

## Síntesi de nous complexos de ruteni contenint els lligands fenantrolina i Trpy-Me, i aplicació en l'oxidació fotocatalítica d'alcohols.

---

Estudiant: *Daniel Villá Roldán*

Grau en *Química*

Correu electrònic: *danielvilla2394@gmail.com*

Tutor: *Montserrat Rodríguez Pizarro*

Empresa/institució: *Universitat de Girona*

Vistiplau tutor:

Nom del tutor: *Montserrat Rodríguez Pizarro*

Empresa/institució: *Universitat de Girona*

Correu electrònic: *montse.rodriguez@udg.edu*

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: *20 de juliol de 2018*

## RESUM:

En aquest treball de final de grau s'han dut a terme diferents rutes sintètiques per a l'obtenció d'un nou aqua complex de Ru(II), complex **[7]**, contenint el lligand bidentat Phen i el lligand tridentat Trpy-Me. Aquest compost ha estat sintetitzat amb la intenció de caracteritzar-lo i provar la seva eficiència i selectivitat com a catalitzador per l'oxidació fotocatalítica de alcohols tan primaris com secundaris en condicions suaus de reacció.

Inicialment s'ha sintetitzat el lligand N-donador no comercial (Trpy-Me) a partir d'una ruta sintètica de 3 passes a partir de 2-piridil-tri(n-butil)stannat i la 3,5-dibromopiridina seguint la metodologia descrita en la bibliografia.

La síntesi del catalitzador de Ru **[7]**, s'ha realitzat per dues rutes sintètiques diferents que difereixen en la seqüència de coordinació dels lligands bidentat i tridentat. Ambdues rutes tenen com a compost de partida el  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  obtenint-se el cloro-complex de Ru **[6]**. L'aqua complex **[7]** s'obté fàcilment mantenint el **[6]** a reflux en aigua. La caracterització espectroscòpica i electroquímica ha permès identificar tots els compostos intermedis formats en les diferents rutes sintètiques com el cloro i aqua complexos.

Finalment, s'ha avaluat l'activitat catalítica del complex **[7]** en l'oxidació fotocatalítica de quatre substrats de tipus alcohol (primaris i secundaris), obtenint millors valors de conversió per als alcohols primaris i millors selectivitats per la corresponent cetona en el cas dels alcohols secundaris.

## Resumen:

En este trabajo de final de grado se han llevado a cabo diferentes rutas sintéticas para la obtención de un nuevo aqua complejo de Ru(II), complejo **[7]**, conteniendo el ligando bidentado Phen y el ligando tridentado Trpy-Me. Este compuesto ha sido sintetizado con la intención de caracterizarlo y probar su eficiencia y selectividad como catalizador para la oxidación fotocatalítica de alcoholes, tanto primarios como secundarios en condiciones suaves de reacción.

Inicialmente se ha sintetizado el ligando N-donador no comercial (Trpy-Me) mediante una ruta sintética de 3 pasos a partir de 2-piridil-tri(n-butil)stannato y la 3,5-dibromopiridina siguiendo la metodología descrita en la bibliografía.

La síntesis del catalizador de Ru **[7]**, se ha realizado por dos rutas sintéticas diferentes que difieren en la secuencia de coordinación de los ligandos bidentado y tridentado. Ambas rutas tienen como compuesto de partida el  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  obteniéndose el cloro-complejo de Ru **[6]**. El aqua complejo **[7]** se obtiene fácilmente manteniendo el **[6]** a reflujo en agua. La caracterización espectroscópica y electroquímica ha permitido identificar todos los compuestos intermedios formados en las diferentes rutas sintéticas como el cloro y aqua complejos.

Finalmente, se ha evaluado la actividad catalítica del complejo **[7]** en la oxidación fotocatalítica de cuatro substratos de tipo alcohol (primario y secundario), obteniendo mejores valores de conversión para los alcoholes primarios y mejores selectividades para la correspondiente cetona en el caso de los alcoholes secundarios.

## Abstract:

In this final degree work, different synthetic routes have been carried out to obtain a new Ru(II) aqua complex **[7]**, containing the bidentate ligand Phen and the tridentate ligand Trpy-Me. This compound has been synthesized with the intention of characterize it and test its efficiency and selectivity as a catalyst for the photocatalytic oxidation of primary and secondary alcohols under mild conditions.

Initially, the non-commercial N-donors ligands (Trpy-Me) was synthesized in a 3-step synthetic route from 2-pyridyltri(n-butyl)stannane and 3,5-dibromopyridine following the methodology described in the bibliography.

The synthesis of the Ru catalyst **[7]** has been carried out by two different synthetic routes that differ in the sequence coordination of the bidentate and tridentate ligands. Both routes start by  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  and lead to the Ru chloro-complex **[6]**. The aqua complex **[7]** is easily obtained by keeping **[6]** at reflux in water. The spectroscopic and electrochemical characterization allowed identifying all the intermediate compounds formed in the different synthetic routes such as chlorido and aqua complexes.

Finally, the catalytic activity of the aqua complex **[7]** has been evaluated in the photocatalytic oxidation of four alcohol substrates (primary and secondary), obtaining better conversion values for the primary alcohols and higher selectivities for the corresponding ketone in secondary alcohols.

## Abreviacions

<b><i>d</i></b>	<i>Doblet</i>
<b><i>dd</i></b>	<i>Doble doblet</i>
<b><i>ddd</i></b>	<i>Doble doble doblet</i>
<b><i>DMSO</i></b>	<i>Dimetil sulfòxid</i>
<b><i>E</i></b>	<i>Potencial</i>
<b><i>E<sub>1/2</sub></i></b>	<i>Potencial d'ona mitja</i>
<b><i>E<sub>pa</sub></i></b>	<i>Potencial de pic anòdic</i>
<b><i>E<sub>pc</sub></i></b>	<i>Potencial de pic catòdic</i>
<b><i>eq</i></b>	<i>Equivalents</i>
<b><i>ESI-MS</i></b>	<i>Espectrometria de masses d'ionització per electrospray</i>
<b><i>HSAB</i></b>	<i>Teoria àcid-base dur-tou de Pearson</i>
<b><i>I</i></b>	<i>Intensitat</i>
<b><i>J</i></b>	<i>Constant d'acoblament</i>
<b><i>m</i></b>	<i>Multiplet</i>
<b><i>m/z</i></b>	<i>Ratio massa/càrrega</i>
<b><i>MLCT</i></b>	<i>Transferència de càrrega metall-ligand</i>
<b><i>NHC</i></b>	<i>Carbens N-heterocíclics</i>
<b><i>Phen</i></b>	<i>Fenantrolina</i>
<b><i>s</i></b>	<i>Singlet</i>
<b><i>SCE</i></b>	<i>Elèctrode saturat de Calomelans</i>
<b><i>t</i></b>	<i>Triplet</i>
<b><i>TBAH</i></b>	<i>Hidròxid de tetrabutylamoni</i>
<b><i>td</i></b>	<i>Triplet doble</i>
<b><i>Trpy-Me</i></b>	<i>N-Methyl-3,5-di(2-pyridyl)pyridinium</i>
<b><i>UV-Vis</i></b>	<i>Espectroscòpia ultraviolada-visible</i>
<b><i>VC</i></b>	<i>voltametria cíclica</i>
<b><i>VOC</i></b>	<i>Compostos orgànics volàtils</i>
<b><math>\delta</math></b>	<i>Desplaçament químic (ppm)</i>
<b><math>\epsilon</math></b>	<i>Coefficient d'extinció molar</i>
<b><math>\lambda</math></b>	<i>Longitud d'ona</i>

## Taula de Continguts

RESUM:	I
Resumen:	II
Abstract:	III
Abreviacions	IV
1. Introducció	2
1.1 Generalitats del ruteni	2
1.2 Complexos de ruteni amb lligands polipiridínics	2
1.3 Complexos de Ru amb DMSO	3
1.4 Complexos de Ru com a catalitzadors d'oxidació	4
2. Objectives	6
3. Metodologia	7
3.1 Instrumentació:	7
3.2 Síntesi dels compostos:	8
3.3 Experiments d'isomerització d'enllaç per al complex <b>[4]</b>	10
3.4 Fotocatàlisi	10
4. Ètica i sostenibilitat:	11
5. Resultats i discussió	12
5.1 síntesi i estructura	12
5.2 Espectroscòpia UV-Visible	16
5.3 Propietats electroquímiques.	18
5.4 Fotocatàlisi: oxidació d'alcohols	22
6. Conclusions	25
7. Bibliografia	26

# 1. Introducció

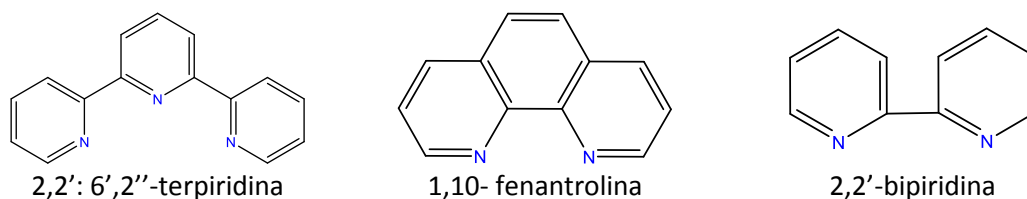
## 1.1 Generalitats del ruteni

El ruteni (Ru) és un metall situat a la segona sèrie del bloc d de la taula periòdica amb configuració electrònica  $[\text{Kr}4d^75s^1]$ . Una de les seves principals característiques, conjuntament amb l'osmi, és la diversitat d'estats d'oxidació que pot assolir: des de -2, com en el  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ ; fins a +8, com en el  $[\text{RuO}_4]$ .<sup>1</sup> A més, el ruteni pot presentar diferents geometries entre les quals es troba la octaèdrica.

Les propietats dels complexos de Ru i les seves aplicacions estan molt lligades a la naturalesa del lligand coordinat al centre metàl·lic. Els complexos de ruteni amb lligands N-donadors són els més estudiats degut a les seves propietats electroquímiques, fotofísiques i espectroscòpiques. Per altra banda, els complexos de ruteni amb lligands  $\pi$ -conjugats han mostrat propietats específiques en camps com l'òptica no lineal,<sup>2</sup> el magnetisme,<sup>3</sup> o en sensors moleculars.<sup>4</sup>

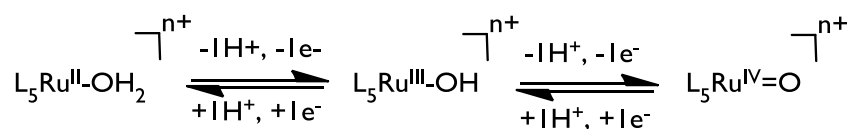
## 1.2 Complexos de ruteni amb lligands polipiridínics

Els complexos de ruteni polipiridínics presenten una extensa química de coordinació en complexos hexacoordinats amb una alta resistència a l'oxidació i una gran capacitat de coordinació per efecte quelant. Són compostos que s'han desenvolupat durant les últimes dècades donades les seves propietats fotoquímiques i electroquímiques que permeten la seva aplicació tant en l'àmbit de la fotoquímica i fotofísica com en el de la bioinorgànica,<sup>5</sup> així com en processos catalítics com oxidacions<sup>6</sup> o hidrogenacions.<sup>7</sup> A la Il·lustració 1 es mostren alguns dels lligands polipiridínics més comuns en complexos de ruteni:



Il·lustració 1: lligands polipiridínics més comuns utilitzats en la coordinació del ruteni.

Una família particularment interessant de complexos metàl·lics polipiridínics són els anomenats complexos Ru-OH<sub>2</sub>, que s'han anat desenvolupant àmpliament durant les darreres tres dècades a partir del treball publicat per Meyer i col·laboradors<sup>8</sup>. Aquests, contenen un lligand aqua unit directament al centre metàl·lic. D'aquesta manera poden perdre fàcilment els protons i electrons assolint els estats d'oxidació més alts tal i com es mostra a continuació en la Il·lustració 2.<sup>9</sup>

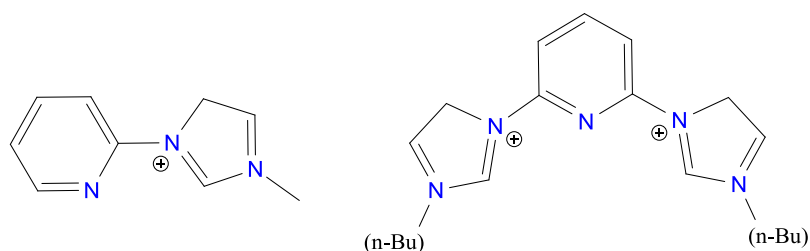


Il·lustració 2: procés d'oxidació característic dels aqua complexos de Ru. L<sub>5</sub> representa lligands polipiridínics.

La pèrdua seqüencial de protons i electrons permet la formació de les espècies reactives de  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  que són utilitzades com a catalitzadors redox per la oxidació tant de substrats orgànics com d'inorgànics.

Els potencials redox dels catalitzadors  $\text{Ru}-\text{OH}_2$  es poden ajustar a través dels lligands amb l'addició de grups electrodonadors o electroatracants. Això, provoca la disminució o l'augment dels potencials redox de les espècies  $\text{Ru}(\text{IV})/\text{Ru}(\text{III})$  i  $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$  generant una família de catalitzadors amb una reactivitat ajustada.<sup>10</sup>

D'altra banda, en els darrers anys, els carbens N-heterocíclics (NHC) han estat aplicats com a lligands en compostos de coordinació substituint a altres lligands típics com els fosfina, amina i alcoxi entre altres. En comparació amb aquests, els NHC són excel·lents  $\sigma$ -donadors generant enllaços estables amb els metalls de transició, donant lloc a una gran varietat de complexos metàl·lics més resistents a la descomposició, incrementant el seu rendiment catalític.<sup>11</sup> A la Il·lustració 3 es mostren alguns exemples de lligands NHC utilitzats en complexos de Ru descrits a la bibliografia.<sup>11</sup>



Il·lustració 3: exemples d'alguns lligands carbènics de tipus NHC descrits a la bibliografia.

### 1.3 Complexos de Ru amb DMSO

Després que els complexos metàl·lics de la primera sèrie de transició foren descrits en els anys 60<sup>12</sup>, la seva química ha crescut ràpidament. La literatura els descriu com a potents antitumorals, precursors de síntesi per una àmplia varietat de complexos i destaca especialment l'aplicació catalítica dels complexos  $\text{Ru}-\text{dmsO}$ .<sup>13</sup>

El dimetil sulfòxid (DMSO) presenta una afinitat selectiva per les diferents configuracions electròniques dels complexos de  $\text{Ru}-\text{DMSO}$ . Per  $\text{Ru}^{\text{II}} d^6$  de baix spin la molècula de DMSO s'enllaça al metall a través de l'àtom de sofre i per  $\text{Ru}^{\text{III}} d^5$  de baix spin s'enllaça per l'oxigen. Aquest comportament ambidentat fa que el dmsO sigui una molècula versàtil pel desenvolupament d'una gran varietat de catalitzadors basats en  $\text{Ru}$ ,<sup>14</sup> com per exemple la oxidació d'alcohols.<sup>15</sup>



Els diferents modes de coordinació del DMSO (a través de sofre o bé d'oxigen) segons la configuració electrònica del Ru s'expliquen a partir de la teoria àcid-base dur-tou de Pearson (teoria HSAB).<sup>16</sup> El Ru(III) és un àcid de Lewis més dur que Ru(II) i, quan es produeix l'oxidació  $Ru(II) \rightarrow Ru(III)$ , la coordinació a través de l'àtom d'oxigen (base de Lewis més dura que el sofre) es veu afavorida. Aquest procés d'isomerització  $Ru-SdmsO \rightarrow Ru-OdmsO$  s'inverteix quan es torna a reduir el metall de Ru(III) a Ru(II).

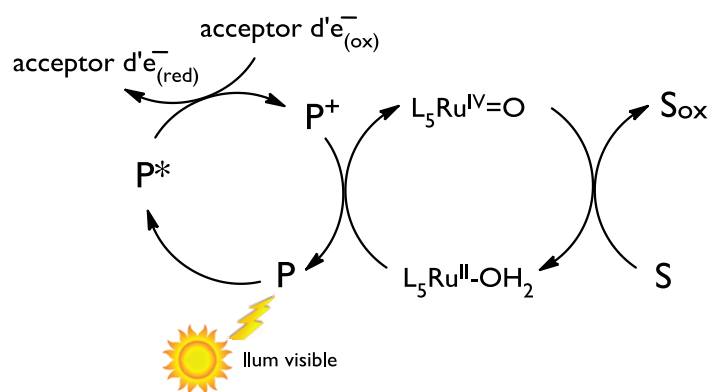
D'altra banda, degut a les propietats  $\pi$ -acceptores del lligand DMSO, l'enllaç metall-S es troba més afavorit en un estat d'oxidació menor, per la retrodonació  $\pi$  del metall als orbitals del DMSO. Aquesta unió presenta un cert caràcter de doble enllaç ja que s'observa que la distància mitja Ru-S és menor a la suma dels radis covalents.

#### 1.4 Complexos de Ru com a catalitzadors d'oxidació

L'oxidació d'alcohols a compostos carbonílics és una transformació fonamental per la química orgànica sintètica.<sup>17</sup> Actualment existeixen reactius estequiomètrics que donen lloc a l'oxidació d'alcohols amb una elevada selectivitat, com els basats en molècules de DMSO activades (oxidació de Swern), compostos de iode hipervalents (Dess-Martin) i compostos metàl·lics oxo-reactius ( $MnO_2$  i clorocromats de piridini). Tot i això, l'ús de sistemes catalítics és més interessant des de un punt de vista econòmic i mediambiental i, per tant, la cerca de nous procediments catalítics per l'oxidació selectiva d'alcohols utilitzant oxidants menys costosos és una àrea de molta activitat i interès.

Els complexos de  $Ru^{IV}=O$  són capaços d'actuar com a oxidants per un ampli nombre de substrats. En primer lloc, tal i com s'ha esmentat anteriorment, els grups oxo estableixen estats d'oxidació elevats i els fan accessibles a un baix potencial. És més, des del punt de vista mecanístic, la seva capacitat d'acceptar dos electrons pot evitar la formació d'intermedis radicalaris de gran reactivitat. Finalment, el caràcter robust de la seva primera esfera de coordinació fa possible el canvi fàcil entre el Ru (II) i el Ru (IV) sense cap tipus de modificació dràstica en la seva estructura.

Entre les reaccions catalítiques d'oxidació promogudes pels complexos de  $Ru^{IV}=O$ , hi podem trobar l'epoxidació dels alquens,<sup>18</sup> l'oxidació d'alcohols<sup>19</sup> i l'oxidació d'amines.<sup>20</sup> Recentment s'han desenvolupat sistemes catalítics d'oxidació basats en l'activació del catalitzador per la llum visible. Aquests sistemes impliquen l'excitació d'un fotosensibilitzador que s'oxida davant un acceptor d'electrons i genera l'espècie catalítica com s'esquematitza en la Il·lustració 4:



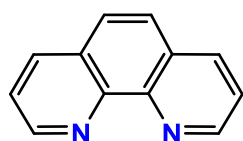
*Il·lustració 4: esquema general de fotooxidació de substrats mitjançant un fotosensibilitzador.*

Com s'ha comentat anteriorment, els complexos de ruteni presenten una gran varietat d'aplicacions en catàlisi, podent catalitzar un ampli ventall de reaccions incloent processos reductius i oxidatius. Pel que fa a sistemes d'oxidació fotocatalítics basats en ruteni, existeixen diversos exemples per a l'oxidació d'aigua<sup>21</sup> i de substrats orgànics com sulfurs,<sup>22</sup> però hi ha pocs exemples aplicats a l'oxidació d'alcohols.<sup>23</sup>

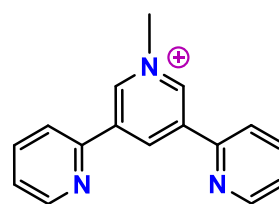
## 2. Objectives

The aim of this work is the design of new ruthenium complexes with N- and C-donor ligands and the evaluation of the aqua complexes in photocatalytic alcohol oxidation. The specific objectives are:

- Synthesis and characterization of ruthenium chloro and aqua complexes with the N-methyl-3,5-di(2-pyridyl)pyridinium (Trpy-Me) and phenantroline (Phen) ligands, with general formula  $[\text{RuX}(\text{Trpy-Me})(\text{Phen})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ ):



**Phen**



**Trpy-Me**

*Il·lustració 5: plot for ligands used in this work.*

- Optimization of the synthetic procedure through the evaluation of two different synthetic pathways, which differ in the sequence of coordination of bidentate (Phen) and tridentate (Trpy-Me) ligands.
- Spectroscopical and electrochemical characterization of the chloro and aqua complexes, as well as the intermediate compounds of each synthetic pathway.
- Evaluation of the ruthenium aqua complex synthesized in the photocatalytic activity of alcohol oxidation.

## 3. Metodologia

### 3.1 Instrumentació:

#### 3.1.1 UV-Vis

La espectroscòpia de UV-Vis s'ha realitzat en un espectròmetre de UV-Vis Cary 50 Scan (varian) amb una cel·la de quars de 1cm.

#### 3.1.2 Voltametria cíclica

Els experiments de voltametria cíclica van ser realitzats en un Potenciostat IJ-Cambria utilitzant una cel·la electrolítica d'un sol compartiment i tres elèctrodes: un elèctrode de grafit (3mm de diàmetre) utilitzat com a elèctrode de treball, un fil de platí com a elèctrode auxiliar i SCE com a elèctrode de referència. La voltametria va ser enregistrada utilitzant una solució de diclorometà i TBAH com a electròlit suport ajustant la força iònica de la solució a 0,1M.

Tots els valors d' $E_{1/2}$  obtinguts en aquest treball van ser estimats per voltametria cíclica com la mitjana entre el pic anòdic i el pic catòdic:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

#### 1.1.1 Espectroscòpia $^1\text{H-NMR}$

L'espectroscòpia  $^1\text{H-NMR}$  s'ha realitzat en un espectròmetre Bruker DPX 300 MHz. Les mostres s'han enregistrat en diferents dissolvents deuterats, el més adient en cada cas.

#### 1.1.2 ESI-MS

L'espectroscòpia de masses de ionització per electroesprai (ESI-MS) s'ha realitzat en un cromatògraf LC/MS Navigator the Thermo Quest Finnigan.

#### 1.1.3 Irradiació de llum

Les reaccions fotocatalítiques es van dur a terme irradiant les mescles de reacció amb una làmpada de xenó, Hamamtsu LC8, equipada amb un filtre per irradiar a una  $\lambda$  major a 400 nm.

### 3.2 Síntesi dels compostos:

#### *Síntesi de 2,3':5,2''-Terpiridina, [1]*

El lligand 2,3':5,2''-Terpiridina ha sigut preparat seguint els procediments descrits en la bibliografia,<sup>24</sup> que es descriuen tot seguit.

5,88 g (16 mmols) de 2-Pyridyltri(n-butyl)stannane, 1,26 g (5,31 mmols) de 3,5-dibromopiridina, 0,297 g (0,423 mmols) de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i 2,25 g (53,1 mmols) es dissolen en 50 ml de toluè. La barreja es deixa a reflux 72h. La suspensió negra resultant es deixa refredar i reposar a temperatura ambient durant 1h. A continuació, s'hi afegeix a la suspensió 15 ml de dissolució aquosa saturada de KF i s'agita 30 minuts. El residu sòlid format és eliminat per filtració. Després s'aboquen 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i 150 ml de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% al filtrat. Tot seguit es separa la fase orgànica, s'asseca amb  $\text{MgSO}_4$  i el dissolvent es evaporat. El producte resultant és purificat mitjançant una columna cromatogràfica de sílica utilitzant com a eluent AcOEt. S'obté un sòlid blanc corresponent al compost **[1]**. Rendiment: 1,11g (90%).  $^1\text{H NMR}$  (300MHz en  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,27 (d, 2H, J = 2,13 Hz, H5 i H6),  $\delta$  8,99 (t, 1H, J = 2,1 Hz, H11),  $\delta$  8,76 (ddd, 2H, J = 4,83 Hz, H10 i H1),  $\delta$  7,85 (m, 4H, H3, H4, H7 i H8),  $\delta$  7,33 (td, 2H, J = 4,8 Hz, H2 i H9)

#### *Síntesi de N-Methyl-3,5-di(2-pyridyl)pyridinium Iodide, [2]*

500 mg (2,14 mmols) de compost **[1]** es dissolen en 16 ml de cloroform i s'afegeix un excés de MeI (5,7g; 40,16 mmols). La barreja es porta a reflux durant 1h. S'observa la formació d'un precipitat groc corresponent al compost **[2]** que es filtra i s'asseca al buit. Rendiment: 736 mg (91%).  $^1\text{H NMR}$  (300MHz en  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10,02 (s, 2H, H5 i H7),  $\delta$  9,74 (s, 1H, H12),  $\delta$  8,77 (dd, 2H, J = 4,83 Hz, H1 i H11),  $\delta$  8,50 (d, 2H, J = 7,98 Hz, H4 i H8),  $\delta$  8,00 (td, 2H,  $J_1 = 7,77$  Hz,  $J_2 = 1,74$  Hz, H3 i H9),  $\delta$  7,48 (td, 2H, = = H2 i H10),  $\delta$  4,90 (s, 3H, H6).

#### *Síntesi de N-Methyl-3,5-di(2-pyridyl)pyridinium Hexafluorophosphate, [3]*

Es dissolen per separat 500 mg (1,33 mmols) de **[2]** en 83 ml de 2-metoxietanol i 336 mg (1,33 mmols) de  $\text{AgPF}_6$  en 8 ml de 2-metoxietanol. Un cop completament dissolts s'ajunten i la barreja es manté en agitació durant 1h a 60°C. Apareix un sòlid corresponent a AgI que es eliminat per filtració. Tot seguit, el filtrat es preconcentra fins a un volum de 2 ml i s'aboca sobre una solució aquosa saturada de  $\text{KPF}_6$ . Precipita un sòlid rosat corresponent al compost **[3]**, que es filtra i assecat al buit. Rendiment: 471 mg (90%).  $^1\text{H NMR}$  (300MHz en Acetona- $d_6$ ):  $\delta$  9,85 (s, 1H, H12),  $\delta$  9,79 (s, 2H, H5 i H7),  $\delta$  8,86 (d, 2H, J = 4,74 Hz, H1 i H11),  $\delta$  8,41 (d, 2H, J = 7,98 Hz H4 i H8),  $\delta$  8,12 (td, 2H, J = 7,89Hz H3 i H9),  $\delta$  7,63 (td, 2H, J = 4,77 Hz H2 i H10),  $\delta$  4,87 (s, 3H, H6).

#### *Síntesi de $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{Phen})]$ , [4]*

150 mg (0,31 mmols) de  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  i 52,24mg (0,341mmols) de fenantrolina es dissolen en

20 ml de EtOH 96° sota atmosfera de N<sub>2</sub>. La barreja es deixa a reflux tota la nit. Després d'aquest temps, el cru de reacció té una coloració marró-vermellós. En aquest punt, el cru primer és refredat a temperatura ambient i tot seguit en un bany de gel. Aviat precipita un sòlid taronja corresponent al compost **[4]**. El sòlid resultant es filtra mitjançant una placa filtrant de sílica, es renta amb pentà i s'asseca al buit. Rendiment: 65,4 mg (42%). <sup>1</sup>H NMR (300MHz en CDCl<sub>3</sub>): δ 10,11 (dd, 1H, J<sub>1-2</sub> = 5,2 Hz, J<sub>1-3</sub> = 1,4 Hz, H1), δ 10,00 (dd, 1H, J<sub>8-7</sub> = 5,4Hz, J<sub>8-6</sub> = 1,3Hz, H8), δ 8.49 (dd, 1H, J<sub>3-2</sub> = 8,2Hz, J<sub>3-1</sub> = 1,4Hz, H3), δ 8,38 (dd, 1H, J<sub>6-7</sub> = 8,2Hz, J<sub>6-8</sub> = 1,3Hz, H6), δ 8,00 (d, 1H, J<sub>4-5</sub> = 9Hz, H4), δ 7,96 (d, 1H, J<sub>5-4</sub> = 9Hz, H5), δ 7,93 (dd, 1H, J<sub>2-3</sub> = 8,2Hz, J<sub>2-1</sub> = 5,2Hz, H2), δ 7,78 (dd, 1H, J<sub>7-6</sub> = 8,2Hz, J<sub>7-8</sub> = 5,4Hz, H7), δ 3,63 (s, 3H, H10), δ 3,60 (s, 3H, H11), δ 3,16 (s, 3H, H9), δ 2,50 (s, 3H, H12). E<sub>1/2</sub><sup>(III/II)</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0,1M TBAH): 1,14 V respecte SCE. **UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>màx</sub>, nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 268 (12990), 382 (1800)]. **ESI-MS** (m/z): 473 [M-Cl]<sup>+</sup>.

#### Síntesi de [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)(Trpy-Me)], **[5]**

150 mg (0,31 mmols) de [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] i 121,91mg (0,31 mmols) de **[3]** es dissolen en 15 ml de EtOH 96° sota atmosfera de N<sub>2</sub> i tapat de la llum. La barreja es fica a reflux i quant porta 10 minuts s'hi afegixen 130 µl de trimetilamina (3 eq). El cru de reacció es deixa a reflux durant 24h. Després es redueix el volum de dissolvent a la meitat i es refreda en un bany de gel. Aviat comença a aparèixer un sòlid negre que es filtra amb una placa filtrant de sílica, es renta amb pentà i s'asseca al buit. Rendiment: 93mg (60%). E<sub>1/2</sub><sup>(III/II)</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0,1M TBAH): 0,46 V respecte SCE. **UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>màx</sub>, nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 272 (10540), 339 (5829), 426 (4210)].

#### Síntesi de [RuCl(Trpy-Me)(Phen)]Cl, **[6]**

El complex **[6]** s'ha preparat seguint dues rutes diferents:

##### Ruta A

83 mg (0,163 mmols) de **[4]** i 64 mg (0,163 mmols) de **[3]** es dissolen en 15 ml de EtOH 96° sota atmosfera de nitrogen. La barreja resultant es posa a reflux i s'addicionen 68 µl de trietilamina (3 eq). El cru de reacció es deixa 24h en reflux a les fosques. El cru és evaporat a sequedat i s'hi afegixen 5 ml de EtOH / èter 1:5. Tot seguit es filtra i s'asseca el sòlid resultant al buit. Rendiment: 45 mg (45%). E<sub>1/2</sub><sup>(III/II)</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0,1M TBAH): 0,62 V respecte SCE. **UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>màx</sub>, nm (ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 270 (48395), 450 (9768)]. **ESI-MS** (m/z): 564 [M-PF6]<sup>+</sup>.

##### Ruta B

66 mg (0,145 mmols) de compost **[5]** i 18,44 mg (0,435 mmols) es dissolen en 20 ml de EtOH/H<sub>2</sub>O 3:1 sota atmosfera de N<sub>2</sub>. A continuació, s'afegixen 39,91 µl (0,29 mmols) de trimetilamina i es deixa en agitació a temperatura ambient durant 30 min. Tot seguit 26,13 mg (0,145 mmols) de fenantrolina dissolts en 5 ml de EtOH desgasificat són afegits al baló de reacció i es deixa a reflux tota la nit. La solució resultant es filtra en calent i al filtrat s'aboquen

5 ml de dissolució aquosa saturada de  $KPF_6$ . Es preconcentra al buit fins la aparició d'un sòlid. En aquest moment es refreda la solució en un bany de gel i es filtra al buit. Després el sòlid es rentat amb aigua i èter. Finalment es renta amb pentà i el sòlid s'asseca al buit. Rendiment: 62,6 mg (71%).

#### Síntesi de $[Ru(Trpy-Me)(Phen)(OH_2)](PF_6)_2$ , [7]

Es dissolen 20 mg (0,031 mmols) de compost [6] es porten a reflux en  $H_2O$  durant 15h sota atmosfera de  $N_2$ . La solució resultant es filtra per cotó. A continuació, al filtrat s'aboquen 5 ml de solució aquosa saturada de  $KPF_6$ . El precipitat format es filtra al buit i rentat amb pentà. Rendiment: 22 mg (80%).  $E_{1/2}^{(III/II)}$  ( $CH_2Cl_2 + 0,1M$  TBAH): 0,79 V respecte SCE. **UV-Vis** ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{màx}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1} cm^{-1}$ )]: 265 (58375), 422 (9058,95).

### 3.3 Experiments d'isomerització d'enllaç per al complex [4]

Es dissol una mostra del complex [4] en  $CH_2Cl_2$  contenint TBAH a una concentració 0,1 M. Es porten a terme voltametries cícliques en escombrat aniònic començant a 0 V (respecte SCE) amb 2 s de temps d'equilibri, i augmentant el potencial fins a 1,1 V. Les VC amb escombrat catòdic es realitzen començant a 1,1 V, amb 1 minut de temps d'equilibri i reduint el potencial fins a 0 V. En ambdós casos les velocitats d'escombrat utilitzades són 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 i 0.8 V/s. Els valors d'intensitat dels pics anòdics i catòdics es van analitzar a partir de les equacions que es mostren a la Taula 1, seguint el procediment descrit a la bibliografia.25

Taula 1: Equacions utilitzades per al càlcul de les constants de velocitat (k) i d'equilibri (K).<sup>a</sup>

$\frac{i_{c1}}{i_{c2}} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{v} + K_{O-S}^{III}$ <p style="text-align: center;"><b>(eq. 1)</b></p>	$\sqrt{v} = \frac{K_{O-S}^{III}}{0.471 \cdot \sqrt{\frac{nFl}{RT}}} \cdot \frac{i_{a1}}{i_{c1}} + b1$ <p style="text-align: center;"><b>(eq. 2)</b></p>
$K^{II} = K^{III} + e^{\frac{F}{RT}(E_{Ru-S}^0 - E_{Ru-O}^0)}$ <p style="text-align: center;"><b>(eq. 3)</b></p>	$\ln\left(\frac{i_{a1}}{\sqrt{v}}\right) = k_{O-S}^{II} \cdot \frac{1}{v} + b2$ <p style="text-align: center;"><b>(eq. 4)</b></p>

<sup>a</sup>  $i_{a1}$  i  $i_{c1}$  = intensitats de pic anòdic i catòdic del complex Ru- $S_{DMSO}$  original, respectivament (A);  $i_{c2}$  = intensitat de pic catòdic del complex Ru- $O_{DMSO}$ ;  $E^0$  = potencial estàndard;  $T$ = temperatura (298 K);  $R$  = constant de Boltzmann ( $8.31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ );  $F$  = constant de Faraday ( $96500 A \cdot s \cdot mol^{-1}$ );  $n$  = nombre d'electrons intercanviats;  $l = k_{O-S}^{III} + k_{S-O}^{III}$ ;  $v$  = velocitat d'escombrat (V/s);  $b1$  i  $b2$  = valors d'ordenada a l'origen en cada cas.

### 3.4 Fotocatàlisi

A un reactor de vidre cilíndric s'hi afegeixen 3,3 ml de solució tampó de pH 7,2. A continuació s'aboca 1 mg de  $[Ru(Trpy-Me)(Phen)(OH_2)]$ , [7] com a catalitzador, 10,87 mg de  $[Ru(bpy)_3]Cl_2$  com a fotosensibilitzador i 80,76 mg de  $Na_2S_2O_8$  com a oxidant. Tot seguit, s'hi afegeixen els grams de substrat corresponents mantenint la proporció molar 1: 200 (complex: substrat). El

cru de reacció s'exposa durant 16 h a una radiació continua amb una làmpada de xenó, equipada amb un filtre per irradiar a una  $\lambda$  major a 400 nm. Durant aquest temps, el reactor es manté sota agitació magnètica. Un cop finalitzada la reacció, es realitzen 3 extraccions de la solució resultant amb cloroform (3x5 ml), s'evapora el dissolvent a sequedat i s'analitza mitjançant  $^1\text{H}$  NMR.

#### 4. Ètica i sostenibilitat:

Durant el desenvolupament experimental, s'han utilitzat grans quantitats de dissolvents que han estat emmagatzemats de manera correcta en els contenidors específics. Les síntesis realitzades al laboratori consten dels mínims passos possibles evitant la generació innecessària de residus. A més, s'ha buscat la màxima incorporació dels àtoms dels reactius al producte final, tot i que a vegades es formen subproductes que s'han de tractar i eliminar.

Sempre que s'ha pogut s'han utilitzat dissolvents benignes com és el cas de l'etanol per dur a terme les reaccions com els posteriors tractaments i, s'ha evitat al màxim l'ús de dissolvents orgànics volàtils (VOC) com el metanol, o dissolvents halogenats que afavoreixen la formació d'ozó a les capes baixes de l'atmosfera.

Cal destacar que el desenvolupament del fotocatalitzador de Ru per l'oxidació d'alcohols presenta grans avantatges en aquest tipus de processos. Podria permetre el desenvolupament de processos més benignes des d'un punt de vista ambiental i amb una elevada eficiència energètica.

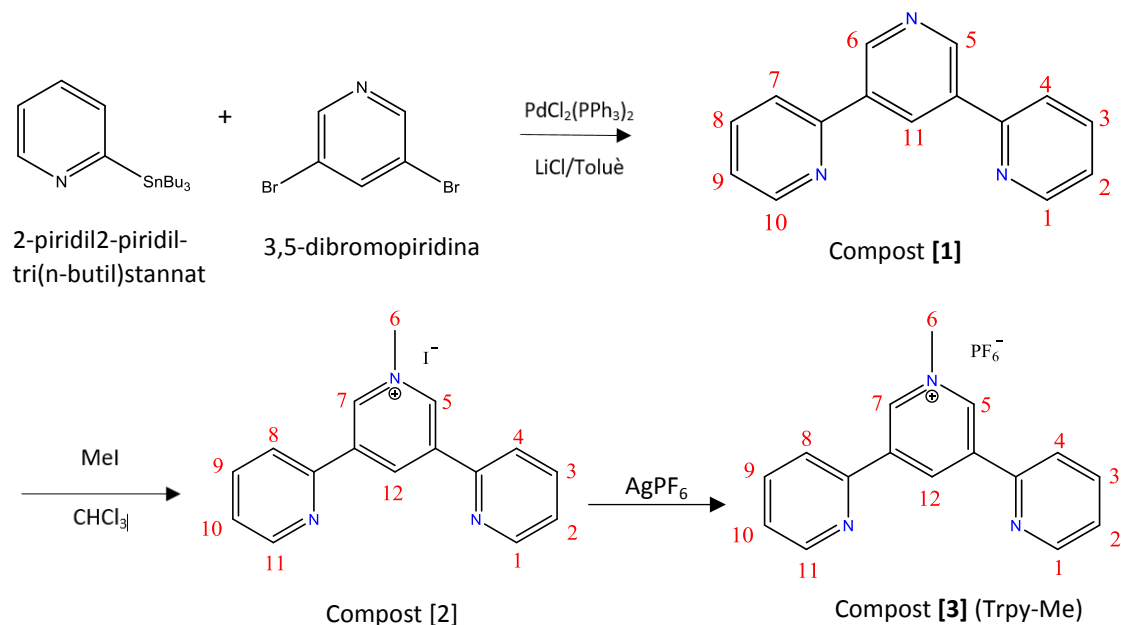
Tots els resultats donats en el treball són extrets directament de la part experimental realitzada al laboratori i de la posterior caracterització i tractament de les dades pels diferents instruments d'anàlisi (secció 3.1) sense cap manipulació dels resultats. A més, s'ha citat de manera correcta tota la bibliografia consultada.



## 5. Resultats i discussió

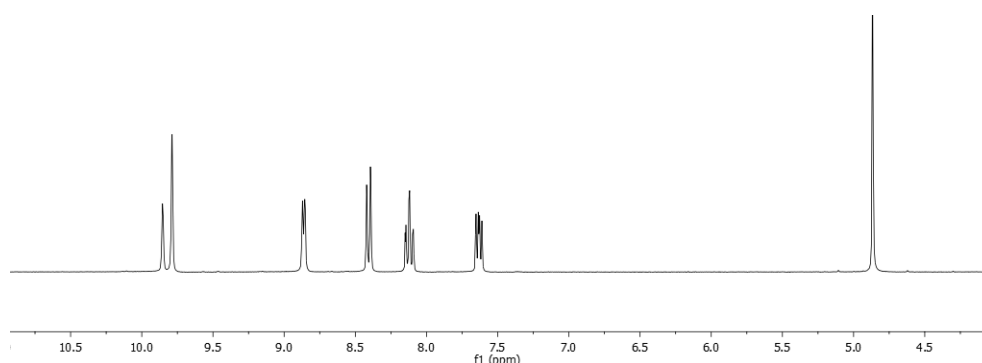
### 5.1 síntesi i estructura

A l'Esquema 1 es mostra la ruta sintètica per a la preparació del lligand tridentat Trpy-Me (Compost **[3]**). La síntesi comença per una reacció d'acoblament creuat entre el 2-piridil-tri(n-butil)stannat i la 3,5-dibromopiridina. A continuació es metila l'anell central de piridina mitjançant un tractament amb iodur de metil. Finalment, es realitza el canvi de contraió del lligand substituint el I<sup>-</sup> per AgPF<sub>6</sub><sup>-</sup>.



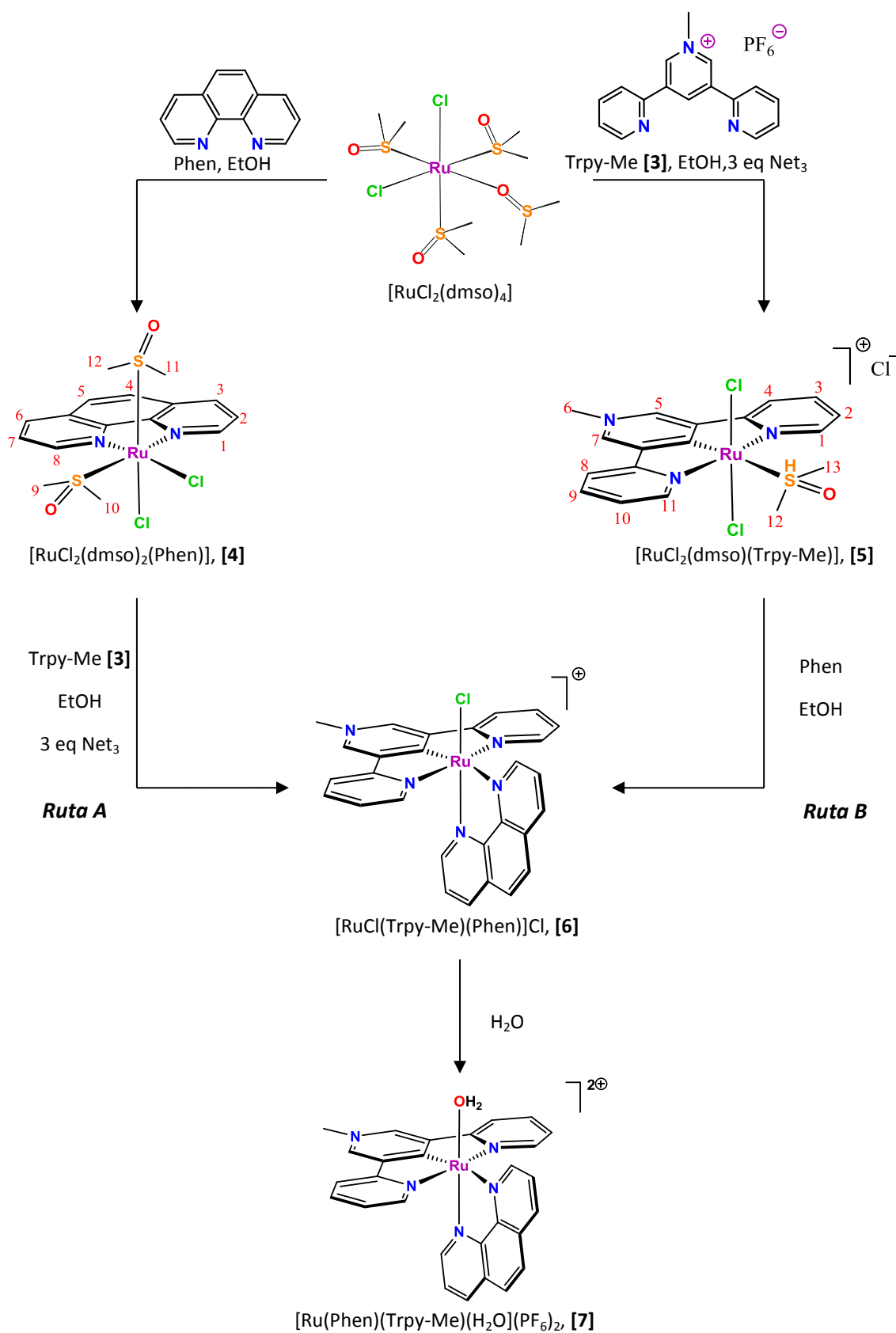
Esquema 1: Ruta sintètica del lligand carbènec N-heterocíclic (Trpy-Me).

Els compostos **[1]**, **[2]** i **[3]** s'han caracteritzat per <sup>1</sup>H RMN i els resultats confirmen l'obtenció dels diferents compostos en cada etapa de reacció. A la Il·lustració 6 es mostra l'espectre obtingut per al lligand carbènec, **[3]**.



Il·lustració 6: <sup>1</sup>H RMN del lligand tridentat Trpy-Me (compost **[3]**) en acetona deuterada.

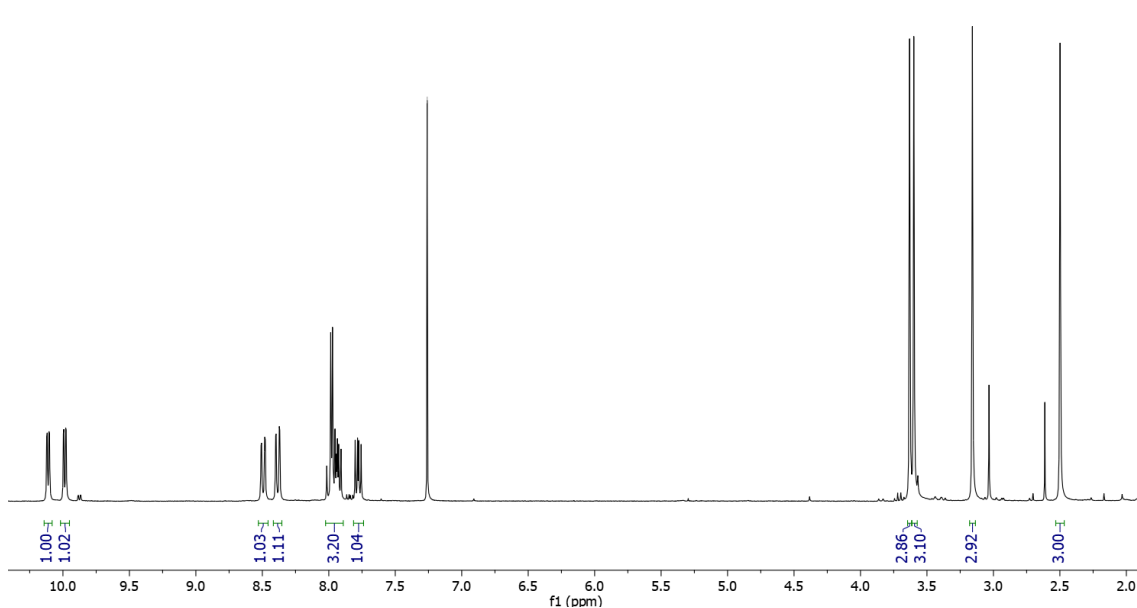
En l'Esquema 2 es mostren les dues rutes sintètiques possibles per arribar al cloro-complex **[6]**. Ambdues rutes tenen com a producte de partida el [RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>] i es diferencien entre elles principalment per l'ordre de la seqüència d'introducció dels lligands Phen i Trpy-Me.



Esquema 2: esquema sintètica per sintetitzar el cloro-complex de Ru (compost **[6]**) i el aqua-complex (compost**[7]**).

Quan el compost **[6]** es sintetitza seguint la ruta A, es coordina inicialment el lligand fenantrolina al  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  en EtOH 96° i s'obté el compost **[4]**. Aquest compost s'obté sota la forma de dos isòmers diferents: el *cis*-cloro,*cis*-dmsO i el *cis*-cloro,*trans*-dmsO, en una relació 50:1.

En la Il·lustració 7 es mostra l'espectre  $^1\text{H}$ -RMN corresponent a la mescla d'isòmers del compost **[4]**. Els senyals de major intensitat corresponen a l'isòmer no simètric *cis*-cloro-*cis* dmsO, en què els 4 grups metil dels dmsO són magnèticament no equivalents i, per aquest motiu, en l'espectre de protó s'observen 4 senyals corresponents als protons de cada metil a la zona de  $\delta$  2,5-3,7 ppm. Per a l'isòmer minoritari *trans*-dmsO, s'observa un únic singlet corresponent als quatre grups metil a  $\delta$  3 ppm.



Il·lustració 7:  $^1\text{H}$  NMR del compost **[4]** en  $\text{CDCl}_3$ .

Per tal d'obtenir el compost **[6]** a partir d'aquesta ruta sintètica, s'addiciona el lligand tridentat Trpy-Me al compost **[4]** en EtOH 96° i en presència de trietilamina per tal de desprotonar el carbè i facilitar la coordinació al centre metàl·lic.

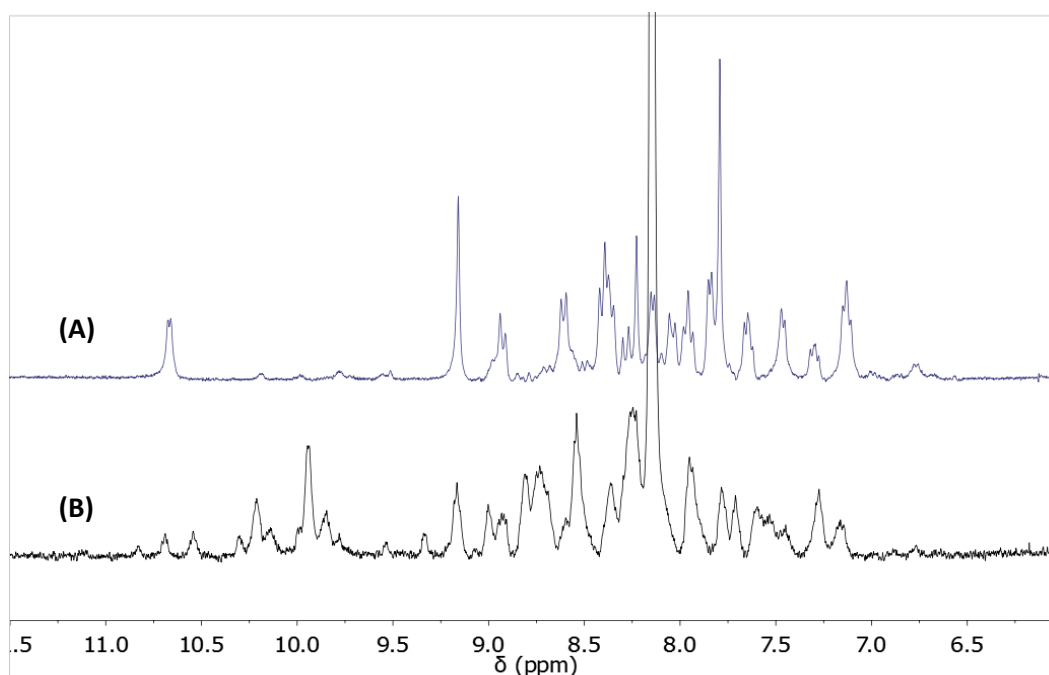
Quan el complex **[6]** es prepara a partir de la ruta B, primer es coordina el lligand Trpy-Me a  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  en EtOH 96° i amb 3 eq de trimetilamina, formant-se el compost **[5]**. La ressonància magnètica de protó ens ha mostrat que es tracta d'un compost paramagnètic, ja que no s'observa cap senyal en l'espectre. Això implica que el centre metàl·lic es troba en estat d'oxidació (III).

En una segona etapa, per coordinar el lligand bidentat Phen i obtenir el compost **[6]**, primerament es realitza un tractament en EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:1) i trietilamina per reduir l'estat d'oxidació del metall a Ru(II). El procediment seguit és el descrit en la bibliografia amb lleugeres modificacions.<sup>26</sup>

Respecte el rendiment global, la ruta B té una eficiència més gran 42% enfront al 20% obtingut per la ruta A.

L'aquo-complex de Ru, compost **[7]**, es pot obtenir fàcilment mantenint el compost **[6]** a reflux en aigua durant 20h sota atmosfera de N<sub>2</sub>. És interessant remarcar que en altres compostos similars descrits en la bibliografia no té lloc aquest procés d'intercanvi de lligand i es necessària l'addició de sals de plata per eliminar el lligand cloro.

Els espectres <sup>1</sup>H NMR (Il·lustració 8) de l'aquo i cloro-complexos **[7]** i **[6]** es mostren a la Il·lustració 8 :



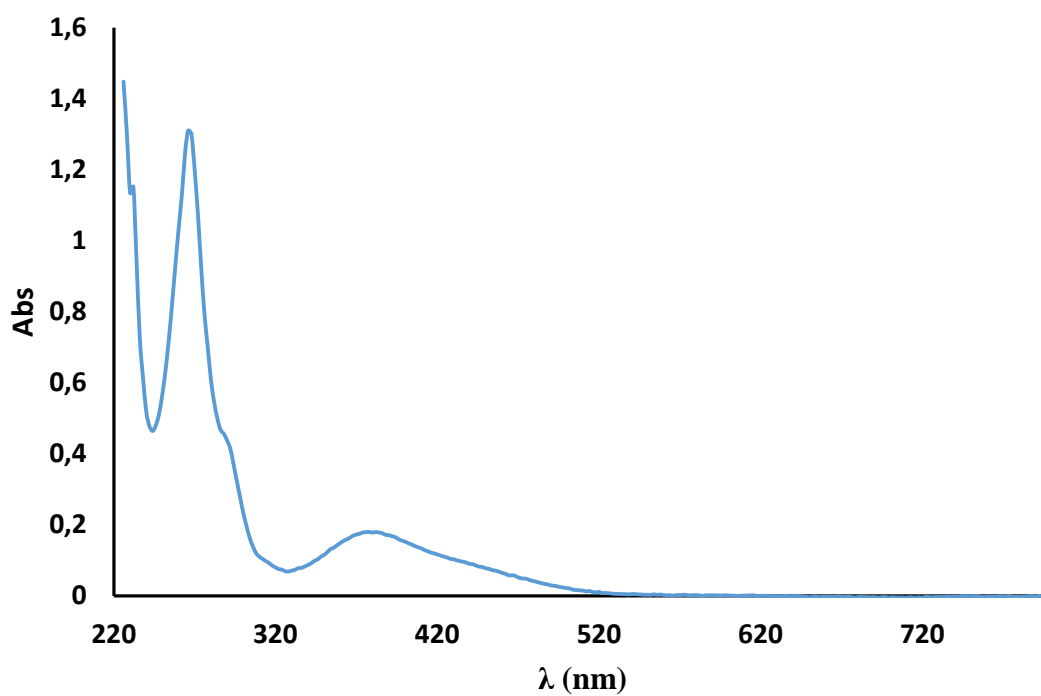
Il·lustració 8: <sup>1</sup>H NMR del compost **[6]** (A) i compost **[7]** (B) en acetona deuterada.

Els espectres evidencien la coordinació dels lligands al centre metàl·lic ja que s'observen senyals dels dos lligands, tot i que la baixa resolució dels senyals no ha permès la seva assignació. Tanmateix, a la Il·lustració 8A s'observa, cap a 10,7 ppm, un doblet notablement desapantallat característic de protons que es troben propers en espai a lligands halur. En el cas del complex **[6]**, aquest doblet correspon al protó alfa de l'anell piridina que es troba en *cis* al lligand cloro (veure esquema 2). En el cas del aquo complex **[7]** aquest senyal apareix a camps magnètics més alts ja que el lligand aquo no té un efecte desapantallant tan fort.

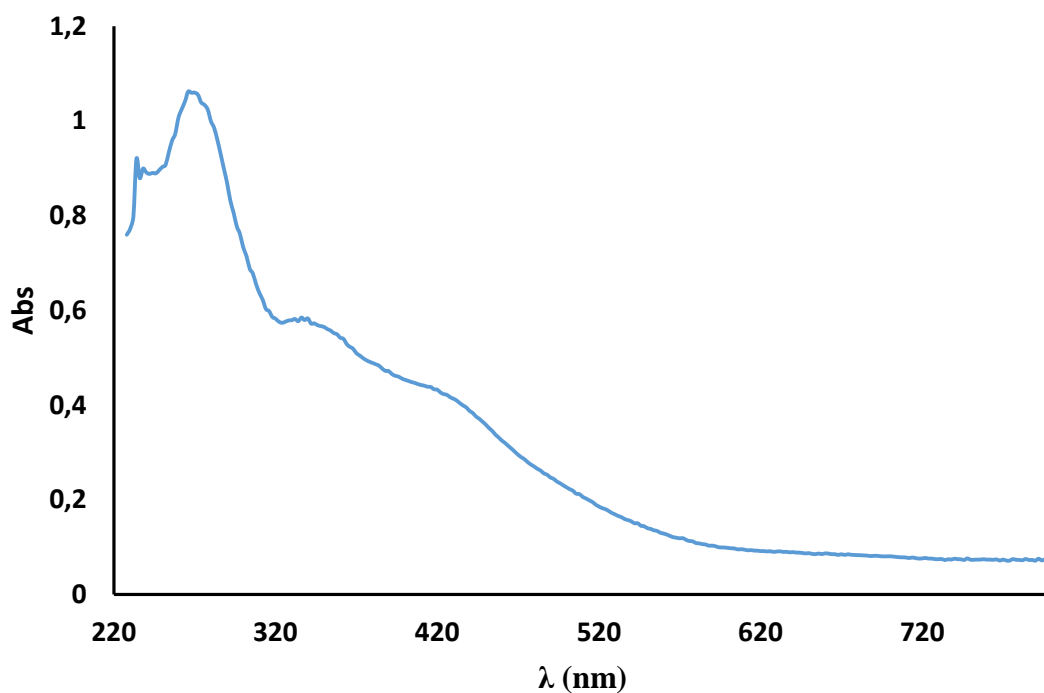
La formació del cloro-complex **[6]** també s'evidencia a partir d'espectrometria ESI-MS, on s'observa un senyal a  $m/z = 564$ , corresponent al catió complex sense el contraió PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

## 5.2 Espectroscòpia UV-Visible

A continuació, es mostren els espectres d'absorció dels compostos [4], [5], [6] i [7]. De manera general, els compostos de coordinació contenen bandes per sota de 350 nm corresponents a les transicions intral·ligand  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Per sobre de 350 nm es poden observar les bandes de transferència de carrega metall-l·ligand (MLCT) d  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

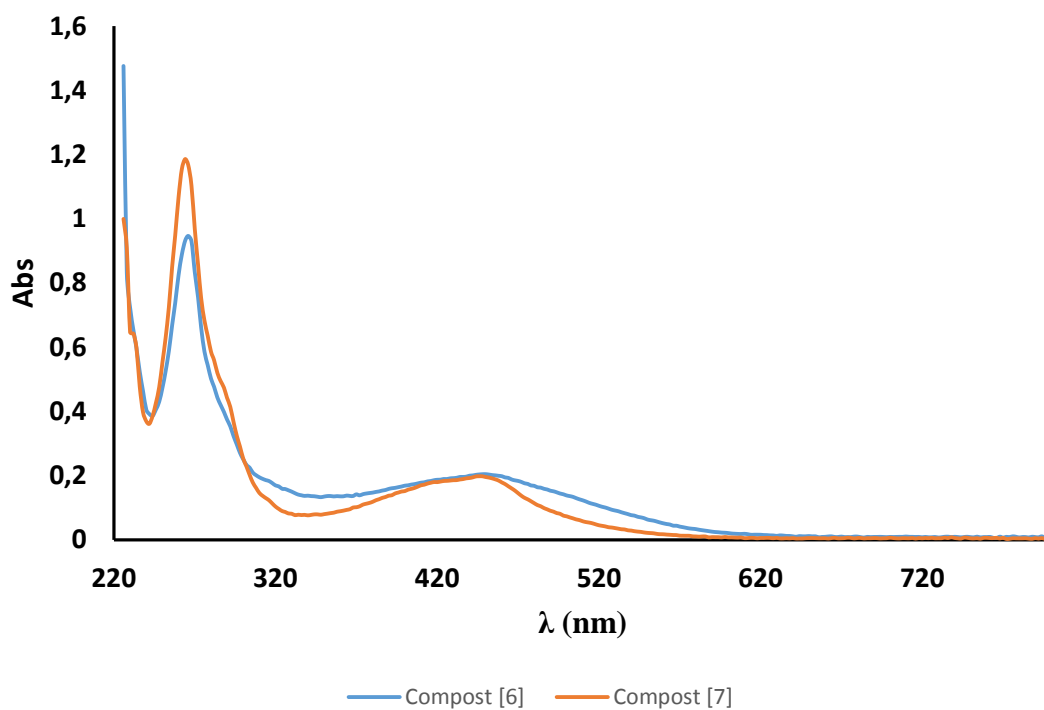


Il·lustració 9: espectre UV-Vis del compost [4] en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i una concentració de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



Il·lustració 10: espectre UV-Vis del compost [5] en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i una concentració de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

En el cas de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  les bandes MLCT es desplacen a longituds d'ona més baixes degut a que el  $\text{Ru}^{\text{III}}$  és de camp més fort que el  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Aquest fet el podem observar si comparem la Il·lustració 9 i la Il·lustració 10.

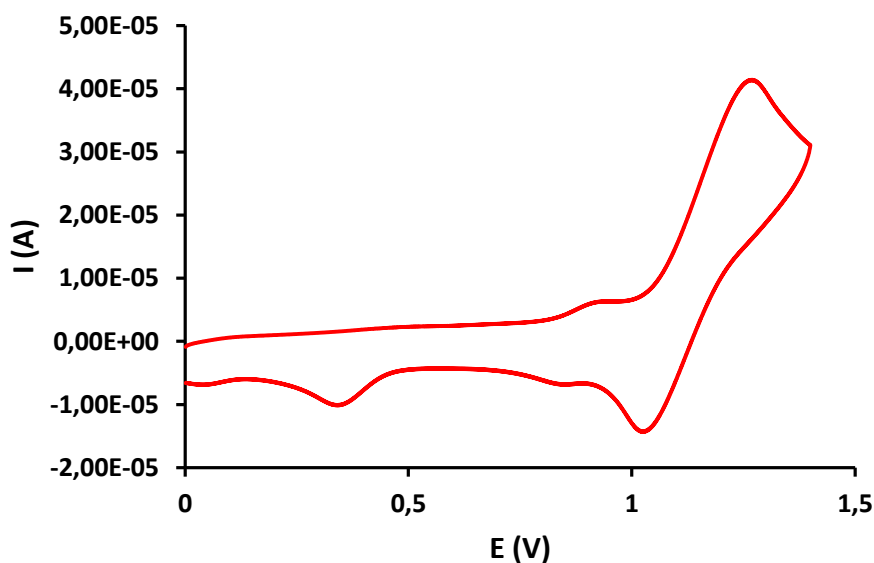


Il·lustració 11: espectre UV-Vis del compost [6] (blau) i compost [7] (taronja) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i una concentració de  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

El lligand cloro és de tipus  $\pi$  donador i, en conseqüència, desestabilitza els orbitals  $d(\pi)$  del ruteni fent la transició MLCT menys energètica i per tant, presentant el màxim d'absorbància a major longitud d'ona que l'aqua complex corresponent.

### 5.3 Propietats electroquímiques.

S'han realitzat les voltametries cícliques dels compostos [4]-[7] en diclorometà i utilitzant SCE com a elèctrode de referència.

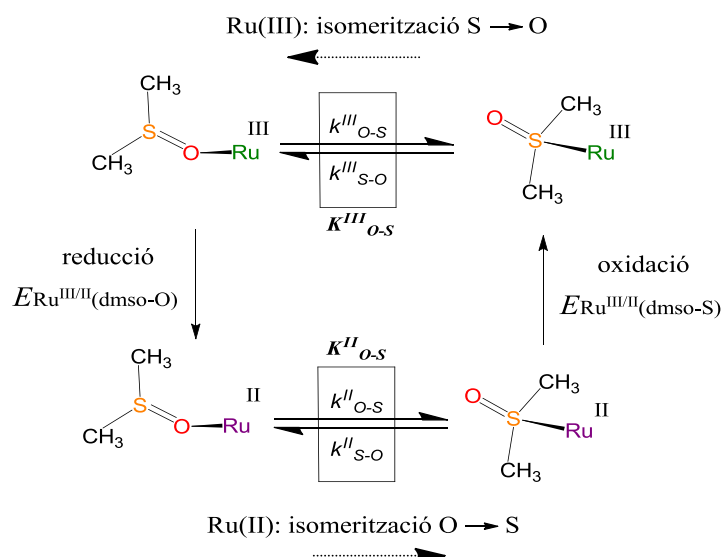


Il·lustració 12: voltametria cíclica del compost [4] enregistrat en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La Il·lustració 12 mostra la voltametria cíclica del compost [4] on s'observa una ona electroquímicament reversible a  $E_{1/2} = 1,14\text{V}$ , corresponent al parell  $\text{Ru(III)/(II)}$  de l'isòmer cis-cis, i una segona ona reversible a  $E_{1/2} = 0,88\text{V}$  que s'associa a l'isòmer trans-dmso. A més a més, s'observa un pic catòdic a  $E_{pc} = 0,34\text{V}$  que correspon al producte d'isomerització d'enllaç  $\text{Ru-Sdmso} \rightarrow \text{Ru-odmso}$ .

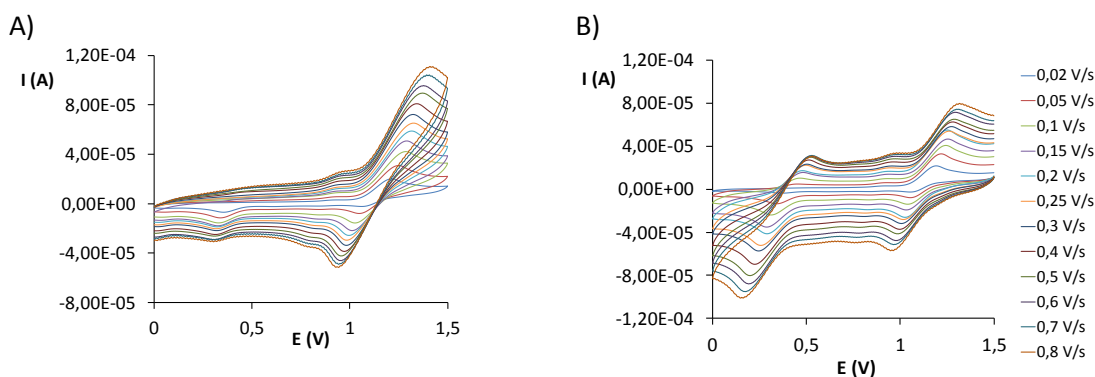
Com s'ha mencionat a la introducció, els complexos de ruteni poden experimentar un procés d'isomerització d'enllaç  $\text{Ru-DMSO}$  depenent de l'estat d'oxidació del centre metàl·lic. El  $\text{Ru(III)}$  és un àcid de Lewis més dur que  $\text{Ru(II)}$  i, després de l'oxidació  $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ , el mode de coordinació del lligand DMSO a través de l'àtom d'oxigen es veu afavorit pel major caràcter bàsic d'aquest, d'acord amb la teoria HSAB de Pearson. Aquesta isomerització d'enllaç  $\text{Ru-SDMSO} \rightarrow \text{Ru-ODMSO}$  s'inverteix quan el centre metàl·lic es torna a reduir a  $\text{Ru(II)}$ .

Els processos involucrats i les corresponents constants de velocitat i d'equilibri es mostren a la Il·lustració 13:



Il·lustració 13: Constants de velocitat i d'equilibri involucrades en el procés d'isomerització d'enllaç en complexos de ruteni.

Les constants de velocitat i d'equilibri es poden determinar a partir de voltametries cícliques a diferents velocitats d'escombrat, com es descriu a la secció experimental. S'han dut a terme VCs per al complex [4] en diclorometà a velocitats d'escombrat entre 0,02 i 0,8 V/s, amb valors de potencial inicial als extrems superior i inferior del rang de potencials aplicat. Les voltametries cícliques obtingudes es mostren a la Il·lustració 14:



Il·lustració 14: Voltametries cícliques del complex [4] enregistrades en diclorometà amb TBAH 0.1M a diferents velocitats d'escombrat entre 0,02 i 0,8 V/s. A), escombrat anòdic (directe); B), escombrat catòdic (invers).

Per tal de calcular les corresponents constants d'equilibri i de velocitat, les intensitats dels diferents pics catòdics i anòdics s'han analitzat a partir de regressió lineal de les equacions 1-4 (veure secció experimental). Els valors obtinguts es recullen a la Taula 2 (entrada 1), junt amb altres complexos Ru-DMSO descrits a la bibliografia.



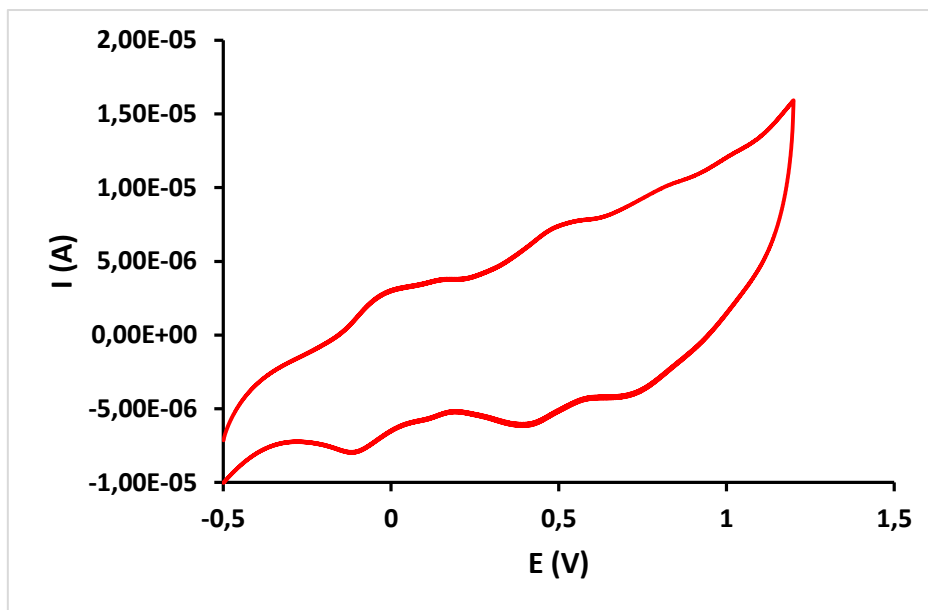
Taula 2: Paràmetres termodinàmics i cinètics per a la isomerització d'enllaç del complex **[4]** junt amb complexos Ru-DMSO similars.<sup>a</sup>

Entrada	Compost	$K_{O-S}^{II}$	$k_{O-S}^{II}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{S-O}^{II}$ (s <sup>-1</sup> )	$K_{O-S}^{III}$	$k_{O-S}^{III}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{S-O}^{III}$ (s <sup>-1</sup> )
1	<i>cis,cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (Phen)(dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> ], <b>[4]</b>	2,4·10 <sup>13</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	8,2·10 <sup>-17</sup>	0,54	9,2·10 <sup>-3</sup>	1,7·10 <sup>-2</sup>
2	<i>cis,cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pypz-H)(dms <sub>o</sub> -S) <sub>2</sub> ] (ref <sup>27</sup> a)	1,34·10 <sup>12</sup>	1,1·10 <sup>-1</sup>	8,2·10 <sup>-14</sup>	1,39	1,8·10 <sup>-1</sup>	1,26·10 <sup>-1</sup>
3	<i>cis,cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (H3p)(dms <sub>o</sub> -S) <sub>2</sub> ] (ref 27b)	5,2·10 <sup>11</sup>	4,9·10 <sup>-1</sup>	9,3·10 <sup>-14</sup>	1,70	2,8·10 <sup>-1</sup>	1,7·10 <sup>-1</sup>
4	<i>trans,cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (H3p)(dms <sub>o</sub> -S) <sub>2</sub> ] (ref 27b)	5,3·10 <sup>8</sup>	8,7·10 <sup>-2</sup>	1,6·10 <sup>-10</sup>	0,27	5,7·10 <sup>-2</sup>	2,2·10 <sup>-1</sup>
5	<i>trans,cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (bpp)(dms <sub>o</sub> -S) <sub>2</sub> ] (ref 27c)	6,5·10 <sup>9</sup>	1,3·10 <sup>-1</sup>	2,1·10 <sup>-11</sup>	0,26	1,7·10 <sup>-2</sup>	6,5·10 <sup>-2</sup>
6	<i>out</i> -[Ru(L <sup>2</sup> )(trpy)(dms <sub>o</sub> -S)] <sup>+</sup> (ref 27d)	5,5·10 <sup>8</sup>	2,5·10 <sup>-1</sup>	4,6·10 <sup>-10</sup>	0,13	7,7·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-1</sup>
7	<i>cis,fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> -pz-H)(dms <sub>o</sub> -S) <sub>3</sub> ] (ref 27a)	1,53·10 <sup>12</sup>	7,2·10 <sup>-2</sup>	4,7·10 <sup>-14</sup>	0,036	1,9·10 <sup>-2</sup>	5,3·10 <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>pypz-H = 3-(2-pyridyl)-1H-pyrazole, H3p = 5-phenyl-3-(2-pyridyl)-1H-pyrazole, L<sup>2</sup> = 5-phenyl-3-(pyridin-2-yl)pyrazolate i bpp = 3,5-(2-pyridyl)pyrazolate.

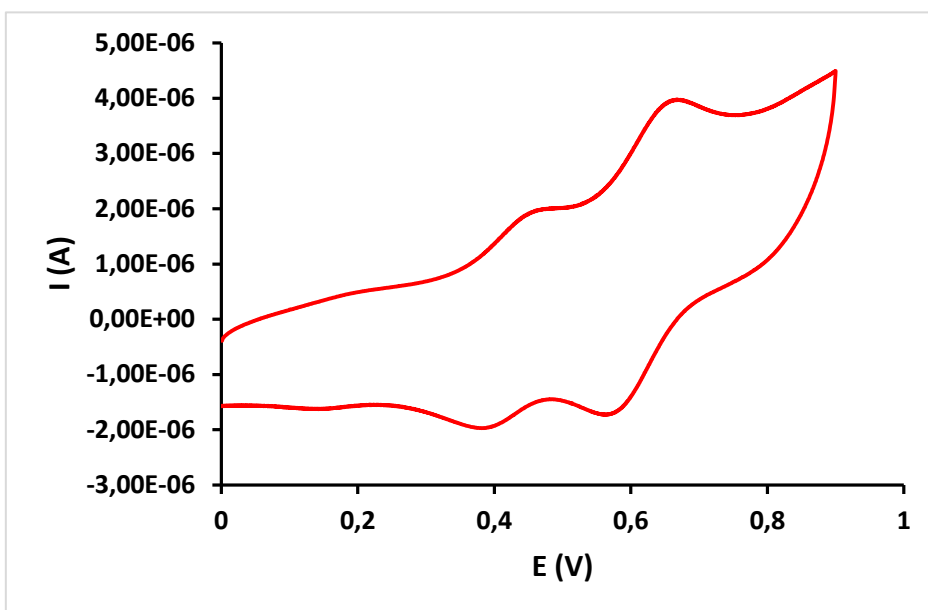
Com es pot observar a la Taula 2, els valors de  $K^{II}O-S$  obtinguts per a tots els complexos són molt elevats indicant que, en l'estat d'oxidació Ru(II), el lligand DMSO mostra una alta preferència per la coordinació a través de l'àtom de sofre (veure II-lustració 13). El valor de  $K^{II}O-S$  és particularment elevat per al compost **[4]** posant de manifest la seva elevada estabilitat en l'estat d'oxidació Ru(II). Per contra, en l'estat d'oxidació Ru(III), el valor de  $K^{III}O-S = 0,54$  mostra una clara preferència per la forma Ru<sup>III</sup>-O<sub>DMSO</sub> sobre Ru-S, d'acord amb la teoria de Pearson mencionada anteriorment. Aquesta preferència és major per al complex **[4]** que per als compostos similars que es mostren a les entrades 2 i 3 (que contenen també dos lligands cloro, dos DMSO i un lligand bidentat N-N), possiblement a causa del major caràcter  $\pi$ -acceptor del lligand Phen si es compara amb els lligands de tipus pirazole pypz-H i H3p. Aquesta major capacitat  $\pi$ -acceptora del lligand afavoriria la coordinació del DMSO a través de l'àtom d'oxigen, que és un mode amb menor capacitat electroatreient (o major capacitat electrodonadora) que la corresponent forma enllaçada a través de l'àtom de sofre, a causa de l'existència d'orbitals d buits en l'àtom S.

Pel que fa a les constants cinètiques, els valors mostrats per **[4]** en l'estat d'oxidació Ru(II) indiquen que el procés d'isomerització Ru-O→Ru-S ( $k^{II}O-S$ ) és relativament lent si es compara amb la resta de complexos. D'altra banda, el compost mostra també el valor més baix de  $k^{II}S-O$  per a la conversió Ru-S→Ru-O, fet que estaria d'acord amb una alta estabilitat del compost en l'estat d'oxidació Ru(II), com s'ha descrit anteriorment per a la constant d'equilibri. Per a Ru(III), el valor de  $k^{III}S-O$  és també relativament baix, posant de manifest un procés d'isomerització lent que és coherent amb el que s'observa a les VCs registrades en sentit catòdic per al compost (II-lustració 14 B), on el pic catòdic corresponent al procés de reducció Ru<sup>III</sup>-S→Ru<sup>II</sup>-S es continua observant a qualsevol velocitat d'escombrat.



Il·lustració 15: voltametria cíclica del compost [5] enregistrat en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

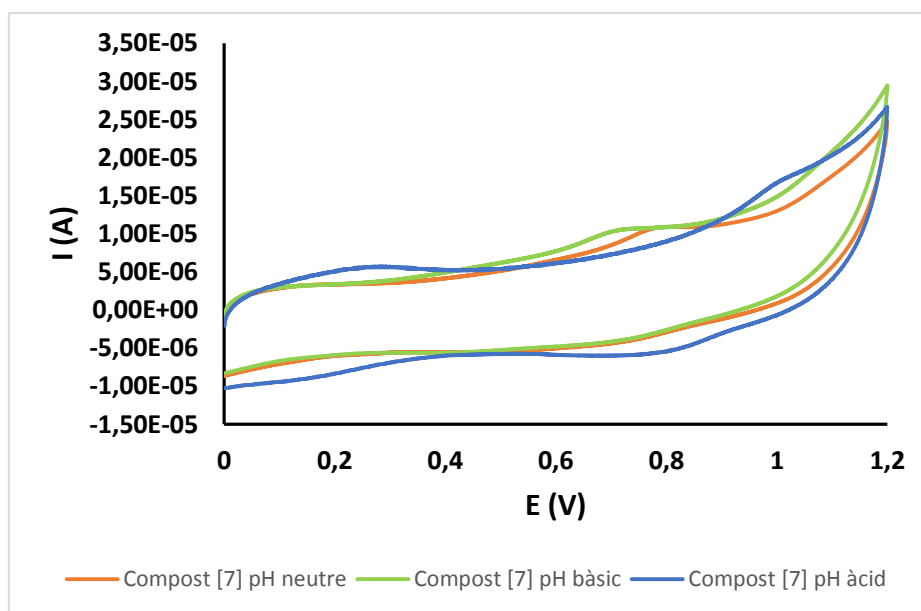
El compost [5] dóna una ona electroquímicament reversible a  $E_{1/2} = 0,46\text{V}$  corresponent al parell  $\text{Ru(III)/(II)}$ . A més, s'observa una ona a potencial a  $E_{1/2} = -0,07\text{V}$  que presumiblement correspon al subproducte  $[\text{RuCl}_3(\text{Trpy-Me})]$ , format durant la síntesi del complex [5].



Il·lustració 16: voltametria cíclica del compost [6] enregistrat en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

El compost [6] dóna una ona electroquímicament reversible a  $E_{1/2} = 0,62\text{V}$  corresponent al parell  $\text{Ru(III)/(II)}$ . També s'observa una altra ona electroquímicament reversible a  $E_{1/2} = 0,44\text{V}$  que associem a el producte de partida lliure.

El valor de  $E_{1/2}$  mostrat en el complex és lleugerament inferior al que mostren altres clorocomplexos anàlegs amb una esfera de coordinació de tipus  $\text{N}_5\text{-Ru-Cl}$ , degut a la major capacitat sigma donadora del lligand carbè.



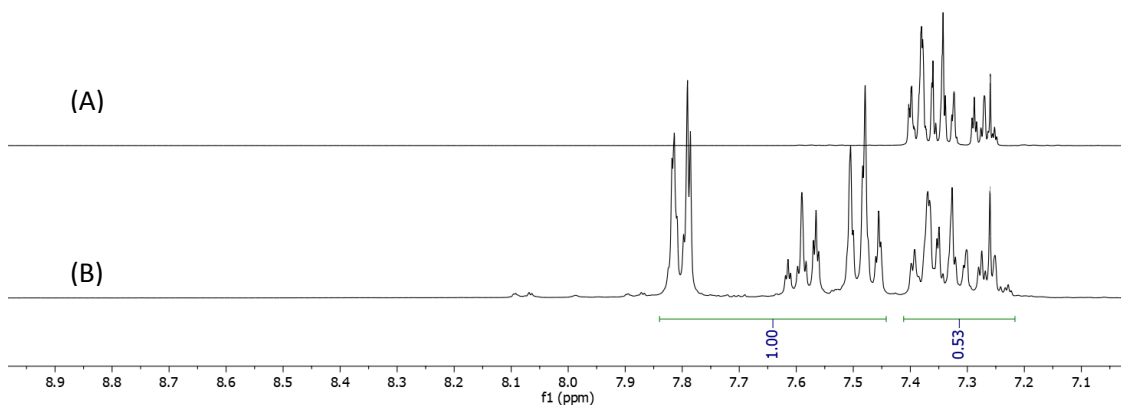
Il·lustració 17: voltametries cícliques del compost [7] a pH àcid, bàsic i neutre.

La Il·lustració 17 mostra les voltametries cícliques del compost [7] enregistrades a pH àcid, bàsic i neutre. A pH àcid s'observa una ona reversible mentre que, a pH neutre i bàsic el compost mostra únicament un procés d'oxidació irreversible. Els valors de  $E_{pa}$  a pH àcid, neutre i bàsic són respectivament: 1, 0,79 i 0,70 V. Aquesta evolució del potencial confirma que l'oxidació del centre metàl·lic té lloc en paral·lel amb un intercanvi de protons, com s'ha descrit en la introducció pels aqua complexos de ruteni.

#### 5.4 Fotocatàlisi: oxidació d'alcohols

S'ha avaluat el complex [7] en l'oxidació fotocatalítica d'alcohols utilitzant  $[Ru(bpy)_3]Cl_2$  com a fotosensibilitzador i  $Na_2S_2O_8$  com a oxidant, en medi aquós (tampó fosfat pH = 7,02). Un cop finalitzades les reaccions, els resultats s'analitzen mitjançant  $^1H$ -NMR. La conversió del substrat és calculada a partir de la relació d'àrees dels senyals RMN corresponents al substrat inicial i al producte o productes formats. S'han realitzat proves en blanc en absència de fotosensibilitzador i s'han obtingut conversions del substrat per sota del 5%.

A continuació es mostra els espectres  $^1H$  RMN obtinguts per l'assaig catalític realitzat amb el substrat difenilmetanol (Il·lustració 18):



Il·lustració 18: (A), espectre  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  del difenilmetanol. (B), Espectre  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  corresponent a l'oxidació fotocatalítica del difenilmetanol.

En la Il·lustració 18 s'observa els senyals del producte de partida ( $\delta$  7,2 – 7,4) que integren una àrea relativa de 0,53 respecte la integració dels senyals del producte (benzofenona), que apareixen entre  $\delta$  7,45 i 7,85.

Per calcular la conversió es realitza mitjançant la relació entre l'àrea del producte format y la suma d'àrees totals per cent.

$$\text{Conversió (\%)} = \frac{\text{Àrea producte format}}{\text{Àrea producte format} + \text{Àrea substrat}} \times 100 \quad (2)$$

En el cas de l'exemple la conversió és:

$$\text{Conversió (\%)} = \frac{1}{1,53} \times 100 = 65\%$$

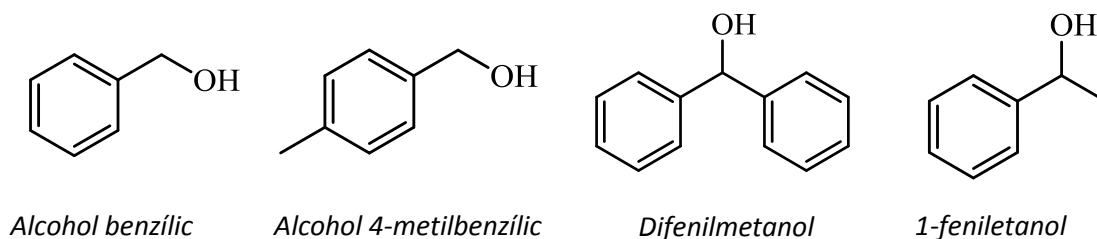
Respecte a la selectivitat, es calcula mitjançant la relació de l'àrea de cadascun dels productes formats respecte la suma d'àrees de tots els productes.

En la Taula 3 es mostren els resultats de conversió i selectivitat per l'aldehid/cetona i per l'àcid carboxílic obtinguts per l'oxidació de diferents substrats de tipus alcohol catalitzada pel compost [7]. A la Il·lustració 19 es mostren les estructures del substrats assajats.

Taula 3: Resultats de conversió i selectivitat obtinguts en la foto-oxidació de diferents alcohols pel compost [7].<sup>a</sup>

Substrat	Conversió	Selectivitat aldehyd/cetona	Selectivitat àcid carboxílic
<b>Alcohol benzílic</b>	100 %	63,7 %	36,3 %
<b>Alcohol 4-metilbenzílic</b>	93 %	65 %	<5%
<b>Difenilmetanol</b>	65 %	100 %	-
<b>1-feniletanol</b>	45 %	>98 %	-

<sup>a</sup> Condicions: catalitzador:fotosensibilitzador:substrat:oxidant 1:10:100:200, medi tampó fosfat pH = 7,02, T ambient, 16 h irradiació.



Il·lustració 19: Estructura dels substrats provats en fotocatalisi.

Els substrats presenten valors de conversió de moderats a alts amb bons valors de selectivitat per l'aldehyd o la cetona corresponent. Pel que fa a la conversió, els alcohols primaris (alcohol benzílic i 4-metilbenzílic) presenten valors clarament més elevats que els dos alcohols secundaris. La menor activitat dels substrats secundaris podria ser deguda a factors estèrics, que farien menys accessible l'àtom de carboni del grup alcohol al centre actiu del catalitzador.

Respecte els valors de selectivitat, l'oxidació del difenilmetanol és específica per la corresponent cetona, mentre que el 1-feniletanol mostra una selectivitat excel·lent. En canvi, els alcohols primaris mostren valors més moderats de selectivitat. Un dels subproductes que s'ha pogut identificar en aquest cas es el corresponent àcid carboxílic, que s'obté com a producte d'oxidació de l'aldehyd, i que no es pot formar en el cas dels alcohols secundaris.

L'oxidació de l'alcohol 4-metoxibenzílic mitjançant el compost [7] dona lloc a la formació del corresponent aldehyd i a altres compostos o subproductes que no s'han pogut identificar per espectroscòpia de <sup>1</sup>H RMN. La identificació clara del substrat de partida i l'aldehyd com a producte majoritari ha permès calcular la conversió (93%) i la selectivitat (65%) pel compost carbonílic.

L'efectivitat d'aquest complex és més elevada que d'altres compostos de ruteni descrits a la bibliografia per a la fotooxidació d'alcohols en medi aquós, que mostren conversions més moderades.

## 6. Conclusions

The synthesis and characterization of the ligand Trpy-Me has been successfully achieved with good yields for each synthetic step.

Compound  $[\text{RuCl}(\text{Trpy-Me})(\text{Phen})]$ , **[6]** is obtained successfully by two synthetic pathways, A and B, with B giving the best overall yields. The difference between these synthetic routes is the coordination order of ligands Phen and Trpy-Me to  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ .

On pathway A the intermediate  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{Phen})]$  **[4]** is obtained as a mixture of *cis*-chloro-*cis* dmsO and *cis*-chloro,*trans*-dmsO. The *cis*-chloro *cis*-dmsO is the major isomer obtained. Furthermore, it presents  $\text{Ru-S}_{\text{dmsO}} \rightarrow \text{Ru-O}_{\text{dmsO}}$  linkage isomerization leading to an O-coordinated dmsO complex. The kinetic and rate constants have been determined.

On pathway B the  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{Trpy-Me})]$  **[5]** intermediate is achieved on its oxidized form  $\text{Ru}^{\text{III}}$ . For this reason, a reductive treatment is applied to reduce the  $\text{Ru}^{\text{III}}$  to  $\text{Ru}^{\text{II}}$  and allow the ligand coordination getting the compound **[6]**.

The aquo-complex **[7]** is easily obtained through the reflux in water under  $\text{N}_2$  atmosphere in a good yield.

Complex **[7]** has been evaluated as catalyst in the photocatalytic oxidation of different alcohols in mild conditions using  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  as photosensitizer, a buffer aqueous solution as solvent and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as oxidant. The conversion displayed for primary alcohols is higher than for secondary alcohols, but the selectivity for the corresponding aldehyde or ketone is better for the latter.

## 7. Bibliografia

- <sup>1</sup> Ley, S. V., Norman, J., Griffith, W. P., & Marsden, S. P. (1994). Tetrapropylammonium Perruthenate,  $Pr_4N^+RuO_4^-$  TPAP: A Catalytic Oxidant for Organic Synthesis. *Synthesis*, 1994(07), 639–666.
- <sup>2</sup> a) Green, K., Cifuentes, M., Corkery, T., Samoc, M., Humphrey, M. (2009). Switching the Cubic Nonlinear Optical Properties of an Electro-, Halo-, and Photochromic Ruthenium Alkynyl Complex Across Six States. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 7867-7870. b) Coe, B. J. (2013) Developing iron and ruthenium complexes for potential nonlinear optical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 1438-1458.
- <sup>3</sup> a) Mikuriya, M., Yoshioka, D., Handa, M. (2006). Magnetic interactions in one-, two-, and three-dimensional assemblies of dinuclear ruthenium carboxylates. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2194-2211. b) Upadhyay, A.; Rajpurohit, J.; Singh, M. K.; Dubey, R.; Srivastava, A. K.; Kumar, A.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. (2014). Hydroxo-Bridged Dimers of Oxo-Centered Ruthenium(III) Triangle: Synthesis and Spectroscopic and Theoretical Investigations. *Chemistry a European Journal*, 20, 6061-6070.
- <sup>4</sup> a) Fillaut, J.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. (2008). Flavonol based ruthenium acetylides as fluorescent chemosensors for lead ions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 228-234. b) Kizaki, T.; Abe, T.; Matsumoto, T.; Ogo, S. (2010). A pH-stable Ruthenium(II)-based Sensing System for Dissolved Dinitrogen. *Chemistry Letters*, 39, 128-129.
- <sup>5</sup> Dakkach, M., Fontrodona, X., Parella, T., Atlamsani, A., Romero, I., & Rodríguez, M. (2011). A Novel Carbene Ruthenium Complex as Reusable and Selective Two-Electron Catalyst for Alkene Epoxidation. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 353(2–3), 231–238.
- <sup>6</sup> Liu, H.-J., Gil-Sepulcre, M., Francàs, L., Nolis, P., Parella, T., Benet-Buchholz, J., ... Sala, X. (2017). Mononuclear ruthenium compounds bearing N-donor and N-heterocyclic carbene ligands: structure and oxidative catalysis. *Dalton Transactions*, 46(9), 2829–2843.
- <sup>7</sup> Carmona, M., Rodríguez, R., Méndez, I., Passarelli, V., Lahoz, F. J., García-Orduña, P., & Carmona, D. (2017). Stereospecific control of the metal-centred chirality of rhodium(III) and iridium(III) complexes bearing tetradentate CNNP ligands. *Dalton Transactions*, 46(22), 7332–7350.
- <sup>8</sup> Takeuchi, K. J., Thompson, M. S., Pipes, D. W., & Meyer, T. J. (1984). Redox and spectral properties of monooxo porphyrinyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media. *Inorganic Chemistry*, 23(13), 1845–1851.
- <sup>9</sup> Dakkach, M., López, M. I., Romero, I., Rodríguez, M., Atlamsani, A., Parella, T., Llobet, A. (2010). New Ru(II) Complexes with Anionic and Neutral N-Donor Ligands as Epoxidation Catalysts: An Evaluation of Geometrical and Electronic Effects. *Inorganic Chemistry*, 49(15), 7072–7079.
- <sup>10</sup> Llobet, A. (1994). Synthesis, spectral and redox properties of a new series of aqua complexes of ruthenium(II). *Inorganica Chimica Acta*, 221(1–2), 125–131.
- <sup>11</sup> a) Dakkach, M., Atlamsani, A., Parella, T., Fontrodona, X., Romero, I., & Rodríguez, M. (2013). New Aqua N-Heterocyclic Carbene Ru(II) Complexes with Two-Electron Process as Selective Epoxidation Catalysts: An Evaluation of Geometrical and Electronic Effects. *Inorganic Chemistry*, 52(9), 5077–5087. b) Masllorens, E., Rodríguez, M., Romero, I., Roglans, A., Parella, T., Benet-Buchholz, J., Poyatos, M., & Llobet, A. (2006). Can the Disproportion of Oxidation State III Be Favored in  $Ru^{II}-OH_2/Ru^{IV}O$  Systems? *Journal of the American Chemical Society*, 128(16), 5306–5307.
- <sup>12</sup> Cotton, F. A., & Francis, R. (1960). Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 82(12), 2986–2991.
- <sup>13</sup> Ferrer, Í., Rich, J., Fontrodona, X., Rodríguez, M., & Romero, I. (2013). Ru(II) complexes containing dmsa and pyrazolyl ligands as catalysts for nitrile hydration in environmentally friendly media. *Dalton Transactions*, 42(37), 13461.
- <sup>14</sup> Carvalho, V. P., Ferraz, C. P., & Lima-Neto, B. S. (2014). Influence of substituted pyridines in the chemical behavior of dimethyl sulfoxide ruthenium complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 418, 1–7.
- <sup>15</sup> Khenkin, A. M., Shimon, L. J. W., & Neumann, R. (2003). Preparation and Characterization of New Ruthenium and Osmium Containing Polyoxometalates,  $[M(DMSO)_3Mo_7O_{24}]_4^-$  ( $M = Ru(II), Os(II)$ ), and Their Use as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols. *Inorganic Chemistry*, 42(10), 3331–3339.

---

<sup>16</sup> Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533–3539.

<sup>17</sup> Fung, W.-H., Yu, W.-Y., & Che, C.-M. (1998). Chemoselective Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by tert-Butyl Hydroperoxide Catalyzed by a Ruthenium Complex of N, N', N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane. *The Journal of Organic Chemistry*, 63(9), 2873–2877.

<sup>18</sup> Ujwaldev, S. M., Sindhu, K. S., Thankachan, A. P., & Anilkumar, G. (2016). Recent developments and perspectives in the ruthenium-catalyzed olefin epoxidation. *Tetrahedron*, 72(41), 6175–6190.

<sup>19</sup> a) Ray, R., Chandra, S., Maiti, D., & Lahiri, G. K. (2016). Simple and Efficient Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Primary Alcohols with Molecular Oxygen. *Chemistry - A European Journal*, 22(26), 8814–8822. b) Moore, P. W., Read, C. D. G., Bernhardt, P. V., & Williams, C. M. (2018). ATP3 and MTP3: Easily Prepared Stable Perruthenate Salts for Oxidation Applications in Synthesis. *Chemistry - A European Journal*, 24(18), 4556–4561.

<sup>20</sup> a) Pretorius, R., Olguín, J., & Albrecht, M. (2017). Carbohydrate-Functionalized 1,2,3-Triazolylidene Complexes for Application in Base-Free Alcohol and Amine Oxidation. *Inorganic Chemistry*, 56(20), 12410–12420. b) Yao, Y., Zhu, H.-J., Li, F., Zhu, C.-F., Luo, Y.-F., Wu, X., & Kantchev, E. A. B. (2017). Ruthenium-Catalyzed Oxidative Formal Aza-Diels-Alder Reaction: Enantioselective Synthesis of Benzo[*a*]quinolizine-2-ones. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 359(18), 3095–3101.

21 a) Weissman, A., Amir, D., Elias, Y., Pinkas, I., Mathias, J.-L., Benisvy, L., & Salomon, A. (2018). Bio-inspired Photocatalytic Ruthenium Complexes: Synthesis, Optical Properties, and Solvatochromic Effect. *ChemPhysChem*, 19(2), 220–226. b) Hu, K., Sampaio, R. N., Marquard, S. L., Brennaman, M. K., Tamaki, Y., Meyer, T. J., & Meyer, G. J. (2018). A High-Valent Metal-Oxo Species Produced by Photoinduced One-Electron, Two-Proton Transfer Reactivity. *Inorganic Chemistry*, 57(1), 486–494. c) Roeser, S., Farràs, P., Bozoglian, F., Martínez-Belmonte, M., Benet-Buchholz, J., & Llobet, A. (2011). Chemical, Electrochemical, and Photochemical Catalytic Oxidation of Water to Dioxygen with Mononuclear Ruthenium Complexes. *ChemSusChem*, 4(2), 19–207.

22 a) Chao, D., & Zhao, M. (2017). Robust Cooperative Photo-oxidation of Sulfides without Sacrificial Reagent under Air Using a Dinuclear Ru<sup>II</sup>-Cu<sup>II</sup> Assembly. *ChemSusChem*, 10(17), 3358–3362. b) Zhou, X., Li, F., Li, X., Li, H., Wang, Y., & Sun, L. (2015). Photocatalytic oxidation of organic compounds in a hybrid system composed of a molecular catalyst and visible light-absorbing semiconductor. *Dalton Transactions*, 44(2), 475–479.

<sup>23</sup> a) Li, F., Wang, Y., Du, J., Zhu, Y., Xu, C., & Sun, L. (2018). Simultaneous oxidation of alcohols and hydrogen evolution in a hybrid system under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 258–263. b) Li, F., Yu, M., Jiang, Y., Huang, F., Li, Y., Zhang, B., & Sun, L. (2011). Chemical and photochemical oxidation of organic substrates by ruthenium aqua complexes with water as an oxygen source. *Chemical Communications*, 47(31), 8949.

<sup>24</sup> Koizumi, T., Tomon, T., & Tanaka, K. (2003). Synthesis, Structures and Fluxional Behavior of Ruthenium(II) Complexes Bearing a Bidentate 1,8-Naphthyridine Ligand. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 76(10), 1969–1975.

<sup>25</sup> Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* 1964, 36, 706–723.

26 Dakkach, M., López, M. I., Romero, I., Rodríguez, M., Atlamsani, A., Parella, T., ... Llobet, A. (2010). New Ru(II) Complexes with Anionic and Neutral N-Donor Ligands as Epoxidation Catalysts: An Evaluation of Geometrical and Electronic Effects. *Inorganic Chemistry*, 49(15), 7072–7079.

<sup>27</sup> a) Ferrer, I.; Fontrodona, X.; Rodríguez, M.; Romero, I. *Dalton Trans.* 2016, 45, 3163–3171. b) Roeser, S.; Maji, S.; Benet-Buchholz, J.; Pons, J.; Llobet, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2, 232–240. c) Sens, C.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Sullivan, B. P.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 2040–2048. d) Benet-Buchholz, J.; Comba, P.; Llobet, A.; Roeser, S.; Vadivelu, P.; Wiesner, S. *Dalton Trans.* 2010, 39, 3315–3320.