemdraw* com els valors experimentals estan reflectits en la **Taula 5.3.1**. Els valors són molt propers i la desviació pot ser deguda a la presència de reactius o impureses com pot ser una espècie verdosa que es generava a l'afegir massa èter en la recristal·lització. Aquesta anàlisi juntament amb les proves a continuació confirmaran la síntesi exitosa del COPHECAT.

**Taula 5.3.1** Valors teòrics i experimentals de la anàlisi elemental del COPHECAT.

	% C	% H	% N	% Cl	% Co
<b>Valors teòrics</b>	61.33	4.78	10.22	12.93	10.75
<b>Valors experimentals</b>	57.87	4.90	9.30		

### 5.3.3. CONDUCTIVITAT

Per mesurar la conductivitat del complex **COPHECAT** es fa una solució en acetonitril, en què és soluble, amb 0.0056 g en 25 mL amb una concentració de 0.408 mmol/L. Utilitzant l'equació (8), sent **L** la conductivitat del complex en S/cm i **M** la concentració en dissolució, es calcula la conductivitat molar del complex; obtenint un valor de 30.62 cm<sup>2</sup>/Ω·mol. Utilitzant la referència de la **Figura 5.3.1** A l'obtenir un valor menor de 118, el complex no es dissocia en solució i, per tant, és **neutre**.<sup>59</sup>

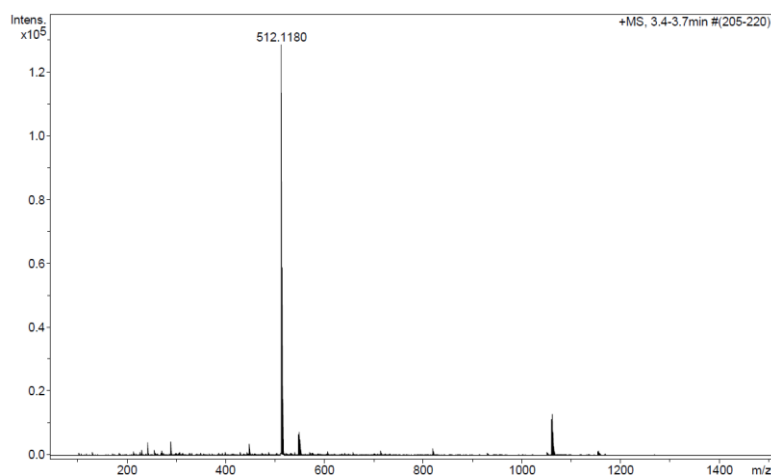
$$\Lambda_M = \frac{1000 L}{M} \quad (8)$$

Number of Ions	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
2	118–131
3	235–273
4	408–435
5	~560

**Figura 5.3.1** Relació entre el nombre d'ions en solució segons la conductivitat molar.<sup>59</sup>

### 5.3.4. ESPECTROMETRIA DE MASSES AMB IONITZACIÓ PER ELECTROSPRAI (ESI-MS)

Respecte a l'espectre ESI-MS del **COPHECAT** de la **Figura 5.3.2** es pot veure un pic base molt diferenciat amb 512.1180 m/z. Sabent que la massa molecular del complex és 548.38 g/mol, la diferència correspon a 36.262 g/mol; que és proper a la massa molecular del clor.



**Figura 5.3.2** Espectre ESI-MS del **COPHECAT**.

La anàlisi dels pics isotòpics de la **Figura 5.3.3** d'aquest pic indica efectivament la pèrdua d'un clor durant la ionització, fet comú en aquest tipus de complexos amb lligands clorurs. La fórmula molecular obtinguda és: C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>CoCl semblant a la del **COPHECAT** amb la pèrdua esmentada per l'àtom de clor i dos protons extra.

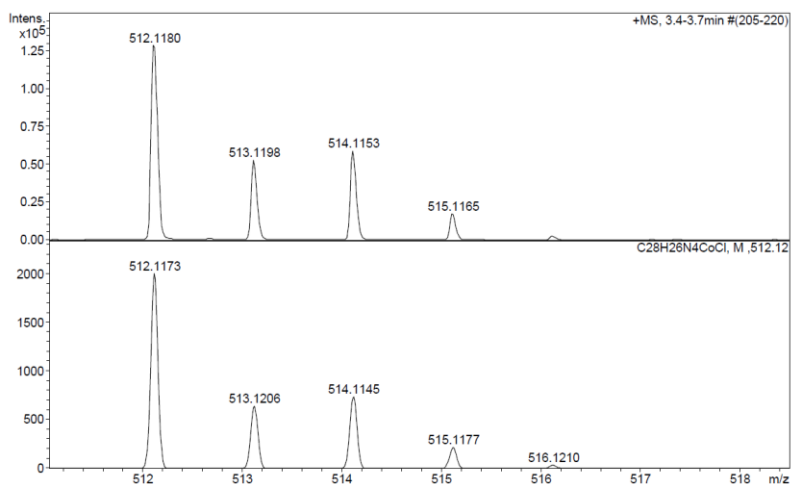


Figura 5.3.3 Anàlisi dels pics isotòpics del pic base de l'espectre de la Figura 5.3.2.

### 5.3.5. ESPECTROSCÒPIA DE RMN

Es va enregistrar l'espectre de RMN-<sup>1</sup>H del COPHECAT amb una mostra molt diluïda a causa del diamagnetisme del complex de cobalt que podia interferir en el camp magnètic de l'equip de RMN. Per aquesta raó es difícil analitzar l'espectre, que es pot observar a la Figura 5.3.4. Solament es pot fer una anàlisi qualitativa.

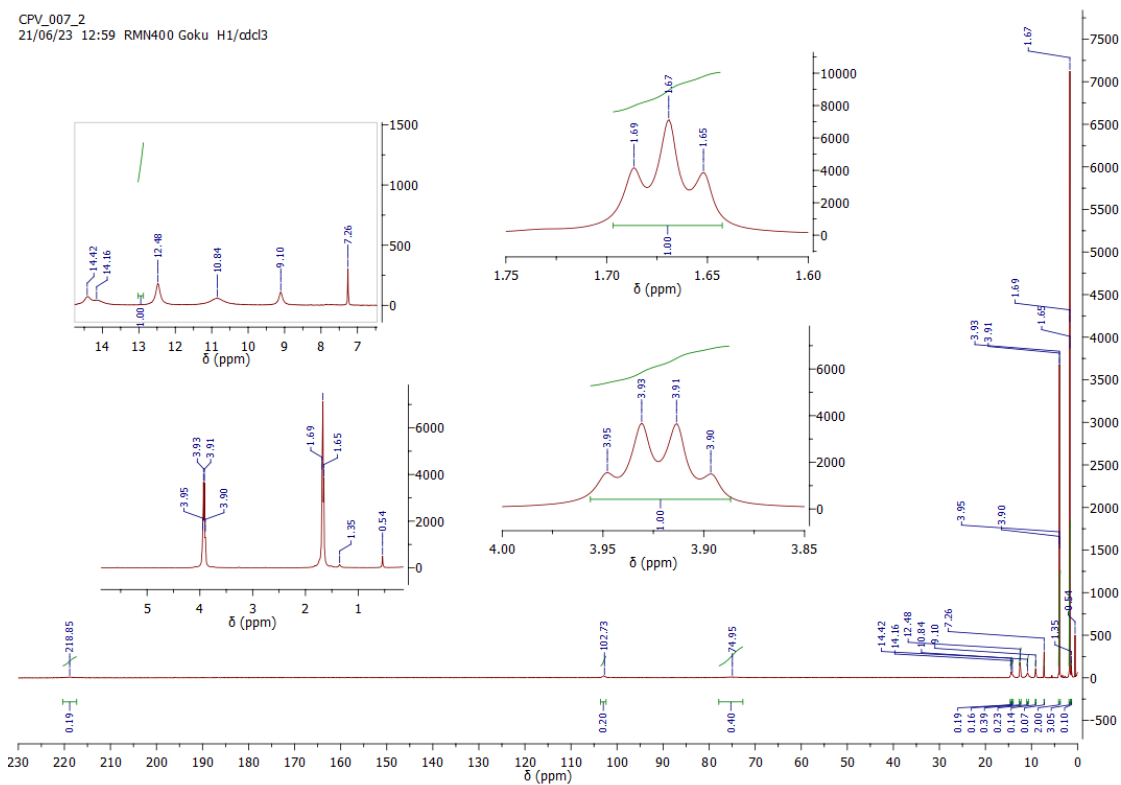


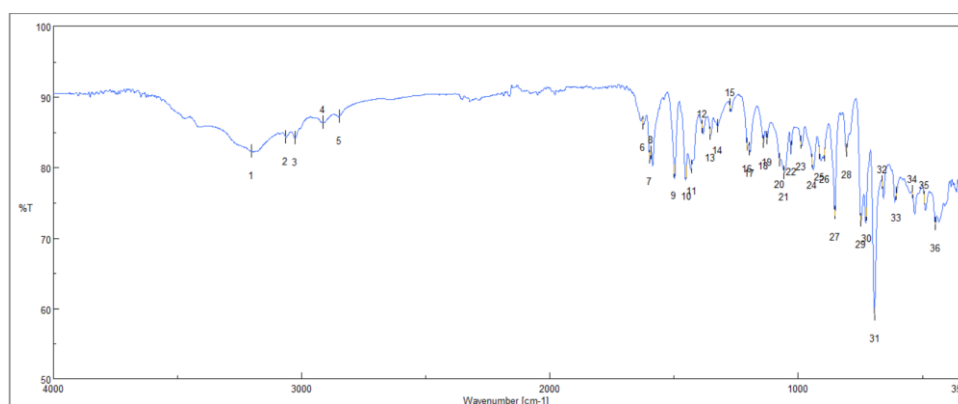
Figura 5.3.4 Espectre de RMN-<sup>1</sup>H del COPHECAT mostra CPV\_007 enregistrat en un Varian NMRSYS 400).

El més destacable és el senyal a 218.85 ppm que integra 0.19. De manera hipotètica, pot ser el protó d'una de les amina secundàries unit al cobalt. I llavors l'altra amina no estarà enllaçada.

El protó de l'amina enllaçada pot sofrir més intensament el diamagnetisme del cobalt o bé l'amina no enllaçada al tindre més llibertat conformacional pot col·locar el protó més proper al cobalt distorsionant molt el seu senyal. Seguint aquesta idea, podria ser un indicatiu que el lligand PHENAMINOBEN és **tridentat**.

### 5.3.6. ESPECTROSCÒPIA FTIR-ATR

S'analitzaran els senyals més clars dels espectres IR del PHENAMINOBEN prèviament enregistrat en el grup de recerca i del COPHECAT sintetitzat. Els senyals han de ser els mateixos amb un canvi de freqüència per la complexació amb el cobalt. En la **Figura 5.2.11** està l'espectre IR del PHENAMINOBEN prèviament enregistrat en el grup de recerca de la mostra AV-S68 en un equip desconegut, i en la **Figura 5.3.5** es veu l'espectre IR enregistrat del COPHECAT, mostra CPV\_005 amb els valors dels senyals indicats en la **Figura 5.3.6**.



**Figura 5.3.5** Espectre IR del COPHECAT enregistrat de la mostra CPV\_005.

[ Result of Peak Picking ]								
No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3202.22	82.2016	2	3065.3	84.238	3	3028.66	84.1023
4	2913.91	86.3316	5	2847.38	87.2076	6	1624.73	86.289
7	1599.66	81.3593	8	1593.88	82.0243	9	1500.35	79.4599
10	1451.17	79.2568	11	1429.96	80.0563	12	1387.53	85.7459
13	1354.75	84.7511	14	1326.79	85.802	15	1275.68	88.8121
16	1208.18	83.1473	17	1196.61	82.6142	18	1141.65	83.6635
19	1127.19	84.1054	20	1075.12	80.9722	21	1056.8	79.2408
22	1026.91	82.8228	23	990.268	83.5499	24	944.949	80.9061
25	914.093	82.0262	26	895.773	81.7341	27	853.347	73.5562
28	805.135	82.3975	29	747.281	72.4401	30	726.068	73.3217
31	693.284	59.1162	32	662.428	77.8875	33	604.574	76.2507
34	540.935	76.4628	35	492.723	75.6197	36	447.404	71.9738

**Figura 5.3.6** Dades dels senyals de l'espectre IR de la **Figura 5.3.5**.

Observant els espectres esmentats es poden treure diversos fets i conclusions respecte a l'assignació de vibracions, reflectits en la **Taula 5.3.2**. En la zona d'alta freqüència els senyals són semblants exceptuant el que prové de la tensió dels grups amina. En el BENZAMINOPHEN el senyal és prim, en canvi en el COPHECAT és molt ample. Indicant que el lligand s'ha acomplexat de manera satisfactòria o bé hi ha aigua a la mostra. En la part dreta dels espectres el perfil és molt semblant canviant lleugerament els senyals, un altre indicatiu de la complexació del lligand.

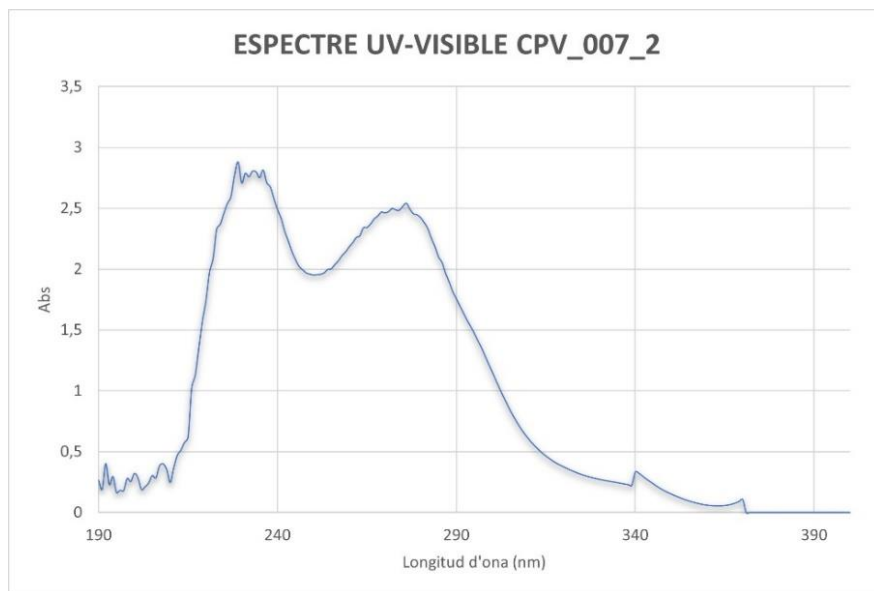
Les bandes més característiques del lligand i del complex corresponen a la flexió del C-H dels aromàtics fora del pla la tensió dels C-H de l'anell aromàtic, la tensió de la banda amina secundària esmentada, la tensió del -CH<sub>2</sub>- i la tensió C=C i C=N.

**Taula 5.3.2** Assignació de les freqüències de vibració del BENZAMINOPHEN i COPHECAT.

Vibracions	Freqüències BENZAMINOPHEN (cm <sup>-1</sup> )	Freqüències COPHECAT (cm <sup>-1</sup> )
<b><u>Bandes N-H</u></b>		
<u>Tensió amines secundàries</u> (un senyal)		
3500-3300 (v)	3262.85 (fina)	3202.22 (ampla)
<u>Flexió N-H amines secundàries</u>		
1650-1550 (d)	1609.04 (d) ó 1587.04 (d)	1624.73 (d) ó 1599.66 (m)
<b><u>Bandes CH<sub>2</sub></u></b>		
<u>Tensió -CH<sub>2</sub>-</u>		
2940-2915 (m)	2900.54 (m)	2913.91 (m)
2870-2845 (m)	2856.36 (m)	2847.38 (m)
<u>Flexió -CH<sub>2</sub>-</u>		
1480-1440 (m)	1493.17 (m) ó 1475.11 (m) ó 1450.07 (m)	1451.17 (m)
<b><u>Bandes aromàtics</u></b>		
<u>Tensió C-H anell</u>		
3080-3030 (m)	3023.26 (m)	3065.3 (m) ó 3028.66 (m)
<u>Tensió C=C anell (dins del pla)</u>		
~1600 (v)	1609.04 (d) ó 1587.04 (m)	1624.73 (d) ó 1599.66 (m)
~1500 (v)	1493.17 (m)	1500.35 (m)
<u>Flexió CH en el pla</u>		
1117-1125 (d)	1119.77 (m)	1127.19 (m)
1070-1000 (d)	1027.51 (d)	1026.91 (m)
<u>Flexió C-H fora del pla</u> (-monosubst)		
770-730 (f)	752.40 (f)	726.068 (f)
710-690 (f)	697.99 (f)	693.284 (m)
<b><u>Fenantrolina (piridines)</u></b>		
<u>Tensió C-H</u>		
3070-3020 (f)	3023.26 (m)	3065.3 (m) ó 3028.66 (m)
<u>Tensió C=C i C=N</u>		
1650-1580 (m)	1609.04 (d) ó 1587.04 (m)	1593.88 (m) ó 1599.66 (m) ó 1624.73 (d)
1580-1550 (d)	1552.77 (d)	1593.88 (m)
1510-1480 (m)	1493.17 (m)	1500.35 (m)
<u>Flexió C-H anell</u>		
1200 (f)	1199.86 (m)	1196.61 (m) ó 1208.18 (m)
1100 – 1000 (f)	1027.51 (d)	1026.91 (m) ó 1056.8 (m) ó 1075.12 (m)
710 (f)	718.09 (f)	747.281 (f) ó 726,068 (f)
670-900 (f)	882.94 (f)	853.347 (f)

### 5.3.7. ESPECTROSCÒPIA D'UV-VISIBLE

Es va fer una solució de 0.0816 mmol/L diluint 5 mL de la solució utilitzada per mesurar la conductimetria, en un matràs de 25 mL. El resultat va ser l'espectre de la **Figura 5.3.7** que es va interpretar obtenint els resultats de la **Taula 5.3.3**.



**Figura 5.3.7** Espectre UV-visible del COPHECAT, mostra CPV\_007.

**Taula 5.3.3** Valors del espectre UV-visible del COPHECAT mostra CPV\_007.

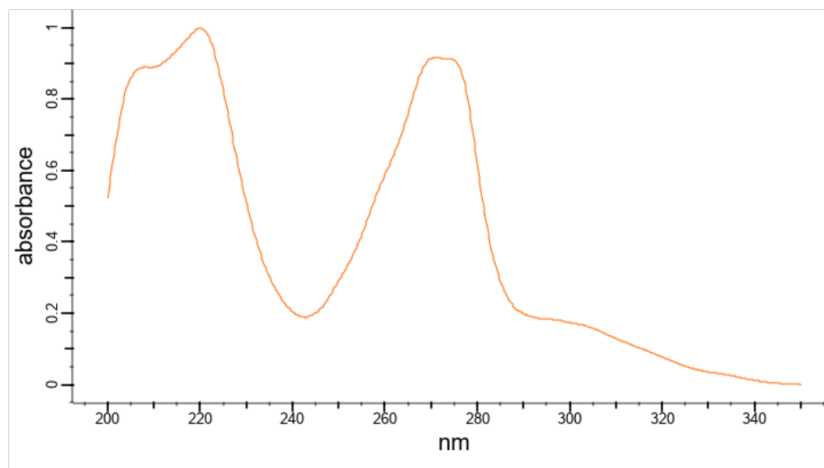
	Bandes $\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Abs	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Tipus	Assignació
$\bar{\nu}_2$	234	42735.04	2.7978	34286.76	Relacionades amb el lligands	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\bar{\nu}_1$	273	36630.04	2.486	30465.69	Relacionades amb el lligands	$\pi \rightarrow \pi^*$

$$A = [\ ] \cdot \epsilon \cdot l \quad (9)$$

Amb la Llei de Lambert-Beer escrita en l'equació (9); sent A l'absorbància; [ ] la concentració de la dissolució en molaritat i  $l$  el camí òptic corresponent a la longitud de la cubeta en cm s'ha calculat **coeficient d'extinció molar** ( $\epsilon$ ) dels senyals. Aquest paràmetre serveix per assignar el tipus de transició i el seu origen.

Els valors dels coeficients d'extracció molar d'ambdós senyals són molt elevats, de l'ordre de  $10^4$ . Aquest fet fa pensar que aquestes transicions estan permeses tant per la **regla de selecció d'spin** com per la **Regla de Laporte**. Concretament, poden ser **transicions relacionades amb el lligand** (el PHENAMINOBEN) per la seva riquesa en electrons  $\pi$  i les bandes són fortes en la regió UV. Serien **transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$** . Per altra banda, poden ser transicions degudes a la **transferència de càrrega** del metall al lligand o a l'inrevés. Solen ser intenses en la zona de l'UV-visible.

Per tal de trobar si són degudes al lligand, es compara els senyals de l'espectre de la 1,10-fenantrolina, base del lligand PHENAMINO BEN. En l'espectre de la 1,10-fenantrolina obtingut de la *data base* d'espectres *Spectrabase*,<sup>60</sup> **Figura 5.3.8**, s'observen dos pics com també amb el del COPHECAT. El primer pic és a 220 nm i el segon a 272 nm.<sup>60</sup> Són molt propers als de l'espectre del PHENAMINO BEN i, per tant, es pot concloure que les transicions de l'espectre es deuen a transicions relacionades amb el lligand i degudes a **transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$** .



**Figura 5.3.8** Espectre UV-visible de la 1,10-fenantrolina en condicions àcides en metanol. Font: SpectraBase®.<sup>60</sup>

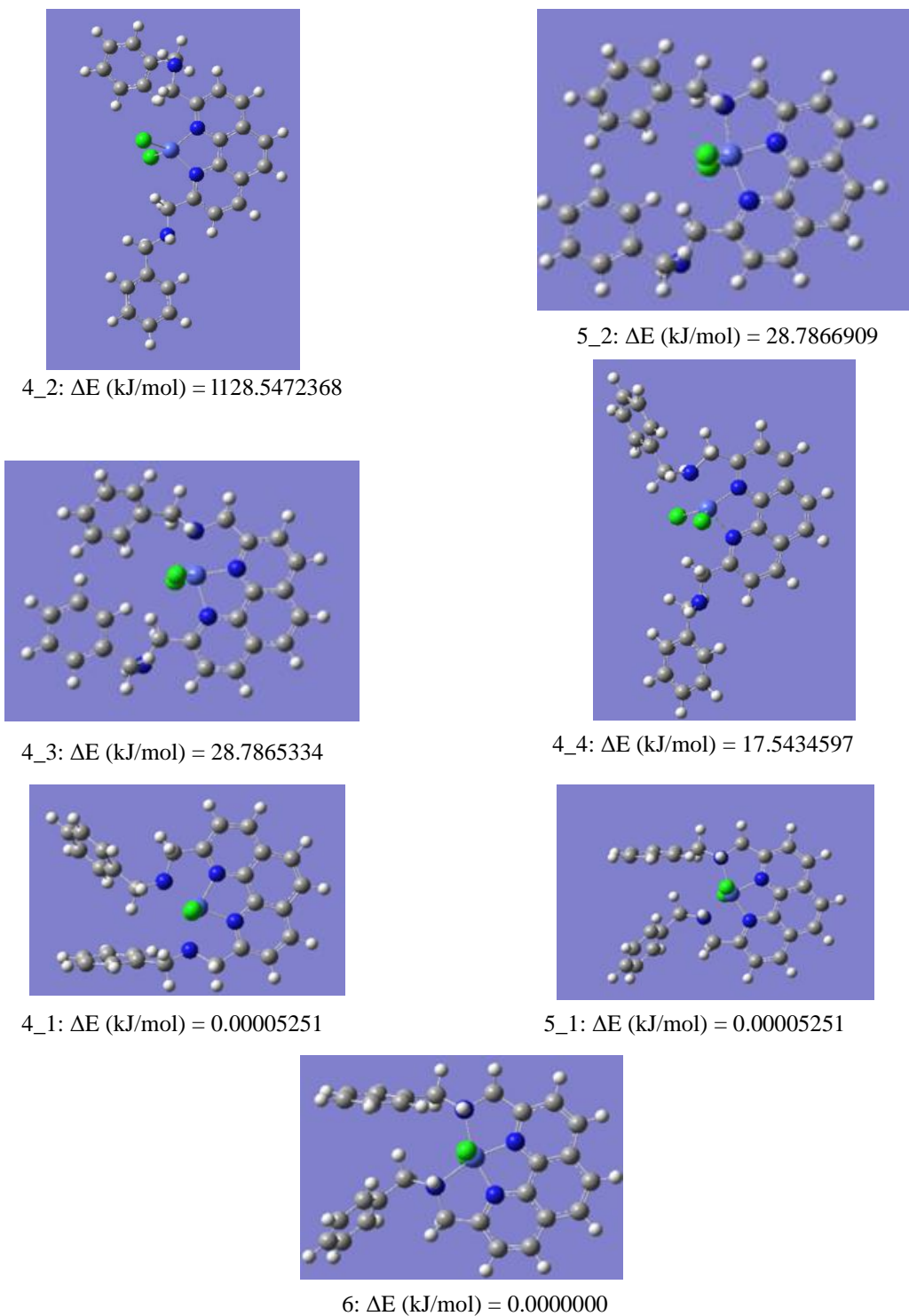
#### 5.3.8. SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA

Posteriorment a l'execució de la part experimental d'aquest treball, en el mateix grup de recerca Núria Fort i Anna Maria Masdeu van mesurar la susceptibilitat magnètica del COPHECAT, obtenint 3 electrons desaparellats i, per tant, sent de **baix spin**.<sup>61</sup>

#### 5.3.9. ESTUDI DE LA GEOMETRIA PER CÀLCULS COMPUTACIONALS

Utilitzant la informació del baix spin del complex s'han fet càlculs computacionals obtenint com a resultat el gràfic de la **Figura 5.3.9**. S'ha optimitzat les geometries amb coordinació 6 (6), coordinació 5 separant l'enllaç (5\_1) i girant l'angle diedre (5\_2); amb la coordinació 4 separant l'altre enllaç de la molècula optimitzada 5\_1 (4\_1), girant el angle diedre de l'altre enllaç del 5\_2 (4\_2), separant l'altre enllaç a partir del 5\_2 (4\_3).

Amb la informació esmentada del RMN-<sup>1</sup>H del COPHECAT i veient que hi ha una geometria amb número de coordinació 5 molt estable, es pot teoritzar que el complex es pentacordinat. No obstant, per confirmar la hipòtesis es necessari utilitzar l'espectroscòpia de raigs X.



**Figura 5.3.9** Comparació de diferència d'energies relatives entre diferents geometries del COPHECAT.

## 6. CONCLUSIONS

### Català

S'han seguit els procediments de síntesi prèviament adaptats en el grup de recerca de manera satisfactòria aconseguint **rendiments** del **35-50%** en els millors casos. Utilitzar dissolvents mal desgassats o desoxigenats han fet malbé els rendiments. Per l'altra banda, s'ha pogut demostrar la importància de modificar l'equilibri per augmentar el rendiment amb el cas del lligand i l'ús de la bencilamina en excés. Fent referència als dissolvents de cristal·lització, l'èter etílic ha servit per recristal·litzar el 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid satisfactòriament, però amb el BENZAMINOPHEN ha hagut problemes per a que precipités completament. L'ús d'un dissolvent més apolar com l'hexà ha permès aconseguir un major rendiment que amb l'èter.

**La recerca i comparació dels mecanismes** proposats a la bibliografia de la síntesi han permès extreure diferents conclusions. En la **primera etapa** on succeeix l'oxidació de Riley, l'òxid de seleni oxida els metils de la neocuproïna a 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid. El mecanisme concorda amb els típics de l'oxidació en alfa a carbonil o equivalents. En l'**etapa 2** el carbaldhid reacciona amb la bencilamina per formar la imina corresponent que posteriorment es redueix amb borohidruir de sodi explorant els mecanismes, generant el lligand BENZAMINOPHEN i borat de metil. Aquesta sal en l'extracció amb l'aigua reacciona produint àcid bòric i metanol. En l'**última etapa** el BENZAMINOPHEN s'acomplexa amb la sal de cobalt per obtenir el complex de color rosa pàl·lid COPHECAT.

Les tècniques d'espectroscòpia han resultat molt útils per caracteritzar i determinar la síntesi satisfactòria del catalitzador. Els **RMN-<sup>1</sup>H i COSY** han permès l'assignació de protons i amb el **RMN-<sup>13</sup>C i HSQC** s'ha fet el mateix amb els carbonis. El **RMN-<sup>1</sup>H** del COPHECAT ha estat difícil d'interpretar per la distorsió dels senyals pel diamagnetisme del cobalt, solament s'ha teoritzat en el caràcter tridentat del lligand. El **IR** del COPHECAT era molt semblant que el del PHENAMINOBEN amb indicis de la complexació per la variació de freqüència de senyals. Amb l'ús de l'espectre **UV-visible** s'ha pogut assignar les bandes dels senyals, relacionades amb el lligand pel seu elevat coeficient d'extinció molar i relacionades amb les transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Per últim, amb l'espectre **ESI-MS** amb la **anàlisi dels pics isotòpics** ha indicat que certament la substància obtinguda era el catalitzador i el lligand en cada cas, observant en el primer la pèrdua d'un clorur.

Utilitzant altres tècniques com la conductivitat en solució s'ha mesurat i calculat la **conductivitat molar** del complex que es relaciona amb el nombre d'electròlits en solució. El complex ha resultat ser neutre, confirmant la coordinació dels clorurs provinents de la sal de cobalt. Per saber si el complex era d'alt o baix spin s'ha mesurat la seva **susceptibilitat magnètica** conclouent que el complex és baix spin amb 3 electrons desaparellats. Amb aquesta informació s'han fet càlculs **computacionals DFT** per predir l'estructura del catalitzador i el caràcter coordinant del lligand, arribant a teoritzar en conjunt que el complex es pentacordinant.

### Anglès

The synthesis procedures previously adapted in the research group have been followed in a satisfactory manner, achieving **yields** of **35-40%**. Using poorly degassed or deoxygenated solvents has affected the reaction's yield. On the other hand, the importance of modifying the equilibrium to increase the yield has been demonstrated with the case of the ligand and the use of benzylamine in excess. Using ether ethylic as a recrystallization solvent for 1,10-phenanthroline-2,9-dicarbaldehyd was a good choice. However, in the case of BENZAMINOPHEN there were some recrystallization problems. It were fixed using a more non-polar solvent such as hexane, obtaining major yield.

**The research and comparison of the proposal mechanism** of the synthesis have resulted in several conclusions. **Int the first stage**, Riley oxidation with selenium oxide oxidises neocuproine's methyl groups into aldehydes producing 1,10-phenanthroline-2,9-dicarbaldehyd. This mechanism is similar with those typical of alpha-carbonyl or equivalents oxidations. In the **second stage**, the carbaldehyde reacts with benzylamine to form the imine which would be reduced by the sodium borohydride. Exploring that mechanism it can be observed the generation of methyl borate, which reacts in water leading to boric acid and methanol, along as the BENZAMINOPHEN. In the **final stage**, BENZAMINOPHEN is complexed with the cobalt salt to obtain the pale pink complex known as COPHECAT.

**Spectroscopy techniques** have been very useful to characterise and determine successfully the catalyst's synthesis. The **<sup>1</sup>H-NMR and COSY** have permitted protons assignments as well as the **<sup>13</sup>C-NMR and HSQC** permitted the carbon one. The **<sup>1</sup>H-NMR** of COPHECAT was difficult to interpret because of the magnetic distortion of the signals due to the diamagnetism of cobalt. Only the tridentate aspect of the ligand has been theorized. The **IR** of COPHECAT was very similar to that of PHENAMINOBEN with some complexation hints due to signal frequency variation. Using **UV-visible spectroscopy** it was possible to assign the signals to related to the ligand ones as t due to their high molar extinction coefficient. Their were related to  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions. Finally, **ESI-MS and isotopic signals analysis** have indicated that the substance obtained wad indeed the catalyst and the ligand in each case, observing in the first case in the molecular peak the chloride mass loss.

There were used other characterizations techniques such as conductivity in solution in which the **molar conductivity** of the complex was measured, calculated and related to the number of electrolytes in solution. It was found that the complex was neutral, confirming the coordination of the chlorides from the cobalt salt. To find out whether the complex was high or low spin, its **magnetic susceptibility** was measured, concluding that the complex is low spin with 3 unpaired electrons. With this information, **DFT computational calculations** were performed to predict the structure of the catalyst and the coordinating aspect of the ligand. With all this in mind, it was theorized the pentacoordinated character of the complex synthesised.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Earth Science Communications Team at NASA's Jet Propulsion Laboratory. *NASA Global Climate Change, The Causes of Climate Change*. <https://climate.nasa.gov/causes/> (accessed 2023-06-18).
- (2) National Oceanic and Atmospheric Administration. *Global Monitoring Laboratory NOAA, Monthly Average Mauna Loa CO2*. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html#mlo> (accessed 2023-06-18).
- (3) Earth Science Communications Team at NASA's Jet Propulsion Laboratory. *NASA Global Climate Change Home Page*. <https://climate.nasa.gov/> (accessed 2023-06-18).
- (4) Organización de las Naciones Unidas (ONU). *Organización de las Naciones Unidas Webpage, Llegar a las emisiones netas cero: el mundo se compromete a tomar medidas*. <https://www.un.org/es/climatechange/net-zero-coalition> (accessed 2023-06-18).
- (5) United Nations (UN). *United Nations Webpage, What IS Climate Change?* <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change> (accessed 2023-06-18).
- (6) United Nations (UN). *United Nations Webpage, 17 Goals to Transform Our World*. <https://www.un.org/en/climatechange/17-goals-to-transform-our-world> (accessed 2023-06-18).
- (7) United Nations (UN). *United Nations Climate Change Webpage, What is the United Nations Framework Convention on Climate Change?* <https://unfccc.int/process-and-meetings/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change> (accessed 2023-06-18).
- (8) United Nations (UN). *United Nations Webpage, The Paris Agreement*. <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement> (accessed 2023-06-18).
- (9) European Commission. *European Commission Website, The Green Deal Industrial Plan*. [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/green-deal-industrial-plan\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/green-deal-industrial-plan_en) (accessed 2023-06-18).
- (10) Gabinete de prensa del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Nota de Prensa: *El Gobierno Aprueba La Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo, Que Marca La Para Alcanzar La Neutralidad Climática a 2050*. Gobierno de España. Plaza de San Juan de la Cruz S/N 28071 - Madrid November 3, 2020. [https://www.miteco.gob.es/es/prensa/201103cminaprobacionelp\\_tcm30-516139.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/prensa/201103cminaprobacionelp_tcm30-516139.pdf) (accessed 2023-06-18).

- (11) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. *Página Web del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*. Gobierno de España. <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/el-gobierno-aprueba-la-estrategia-de-descarbonizaci%C3%B3n-a-largo-plazo-que-marca-la-senda-para-alcanzar-la-neutralidad-clim%C3%A1tica-a-2050/tcm:30-516141> (accessed 2023-06-18).
- (12) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. *Sumideros de carbono*. Gobierno de España. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mecanismos-de-flexibilidad-y-sumideros/sumideros-de-carbono/> (accessed 2023-06-18).
- (13) Bocca, R.; Jamison, S. *World Economic Forum Webpage, 4 Solutions to Help Reduce Carbon Emissions from Industrial Clusters*. World Economic Forum. March 4, 2021. <https://www.weforum.org/agenda/2021/03/reduce-emissions-industrial-clusters/> (accessed 2023-06-18).
- (14) de Coninck, H.; Revi, A.; Babiker, M.; Bertoldi, P.; Buckeridge, M.; Cartwright, A.; Dong, W.; Ford, J.; Fuss, S.; Hourcade, J.-C.; Ley, D.; Mechler, R.; Newman, P.; Revokatova, A.; Schultz, S.; Steg, L.; Sugiyama, T. Strengthening and Implementing the Global Response. In *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J. B. R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M. I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., Waterfield, T., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2022; pp 313–444. DOI: 10.1017/9781009157940.006.
- (15) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO<sub>2</sub> Reduction. *ACS Catal* **2017**, *7* (1), 70–88. DOI: 10.1021/acscatal.6b02181.
- (16) Liu, D.-C.; Zhong, D.-C.; Lu, T.-B. Non-Noble Metal-Based Molecular Complexes for CO<sub>2</sub> Reduction: From the Ligand Design Perspective. *EnergyChem* **2020**, *2* (3), 100034. DOI: 10.1016/j.enchem.2020.100034.
- (17) Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E. Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels. *Acc Chem Res* **2009**, *42* (12), 1983–1994. DOI: 10.1021/ar9001679.
- (18) Reguero, M.; Claver, C.; Carrilho, R. M. B.; Masdeu-Bultó, A. M. Immobilized Molecular Catalysts for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Adv Sustain Syst* **2022**, *6* (6), 2100493. DOI: 10.1002/adsu.202100493.
- (19) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, *112* (2), 673–674. DOI: 10.1021/cr300014x.

- (20) Wang, F.; Cao, B.; To, W.-P.; Tse, C.-W.; Li, K.; Chang, X.-Y.; Zang, C.; Chan, S. L.-F.; Che, C.-M. The Effects of Chelating N<sub>4</sub> Ligand Coordination on Co(II)-Catalysed Photochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to CO: Reaction Mechanism and DFT Calculations. *Catal Sci Technol* **2016**, *6* (20), 7408–7420. DOI:10.1039/C6CY01265E.
- (21) Kumagai, H.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. Photocatalytic Systems for CO<sub>2</sub> Reduction: Metal-Complex Photocatalysts and Their Hybrids with Photofunctional Solid Materials. *Acc Chem Res* **2022**, *55* (7), 978–990. DOI:10.1021/acs.accounts.1c00705.
- (22) Màsdeu Bultó, A. M.; Valaei, A. Comunicació Interpersonal.
- (23) Boutin, E.; Merakeb, L.; Ma, B.; Boudy, B.; Wang, M.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Robert, M. Molecular Catalysis of CO<sub>2</sub> Reduction: Recent Advances and Perspectives in Electrochemical and Light-Driven Processes with Selected Fe, Ni and Co Aza Macrocyclic and Polypyridine Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (16), 5772–5809. DOI: 10.1039/D0CS00218F.
- (24) Thenarukandiyil, R.; Paenurk, E.; Wong, A.; Fridman, N.; Karton, A.; Carmieli, R.; Ménard, G.; Gershoni-Poranne, R.; de Ruiter, G. Extensive Redox Non-Innocence in Iron Bipyridine-Diimine Complexes: A Combined Spectroscopic and Computational Study. *Inorg Chem* **2021**, *60* (23), 18296–18306. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02925.
- (25) Britovsek, G. J. P.; Baugh, S. P. D.; Hoarau, O.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. The Role of Bulky Substituents in the Polymerization of Ethylene Using Late Transition Metal Catalysts: A Comparative Study of Nickel and Iron Catalyst Systems. *Inorganica Chim Acta* **2003**, *345*, 279–291. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01293-8.
- (26) El Aouni, N.; López Redondo, C.; Yeamin, M. Bin; Aghmiz, A.; Reguero, M.; Masdeu-Bultó, A. M. Influence of Structural Properties of Zinc Complexes with N<sub>4</sub>-Donor Ligands on the Catalyzed Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides into Cyclic Carbonates. *Molecular Catalysis* **2023**, *538*, 112992. DOI: 10.1016/j.mcat.2023.112992.
- (27) *Dióxido de Selenio*; CAS RN:7446-08-4; Ref:325473; Version 6.2. Merck Life Science S.L. Madrid April 15, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/325473> (accessed 2023-06-02).
- (28) *Neocuproine*; CAS RN:484-11-7; Ref:N1501; Version 6.2. Merck Life Science S.L. Madrid April 29, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/n1501> (accessed 2023-06-02).

- (29) *1,4-Dioxano, Para Análisis, ExpertQ®*, ACS, ISO, Reag. Ph Eurestabilizado Con 2,5 Ppm de 2,6-Di-Terc-Butil-4-Metilfenol (BHT); CAS RFN: 123-91-1; Ref: DI12892500; Version 3.0. Scharlab, S.L. Barcelona December 4, 2022. [https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=DI1289\\_ES.pdf&id=ES](https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=DI1289_ES.pdf&id=ES) (accessed 2023-06-02).
- (30) *Borohidruro de Sodio*; CAS RFN:16940-66-2; Ref: 71320; Version 7.2. Merck Life Science S.L. Madrid April 1, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/71320> (accessed 2023-05-25).
- (31) *Bencilamina*; CAS RFN: 100-46-9 Ref:185701; Version 6.2. Merck Life Science S.L. Madrid February 1, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/185701> (accessed 2023-05-24).
- (32) *Metanol, Seco (Máx 0,005% H<sub>2</sub>O), Para Análisis, ExpertQ(R) (Karl Fischer)*; CAS RN: 67-56-1; Ref: ME0304; Version 15.0. Scharlab, S.L. Barcelona 2022. [https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=ME0304\\_ES.pdf&id=ES](https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=ME0304_ES.pdf&id=ES) (accessed 2023-05-28).
- (33) *Cobalto(II) Cloruro Hexahidrato, EssentQ®*; CAS RFN:7791-13-1; Ref:CO0025; Version 6.0. Scharlab, S.L. December 15, 2022. [https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=CO0025\\_ES.pdf&id=ES](https://www.scharlab.com/docs/msds/descargarpdf.php?path=CO0025_ES.pdf&id=ES) (accessed 2023-06-29).
- (34) *Chloroform*; CAS RFN:67-6-3; Ref:32211-2.5L; Version 1.7. Honeywell Specialty. Seelze, Alemania April 24, 2023. [https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/result\\_single.jsp?P\\_LANGU=E&P\\_SYS=1&P\\_SSN=22282&C001=MSDS&C997=C100%3BS%2BC101%3BES%2BC102%3BES%2B3400&C100=\\*%&C101=\\*%&C102=\\*%&C005=&C038=10191422&C008=&C006=HON&C018=TRUE+&C028=TRUE+&C013=](https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/result_single.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=1&P_SSN=22282&C001=MSDS&C997=C100%3BS%2BC101%3BES%2BC102%3BES%2B3400&C100=*%&C101=*%&C102=*%&C005=&C038=10191422&C008=&C006=HON&C018=TRUE+&C028=TRUE+&C013=) (accessed 2023-07-12).
- (35) *Éter Dietílico*; CAS RFN:60-29-7; Ref:D/2450/MS21; Version 6. Fischer Scientific. Loughborough, UK December 31, 2020. <https://www.fishersci.es/store/msds?partNumber=11984691&countryCode=ES&language=es> (accessed 2023-07-13).
- (36) *Hexano*; CAS RFN: 110-54-3; Ref:296090; Version 6.6. Merck Life Science S.L. Madrid. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/sial/296090> (accessed 2023-07-18).
- (37) *Cloroformo-d*; CAS RN: 865-49-6; Ref:151823; Version 7.5. Merck Life Science S.L. Madrid October 19, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/151823> (accessed 2023-06-29).
- (38) *Dimethyl Sulfoxide-D6*; CAS RN:2206-27-1; Ref:151874; Version 9.2. Merck Life Science S.L. March 29, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/sds/aldrich/151874> (accessed 2023-06-29).

- (39) Chemix. Chemix - Draw Lab Diagrams. Software en linia. London 2007. <https://chemix.org/> (accessed 2023-05-22).
- (40) Pretsch, E.; Castells i Guardiola, J.; Camps Díez, F. *Tablas Para La Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos Por Métodos Espectroscópicos*; Vértix ; 44; Alhambra: Madrid, 1980.
- (41) *MestReNova*, Version: 6.0.3-5475; Mestrelab Research S.L: Santiago de Compostela, Espanya 2009.
- (42) *Spectra Analysis*, Version 2.15.11 In *SpectraManager*, Version 2. JASCO Corporation 2018: 2967-5 Ishikawamachi Hachioji-shi Tokyo, Japan.
- (43) *Microsoft Excell* Version 2304. Microsoft Corporation: Redmond, Washington.
- (44) Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, John. M. *GaussView*, Version 6.0.16. Semichem Inc.: Shawnee Missions, KS 2016.
- (45) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian16*, Revision A.03. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2016.
- (46) *Chemdraw 21.0.0*. PerkinElmer Informatics: Waltham, Massachusetts,.
- (47) Prasad, G. K.; Prashanth, S. S. P.; Srivastava, S.; Nageswara Rao, G.; Babu, D. R. Synthesis, Characterization, Second and Third Order Non-Linear Optical Properties and Luminescence Properties of 1,10-Phenanthroline-2,9-Di(Carboxaldehyde Phenylhydrazone) and Its Transition Metal Complexes. **2017**, *15 (1)*, 283–292. DOI:10.1515/chem-2017-0036.
- (48) Hongwei Sun; Huakuan Lin; Zhifen Zhou; Guanghua Zhao; Xuncheng Su; Shourong Zhu; Yunti Chen. Synthesis of 1, 10-Phenanthroline Tetradentate Diamines and Potentiometric Determination of the Formation Constants of Their Complexes with Manganese(II) , Cobalt(II), Copper(II) and Zinc(II). *Indian J Chem* **2001**, *40* (July), 763–767.
- (49) Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C. 255. Selenium Dioxide, a New Oxidising Agent. Part I. Its Reaction with Aldehydes and Ketones. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1932**, No. 0, 1875–1883. DOI: 10.1039/JR9320001875.
- (50) Vardhan Vutturi, A. *Adichemistry - Selenium dioxide (SeO2) - Riley oxidation*. <http://www.adichemistry.com/organic/organicreagents/seo2/selenium-dioxide-seo2.html> (accessed 2023-07-13).
- (51) Astin, S.; de V. Moulds, L.; Riley, H. L. 205. Selenium Dioxide, a New Oxidising Agent. Part V. Some Further Oxidations. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1935**, No. 0, 901–904. DOI: 10.1039/JR9350000901.
- (52) Niu, D.; Hoye, T. R. The Aromatic Ene Reaction. *Nat Chem* **2014**, *6 (1)*, 34–40. DOI: 10.1038/nchem.1797.

- (53) Ra, C. S.; Park, G. Ab Initio Studies of the Allylic Hydroxylation: DFT Calculation on the Reaction of 2-Methyl-2-Butene with Selenium Dioxide. *Tetrahedron Lett* **2003**, *44* (5), 1099–1102. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02715-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02715-6).
- (54) John Wiley & Sons; Inc SpectraBase. 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline Spectra Base Compound ID=2osNid6h9N6, RMN-1H Spectra. *SpectraBase Spectrum ID=J70Ub3SL86m*. <https://spectrabase.com/spectrum/J70Ub3SL86m> (accessed 2023-06-01).
- (55) McMurry, John.; Rodríguez Pedroza, M. del C.; Trujillo Chávez, G.; Lanto Arriola, M. A. *Química Orgánica [Online]*, 8a. edición.; González Cervantes, S. R., Garcia Eliosa, T., Eds.; Cengage Learning: México, D.F, 2012. pp 738.
- (56) Retnamma, R.; Novais, A. Q.; Rangel, C. M. Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review. *Int J Hydrogen Energy* **2011**, *36* (16), 9772–9790. DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.04.223.
- (57) Summers, L. A. The Phenanthrolines. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Boulton, A. J., Eds.; Academic Press, 1978; Vol. 22, pp 1–69. DOI:10.1016/S0065-2725(08)60102-6.
- (58) SDSWEB: SDSBS-13C NMR SDBS No. 3559CDS-00-979. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=3559&spectrum\\_type=CNMR&fname=CDS00979](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=3559&spectrum_type=CNMR&fname=CDS00979) (accessed 2023-06-05).
- (59) Girolami, G. S. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry : A Laboratory Manual*. 3rd ed. University Science Books: Sausalito (Calif.) 1999.
- (60) John Wiley & Sons; Inc. SpectraBase. 1,10-Phenanthroline SpectraBase Compound ID=4H2XWfC0tla, UV-Visible Spectra. *SpectraBase Spectrum ID=FdQuv0HgBNQ*. <https://spectrabase.com/spectrum/FdQuv0HgBNQ> (accessed 2023-07-14).
- (61) Fort, N.; Màsdeu i Bultó, A. M. Comunicació Interpersonal: Mesura de La Susceptibilitat Del Complex COPHECAT, Mostra CPV\_008. July 25, 2023.

## 8. ANNEXOS

### 8.1. ANNEX I: ESPECTRES DE RMN

#### 8.1.1. ANNEX I.1: ESPECTRES RMN DE 1,10-FENANTROLINA-2,9-DICARBALDEHID

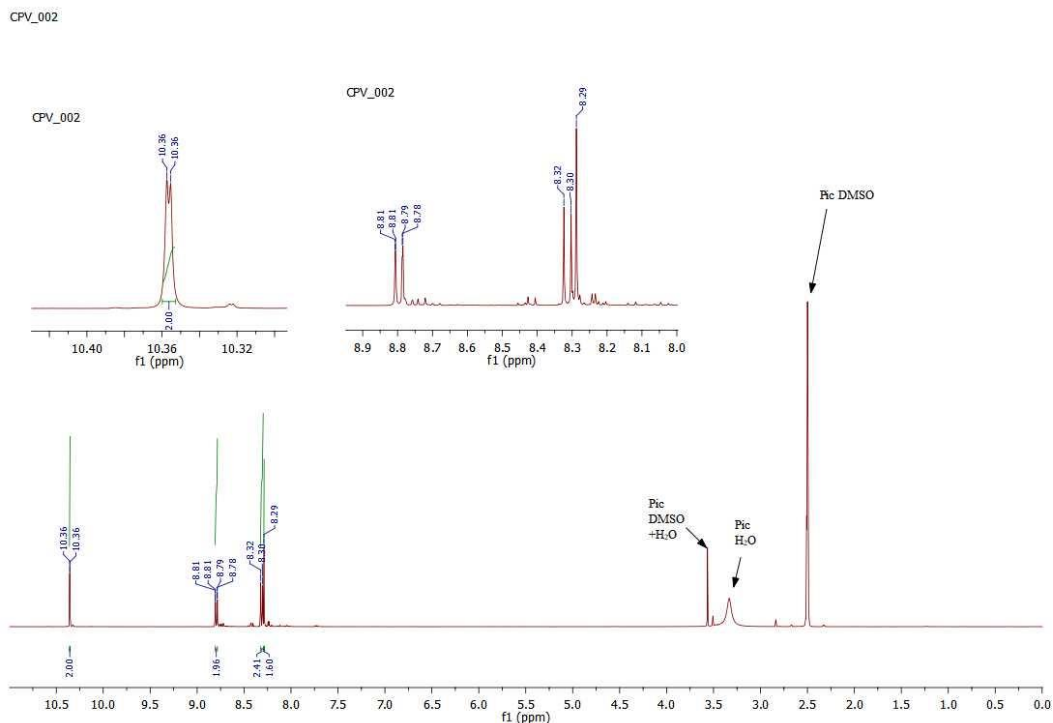


Figura 8.1.1 Espectre RMN-<sup>1</sup>H de la 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid; mostra CPV\_002.

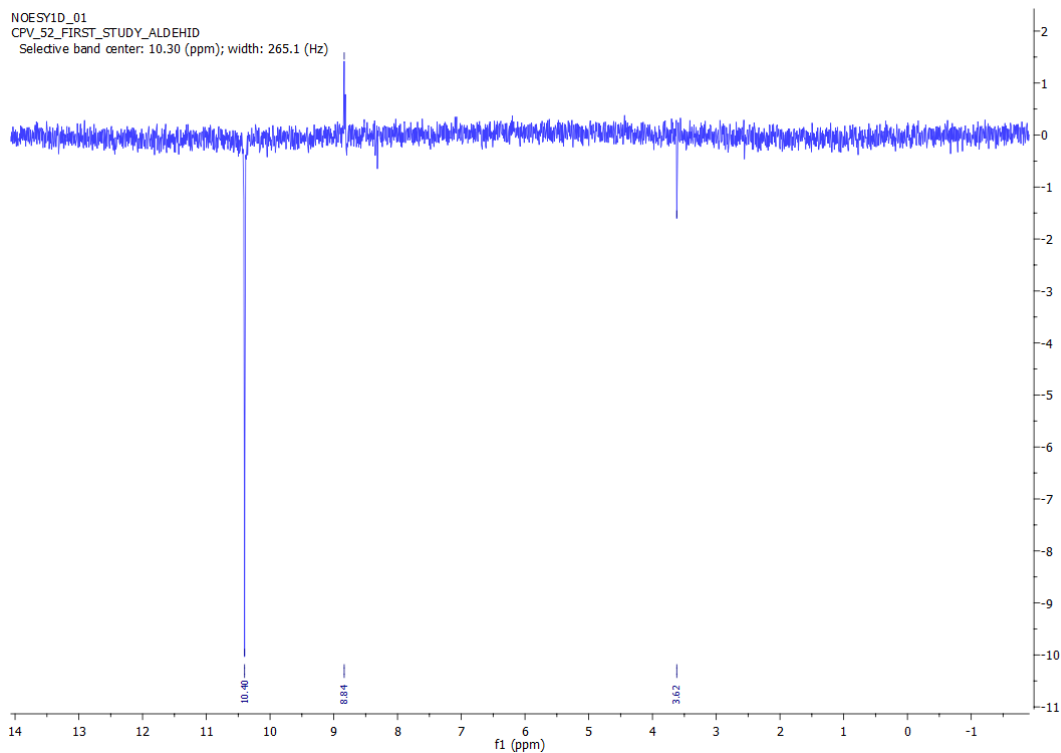


Figura 8.1.2 Espectre NOESY-monodimensional del 1,10-fenantrolina-2,9-dicarbaldhid de la mostra ASV\_52.

## 8.2.ANNEX II: CÀLCULS TEÒRICS DEL DESPLAÇAMENT QUÍMIC DE RMN

### 8.2.1. TAULA DE CÀLCULS DELS DESPLAÇAMENTS QUÍMICS DEL PHENAMINOBEN

Taula 8.2.1 Valors esperats dels protons del RMN-<sup>1</sup>H.

TIPUS DE PROTONS	INTEGRACIÓ	MULTIPLICITAT	CONSTANT ACOBLAMENT	DESPLAÇAMENT QUÍMIC ESPERAT
A	2	s	-	Zona aromàtics (6-9 ppm)
B	2	d	<sup>3</sup> J <sub>B-C</sub>	Zona aromàtics (6-9 ppm)
C	2	d	<sup>3</sup> J <sub>C-B</sub>	Zona aromàtics (6-9 ppm)
D	2	s	-	$\delta = 1.25 + 1.3(\text{"fenil"}) + 1(\text{Nalquil } \acute{o} \text{ NH}_2) = 3,35 \text{ ppm}$
E	2	s	-	Zona amines secundàries (0.5- 3 ppm)
F	2	s	-	$\delta = 1.25 + 1.3(\text{fenil}) + 1(\text{Nalquil } \acute{o} \text{ NH}_2) = 3,35 \text{ ppm}$
G	4	dt	J <sub>orto</sub> , 2 J <sub>meta</sub>	$\delta = 7.26 - 0.14(-\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,12 \text{ ppm}$
H	4	td	2 J <sub>orto</sub> , J <sub>meta</sub>	$\delta = 7.26 - 0.06(-\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7.2 \text{ ppm}$
I	2	tt	2 J <sub>orto</sub> , 2 J <sub>meta</sub>	$\delta = 7,26 - 0.17(-\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7.09 \text{ ppm}$

Taula 8.2.2 Valors esperat de desplaçament químic dels carbonis.

TIPUS DE CARBONIS	DESPLAÇAMENT QUÍMIC ESPERAT
a	Zona aromàtics (120-170 ppm)
b	Zona aromàtics (120-170 ppm)
c	Zona aromàtics (120-170 ppm)
d	Zona aromàtics (120-170 ppm)
e	Zona aromàtics (120-170 ppm)
f	Zona aromàtics (120-170 ppm)
g	$\delta = -2.3 + 0(H \alpha) + 28.3 (\text{Amina } \alpha) + 22.1 (\text{"Fenil"} \alpha) + 9.4 (C \text{ en } \beta) - 2.6 (\text{fenil en } \gamma) + 0(\text{factor } S C \text{ secundari } 2 \text{ subst}) = 54.9 \text{ ppm}$
h	$\delta = -2.3 + 0(H \alpha) + 28.3 (\text{Amina } \alpha) + 22.1 (\text{Fenil } \alpha) + 9.4 (C \text{ en } \beta) - 2.6 (\text{"fenil"} \text{ en } \gamma) + 0(\text{factor } S C \text{ secundari } 2 \text{ subst}) = 54.9 \text{ ppm}$
i	$\delta = 128.5 + 14.9 (\text{" - CH}_2\text{NH}_2" Z_1) = 143.4 \text{ ppm}$
j	$\delta = 128.5 - 1.6 (\text{" - CH}_2\text{NH}_2" Z_2) = 126.9 \text{ ppm}$
k	$\delta = 128.5 - 0.2 (\text{" - CH}_2\text{NH}_2" Z_3) = 128.3 \text{ ppm}$
l	$\delta = 128.5 - 2.0 (\text{" - CH}_2\text{NH}_2" Z_4) = 126.5 \text{ ppm}$