



Facultat de Ciències

## **Títol del treball:**

# **Síntesi de complexos de ruteni amb lligands heterocíclics de tipus N- i C- donors per a processos catalítics d'acoblament d'alcohols.**

---

Nom estudiant: Pep Camps i Anson

Correu electrònic: pepcampsanson@gmail.com

Grau en Química

Tutora: Montserrat Rodríguez Pizarro

Correu electrònic: montse.rodriguez@udg.edu

Data de dipòsit de la memòria a través de la plataforma de TFG: 04 de juliol de 2023

## ÍNDIX

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE	IV
Reflexió sobre ètica	IV
Reflexió sobre sostenibilitat	IV
Reflexió sobre perspectiva de gènere	IV
ABREVIACIONS	V
INTRODUCCIÓ	1
Ruteni	1
Complexos de ruteni amb lligands polipiridílics, carbens, DMSO i aqua	1
Complexos de ruteni com a catalitzadors tèrmics i fotocatalitzadors	2
OBJECTIVES	4
METODOLOGIA	5
Instrumentació	5
Voltametria cíclica	5
Espectroscòpia <sup>1</sup> H-RMN	5
UV-Visible	5
ESI-MS	5
Irradiació de llum	5
Síntesi dels compostos	6
3-methyl-1-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-3-ium-hexafluorophosphate, ([HCb-Me](PF <sub>6</sub> ))	6
N,N-bis(pyridylmethyl)ethylamine, (bpea)	6
[RuCl <sub>2</sub> (dms <sub>o</sub> ) <sub>4</sub> ] [1]	6
<i>cis, fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (bpea)(dms <sub>o</sub> )] [2]	7
RuCl <sub>3</sub> (bpea) [3]	7
<i>trans, fac</i> -[RuCl(Cb-Me)(bpea)] <sup>+</sup> (PF <sub>6</sub> ) [4]	8
<i>trans, fac</i> -[Ru(Cb-Me)(bpea)(OH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> [5]	10
Descripció general de les proves catalítiques d'acoblament d'alcohols	10
Fotocatàlisi	10
Catàlisi tèrmica	11
RESULTATS I DISCUSSIÓ	12
Síntesi i caracterització estructural per <sup>1</sup> H-RMN	12
ESI-MS	16
Espectroscopia UV-Visible	19

Propietats electroquímiques	19
Activitat catalítica dels complexos en acoblament d'alcohols	23
CONCLUSIONS	27
BIBLIOGRAFIA	28

## RESUM

Durant aquest treball de final de grau s'han portat a terme diferents rutes sintètiques amb l'objectiu d'obtenir nous complexos de ruteni amb diferents tipus de lligands. El conjunt de síntesis realitzades tenen com a objectiu comú preparar compostos capaços de dur a terme reaccions de catàlisi d'acoblament d'alcohols.

S'han sintetitzat 5 compostos de ruteni. El compost [1],  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , s'ha sintetitzat a partir de  $\text{RuCl}_3$  i dimetilsulfòxid a reflux. Un cop obtingut aquest complex, es duu a terme la segona síntesi on es fa reaccionar [1] amb el lligand bpea, prèviament sintetitzat, per formar *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dmsO})]$ , compost [2]. Per altra banda, a partir del  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53\text{H}_2\text{O}$  i el lligand bpea, s'ha sintetitzat  $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ , compost [3]. Tant el compost [2] com el compost [3] són complexos precursors del compost [4], *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})](\text{PF}_6)$ , que es pot obtenir per reacció d'aquests precursors amb el lligand bidentat Cb-Me en diferents condicions. I finalment, a partir del compost [4] en un medi aquós i addicionant  $\text{AgNO}_3$  s'obté el que és l'últim complex sintetitzat, l'aquacomplex [5], *trans, fac*- $[\text{Ru}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ .

Per tal de caracteritzar i estudiar les diferents propietats dels compostos obtinguts durant la síntesi, s'han fet servir tècniques espectroscòpiques, espectromètriques i electroquímiques com són  $^1\text{H}$ -RMN, UV-Vis, ESI-MS i voltametria cíclica.

Els compostos [2], [3], [4] i [5], s'han avaluat com a catalitzadors en reaccions d'acoblament d'alcohols, utilitzant un alcohol primari, com és el benzil alcohol, i un alcohol secundari, com és l'1-feniletanol. Les catàlisis estudiades s'han dut a terme sota temperatura (catàlisi tèrmica) o bé per activació amb llum blanca (fotocatàlisi). El producte d'acoblament s'ha quantificat a partir de  $^1\text{H}$ -RMN, i s'ha calculat el corresponent percentatge de conversió i número de cicles catalítics (*turnover number*, TON). S'ha comparat l'efectivitat dels diferents complexos, comparant les diferents condicions i l'estructura o estat d'oxidació dels catalitzadors.

## RESUMEN

Durante este trabajo de fin de grado se han llevado a cabo diferentes rutas sintéticas con el objetivo de obtener nuevos complejos de rutenio con diferentes tipos de ligandos. El conjunto de síntesis realizadas tiene como objetivo común preparar compuestos capaces de llevar a cabo reacciones de catálisis de acoplamiento de alcoholes.

Se han sintetizado 5 compuestos de rutenio. El compuesto [1],  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_4]$ , se ha sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  y dimetilsulfóxido a reflujo. Una vez obtenido este complejo, se realiza la segunda síntesis donde [1] reacciona con el ligando bpea, previamente sintetizado, para formar *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dms})]$ , compuesto [2]. Por otro lado, a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53\text{H}_2\text{O}$  y el ligando bpea, se ha sintetizado  $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ , compuesto [3]. Tanto el compuesto [2] como el compuesto [3] son complejos precursores del compuesto [4], *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})]$  ( $\text{PF}_6$ ), que se puede obtener mediante la reacción de estos precursores con el ligando bidentado Cb-Me en diferentes condiciones. Y finalmente, a partir del compuesto [4] en un medio acuoso y añadiendo  $\text{AgNO}_3$  se obtiene el último complejo sintetizado, el aquacomplejo [5], *trans, fac*- $[\text{Ru}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ .

Para caracterizar y estudiar las diferentes propiedades de los compuestos obtenidos durante la síntesis, se han utilizado técnicas espectroscópicas, espectrométricas y electroquímicas como  $^1\text{H}$ -RMN, UV-Vis, ESI-MS y voltametría cíclica.

Los compuestos [2], [3], [4] y [5] se han evaluado como catalizadores en reacciones de acoplamiento de alcoholes, utilizando un alcohol primario, como el alcohol bencílico, y un alcohol secundario, como el 1-feniletanol. Las catálisis estudiadas se han llevado a cabo a temperatura (catálisis térmica) o mediante activación con luz blanca (fotocatálisis). El producto de acoplamiento se ha cuantificado a través de  $^1\text{H}$ -RMN, y se ha calculado el correspondiente porcentaje de conversión y número de ciclos catalíticos (turnover number, TON). Se ha comparado la efectividad de los diferentes complejos, teniendo en cuenta las diferentes condiciones y la estructura o estado de oxidación de los catalizadores.

## ABSTRACT

During this final degree project, different synthetic routes have been carried out with the aim of obtaining new ruthenium complexes with different types of ligands. The set of syntheses performed have a common objective of preparing compounds capable of catalyzing alcohol coupling reactions.

Five ruthenium compounds have been synthesized. Compound [1],  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , was synthesized from  $\text{RuCl}_3$  and dimethylsulfoxide by refluxing. Once this complex is obtained, the second synthesis is carried out, where [1] reacts with the previously synthesized ligand bpea to form *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dmsO})]$ , compound [2]. On the other hand,  $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ , compound [3], has been synthesized from  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53\text{H}_2\text{O}$  and the ligand bpea. Both compound [2] and compound [3] are precursor complexes of compound [4], *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})](\text{PF}_6)$ , which can be obtained by reacting these precursors with the bidentate ligand Cb-Me under different conditions. Finally, starting from compound [4] in an aqueous medium and adding  $\text{AgNO}_3$ , the last synthesized complex is obtained, the aquacomplex [5], *trans, fac*- $[\text{Ru}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ .

To characterize and study the different properties of the compounds obtained during the synthesis, spectroscopic, spectrometric, and electrochemical techniques such as  $^1\text{H-NMR}$ , UV-Vis, ESI-MS, and cyclic voltammetry have been used.

Compounds [2], [3], [4], and [5] have been evaluated as catalysts in alcohol coupling reactions, using a primary alcohol, such as benzyl alcohol, and a secondary alcohol, such as 1-phenylethanol. The studied catalyzes have been carried out under temperature (thermal catalysis) or by activation with white light (photocatalysis). The coupling product has been quantified using  $^1\text{H-NMR}$ , and the corresponding conversion percentage and turnover number (TON) of catalytic cycles have been calculated. The effectiveness of the different complexes has been compared by considering the different conditions and the structure or oxidation state of the catalysts.

## REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE

### Reflexió sobre ètica

Els complexos de ruteni presenta grans implicacions ètiques. Alguns dels seus punts forts són la seva utilitat en àrees com la catàlisi i la medicina, on aporta beneficis científics i terapèutics. Aquest treball n'és un clar exemple ja que s'estudia la catàlisi i també s'hagués pogut estudiar les seves finalitats anticancerígenes. Tot i així, cal evitar el plagi i la falsificació de dades per garantir la integritat científica. Els conflictes d'interès influeixen directament en els resultats de l'estudi. És per això, que cal una legislació que estableixi normes ètiques clares durant la investigació i ús dels complexos de ruteni, assegurant la transparència i la protecció de drets dels participants del projecte.

### Reflexió sobre sostenibilitat

Els complexos de ruteni ofereixen oportunitats en la sostenibilitat. Alguns punts forts inclouen una gestió de residus més eficient, reduint l'ús de substàncies tòxiques així com una eliminació més segura en el cas que sigui necessari. El reciclatge de complexos de ruteni pot reduir la dependència de recursos naturals limitats. Tot i així, les aplicacions a les que se'ls vol sotmetre són relativament complexes i aquest fet pot presentar dificultats en el reciclatge i separació. Un clar exemple seria durant la fotocatàlisi amb la que s'ha treballat. Un cop se sotmet a la catàlisi, és complicat separar el catalitzador de la solució generant un residu. Per tant, la contaminació provocada, sorgeix tant durant la síntesi, com durant l'aplicació del complex.

Cal un enfocament de l'economia circular per abordar aquests reptes i desenvolupar alternatives més sostenibles, optimitzant el disseny de complexos i fomentant pràctiques de gestió de residus responsables.

### Reflexió sobre perspectiva de gènere

La perspectiva de gènere, vista des de l'àmbit científic, presenta oportunitats i desafiaments. Alguns dels punts forts inclouen la seva aplicació en àmbits científics promovent la participació de les dones en aquestes disciplines. No obstant això, és important superar els micromasclismes i els estereotips, que encara a dia d'avui existeixen, per garantir una representació equitativa i igualtat d'oportunitats. La bretxa salarial és un clar cas de desavantatge per la dona en l'àmbit científic ja que, en certs casos, les dones en la recerca i desenvolupament científic, es veuen afectades negativament. Cal promoure polítiques inclusives per eliminar aquesta desigualtat sempre fomentant la participació igualitària de tots els gèneres en aquest àmbit científic i a la societat en general.

## ABREVIACIONS

<b>Eq.</b>	Equació
<b><math>E_{1/2}</math></b>	Potencial d'ona mitjana
<b><math>E_{pa}</math></b>	Potencial del pic anòdic
<b><math>E_{pc}</math></b>	Potencial del pic catòdic
<b>ESI-MS</b>	Espectrometria de masses de ionització electromagnètica
<b>m/z</b>	Ratio massa/càrrega
<b>SCE</b>	Elèctrode saturat de Calomelans
<b>UV-Vis</b>	Espectroscòpia ultraviolat-visible
<b>VC</b>	Voltametria cíclica
<b>RMN</b>	Ressonància magnètica nuclear
<b>TBAP</b>	Perclorat de tetrabutilamoni
<b>TBAH</b>	Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
<b>bpea</b>	N,N-bis(piridilmetil)etilamina
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfòxid
<b>[Hcb-Me](PF<sub>6</sub>)</b>	3-metil-1-(piridin-2-il)-1H-imidazol-3-i-hexafluorofosfat
<b>d</b>	Doblet
<b>dd</b>	Doble doblet
<b>ddd</b>	Doble doble doblet
<b>dt</b>	Doble triplet
<b>td</b>	Triple doblet



## INTRODUCCIÓ

### Ruteni

El ruteni és un metall de transició del vuitè grup amb nombre atòmic 44 i configuració electrònica  $[\text{Kr}4d^75s^1]$ . Va ser descobert el 1844 per Karl Karlovich Klaus durant la investigació de l'òxid de platí on va extreure, purificar i confirmar l'existència d'un nou metall, el ruteni (Ru). (1) Presenta diferents estats d'oxidació, de -2 a +8. Tot i així, els més comuns són +2, +3 i +4. (1)

Les utilitats del ruteni són variades, fet que prova que la demanda de ruteni estigui augmentant. Des de la indústria electrònica, on fins ara el seu ús principal era per contactes electrònics, però ara la majoria es destina a resistències de xips. (2) A la indústria química s'utilitza en els ànodes per la producció de clor en cel·les electroquímiques. També es fa servir com a catalitzador, utilitzat per exemple a l'eliminació de  $\text{H}_2\text{S}$  de refineries de petroli i altres processos industrials. (3)

### Complexos de ruteni amb lligands polipiridílics, carbens, DMSO i aqua

Els complexos de ruteni destaquen per tenir una química molt extensa amb els lligands N-donadors. És per això que s'han utilitzat lligands de tipus polipiridínics, carbens, DMSO i aqua. Aquests, presenten propietats fotoquímiques i electroquímiques que els permeten tenir una aplicació en processos catalítics d'oxidació, acoblament d'alcohols o hidrogenació. (4)

Els lligands polipiridínics mostren una elevada capacitat de coordinar-se degut a l'efecte quelat i a l'alta estabilitat i inèrcia química. Aquestes característiques ajuden al complex a presentar una bona resistència a la degradació. (4)

Un dels complexos amb lligands polipiridínics que s'estudien són els aqua-complexos, complexos amb la presència d'un lligand aqua. Aquest, es troba enllaçat directament al centre metàl·lic del complex i permet que s'arribi a estats d'oxidació elevats a potencials relativament baixos. (5) És així degut a que el lligand aqua té la capacitat de perdre els protons quan l'estat d'oxidació del ruteni augmenta. Els potencials redox  $\text{Ru(III)/Ru(II)}$  i  $\text{Ru(IV)/Ru(III)}$  i el seu respectiu intercanvi de protons i electrons es mostren a la Figura 1. (5)

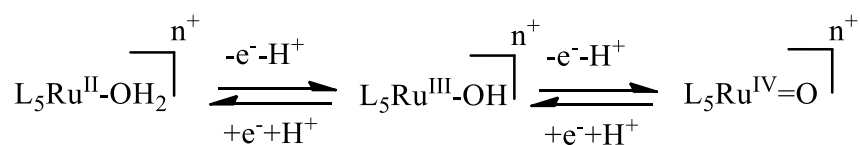


Figura 1: Esquema del procés d'oxidació d'aqua-complexos de Ru

Aquest procés és reversible, i això permet el complex actuar com a catalitzador d'oxidació per substrats orgànics i inorgànics. En funció del tipus de lligand que s'uneix al centre metàl·lic, electrodonador o electroatraient, el potencial redox dels catalitzadors  $\text{Ru-OH}_2$  es poden modificar permetent una regulació i optimització del seu ús per aquests processos de catàlisi. (5)

## Complexos de ruteni com a catalitzadors tèrmics i fotocatalitzadors

Durant els últims anys, a nivell mundial s'ha insistit en la necessitat de millorar l'eficiència en la síntesi de compostos químics, assolint una elevada selectivitat per evitar la formació de residus, i amb rendiments elevats. En síntesi, les condicions de temperatura amb les que es treballa en ocasions són elevades, i el fet de treballar amb la incorporació de catalitzadors permet, en molts casos, utilitzar condicions de reacció més suaus. És aquí on, la catàlisi, hi juga un paper important. (6)

Per als sistemes que no són viables a partir d'oxidants nets com aigua oxigenada o oxigen, una estratègia interessant seria l'ús d'un oxidant que també es convertís, un cop finalitzada la seva funció, en un producte d'alt valor afegit. (7) Algunes propostes per l'oxidació de substrats orgànics es porta a terme obtenint hidrogen com a subproducte (conegudes com a acceptorless dehydrogenation, AD, o també acceptorless dehydrogenative coupling, ADC, on té lloc l'acoblament entre dos substrats amb alliberament d'hidrogen i aigua). (8) S'han reportat també processos relacionats a on els equivalents d'hidrogen generats són consumits in situ per donar lloc a un producte d'acoblament entre substrat i 'oxidant', tant si és amb alliberament d'aigua (procés conegut com a borrowing hydrogen, BH) com sense, obtenint exclusivament el producte d'acoblament (coupling redox pairs). Les reaccions ADC, generen diverses classes de compostos orgànics mitjançant la formació d'enllaços C-O, C-N, C-S, C-C entre altres. (7) Un exemple de mecanisme d'aquest tipus de reaccions podria ser el mecanisme de la Figura 2:

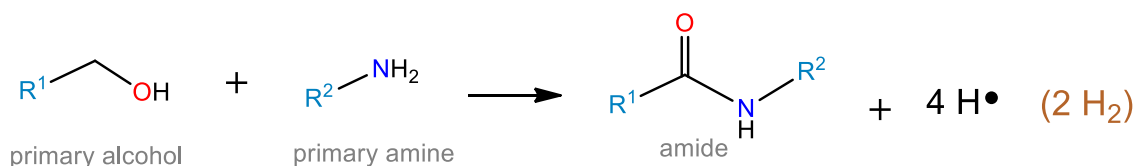


Figura 2: Reacció de tipus ADC entre un alcohol i una amina

A partir de l'acoblament entre un alcohol primari i una amina primària, s'obté una amida i 2 molècules d'hidrogen. Per altra banda, a la Figura 3 hi ha un exemple de les reaccions BH:

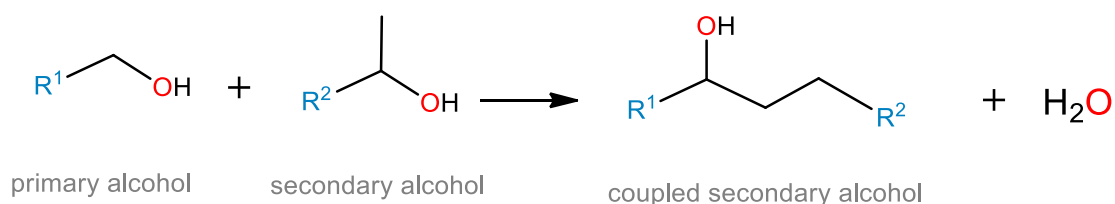


Figura 3: Reacció de tipus BH per a un acoblament d'alcohols primaris i secundaris

Un exemple específic de catalitzador per les reaccions BH és el  $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ . A la Figura 4 n'apareix un exemple:

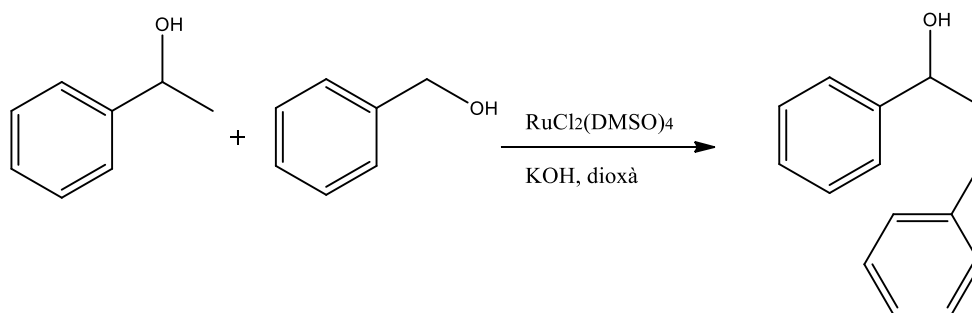


Figura 4: Esquema de síntesi d'acoblament d'un alcohol primari i un alcohol secundari amb  $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$  com a catalitzador

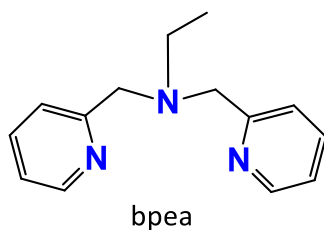
Consisteix en una catàlisi tèrmica a una temperatura constant de 100 °C durant 3 dies amb KOH com a base i dioxà com a dissolvent.

Per altra banda, també existeixen sistemes fotocatalítics. Són sistemes activats amb una radiació de llum blanca capaços d'activar-se a temperatura ambient catalitzant reaccions que amb la catàlisi tèrmica convencional es necessitaria molta més temperatura. (9) Per aquest tipus de reaccions, es necessita un catalitzador per la reacció i un fotosensibilitzador. En aquest cas es parla d'un semiconductor com a fotosensibilitzador (10), que aprofita l'energia lumínica per promoure la transferència d'electrons a (o des de) el catalitzador, activant-lo. D'aquesta manera, no cal augmentar la temperatura ja que el fotosensibilitzador ja absorbeix l'energia de la pròpia llum blanca donant lloc al desenvolupament de reaccions de deshidrogenació fotocatalítica. (10)

## OBJECTIVES

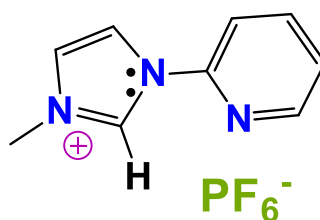
The leading objective is the synthesis and evaluation as catalyst of ruthenium complexes with N- and C- donor ligands. The specific objectives for this work are:

- Synthesis and characterization of an N-donor ligand, N,N-bis(2-pyridylmethyl)ethylamine) (bpea) ligand.



*Figura 5: N,N-bis(2-pyridylmethyl)ethylamine)*

- Characterization of a bidentate ligand, 3-methyl-1-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-3-ium-hexafluorophosphate, ([HCb-Me](PF<sub>6</sub>))



*Figura 6: 3-methyl-1-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-3-ium-hexafluorophosphate*

- Synthesis and characterization of a family of ruthenium complexes containing bpea and/or Cb-Me ligands on a combination of other ligands like Cl, dmsO or H<sub>2</sub>O.
- Evaluation of the catalytic activity of the complexes in alcohol coupling reactions, both in a thermal and photocatalytic system.

## METODOLOGIA

### Instrumentació

#### Voltametria cíclica

Les proves de voltametria cíclica es van dur a terme en un potenciostat IJ-Cambria utilitzant una cel·la electrolítica d'un sol compartiment juntament amb tres elèctrodes: de treball (elèctrode de grafit), auxiliar o contra elèctrode (fil de platí) i un de referència (elèctrode de calomelans o SCE ).

El dissolvent que es fa servir per la voltametria és diclorometà amb una concentració 0.1M de TBAH. O bé, una solució de tampó fosfat de pH = 7.02.

A partir de la voltametria cíclica, es calcula el valor de potencial,  $E_{1/2}$  com a resultat de la mitjana dels valors de potencial dels pics catòdic i anòdic tal i com es mostra a l'equació:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad Eq. 1$$

#### Espectroscòpia $^1\text{H}$ -RMN

L'espectroscòpia  $^1\text{H}$ -RMN es realitza en un espectròmetre Bruker DPX 400 MHz. En funció de la mostra a analitzar, s'han utilitzat diferents dissolvents deuterats. S'han agafat com a referència els senyals residuals dels corresponents dissolvents no deuterats, o bé TMS si el dissolvent deuterat en contenia.

#### UV-Visible

L'espectroscòpia UV-Vis es duu a terme en un espectròmetre UV-Vis Cary 50 Scan (Varian) amb una cel·la de de quars d'1 cm d'amplada.

#### ESI-MS

L'espectroscòpia de masses de ionització per electroesprai es realitza en un cromatògraf LC/MS Navigator the Thermo Quest Finnigan.

#### Irradiació de llum

Les reaccions fotocatalítiques es realitzen irradiant les mostres de reacció amb una làmpada de xenó, Hamamtsu LC8, equipada amb un filtre per irradiar a una  $\lambda$  major a 400 nm i inferior a 800 nm.

## Síntesi dels compostos

### 3-methyl-1-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-3-ium-hexafluorophosphate, ([HCb-Me](PF<sub>6</sub>))

El lligand hexafluorofosfat s'havia preparat anteriorment en el grup a partir del procediment descrit a la bibliografia. (11)

### N,N-bis(pyridylmethyl)ethylamine, (bpea)

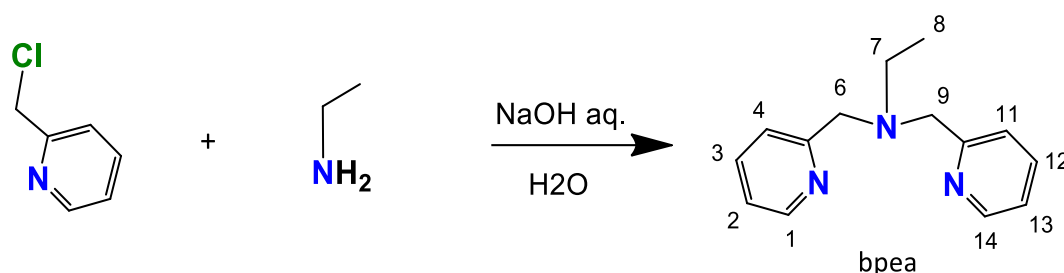


Figura 7: Síntesi del lligand N,N-bis(pyridylmethyl)ethylamine

8.2 g (0.05 mols) de 2-picolyl chloride hydrochloride i 1.61 mL de solució aquosa d'ethylamine (1.127 g; 0.025 mols) es dissolen en 40 mL d'aigua. La barreja s'escalfa a 60 °C. Un cop s'arriba a la temperatura desitjada, amb l'ajuda d'un embut d'addició compensada s'afegeixen 10 mL d'una solució aquosa de NaOH (4 g, 0.1 mols) al llarg d'1 hora. Un cop afegits els 10 mL de la solució aquosa de NaOH es deixa 30 minuts més a 60 °C i posteriorment es deixa refredar a temperatura ambient sota agitació. (12)

Seguidament, es duu a terme una extracció amb 3 fraccions de 10 mL cloroform. La fase aquosa es descarta i la fase orgànica s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> anhidre. Es concentra al rotavapor fins a obtenir un producte oliós.

L'oli, es purifica mitjançant la tècnica de purificació en columna. L'oli és adsorbit en alúmina bàsica on el dissolvent utilitzat per eluir és el cloroform. Rendiment: 3.5796 g (63%). <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz en CDCl<sub>3</sub>) (δ,ppm (J,Hz) (multiplicitat, assignació)): 1.04 (7.1) (t, H<sub>8</sub> (3H)), 2.56 (7.1) (q, H<sub>7</sub> (2H)), 3.75 (s, H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub> (4H)), 7.05 (6.0) (t, H<sub>3</sub>, H<sub>12</sub> (2H)), 7.47 (7.7) (d, H<sub>4</sub>, H<sub>11</sub> (2H)), 7.56 (7.6) (t, H<sub>2</sub>, H<sub>13</sub> (2H)), 8.44 (3.6) (d, H<sub>1</sub>, H<sub>14</sub> (2H)).

### [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] [1]

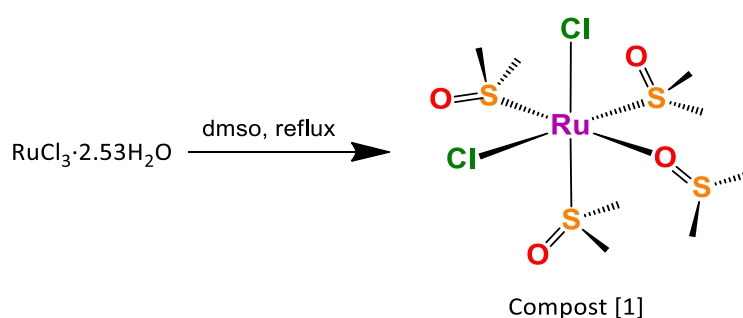


Figura 8: Esquema de síntesi per al compost [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>]

0.3 g  $\text{RuCl}_3$  (1.15 mmols) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53 \text{H}_2\text{O}$  i 4 mL de dimetilsulfòxid, es deixen sota reflux a 140 °C durant 8 minuts. Posteriorment, s'augmenta la temperatura fins a 150 °C durant 3 minuts més fins a observar una solució de color taronja. Es deixa refredar la solució a temperatura ambient i a continuació s'addiciona acetona fins a observar un precipitat de color groc. La solució es filtra al buit i es renta amb acetona i metil tert-butil èter obtenint el sòlid final corresponent al compost **[1]**(13). Rendiment: 0.2842 g (41%).

### *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dmsso})]$ **[2]**

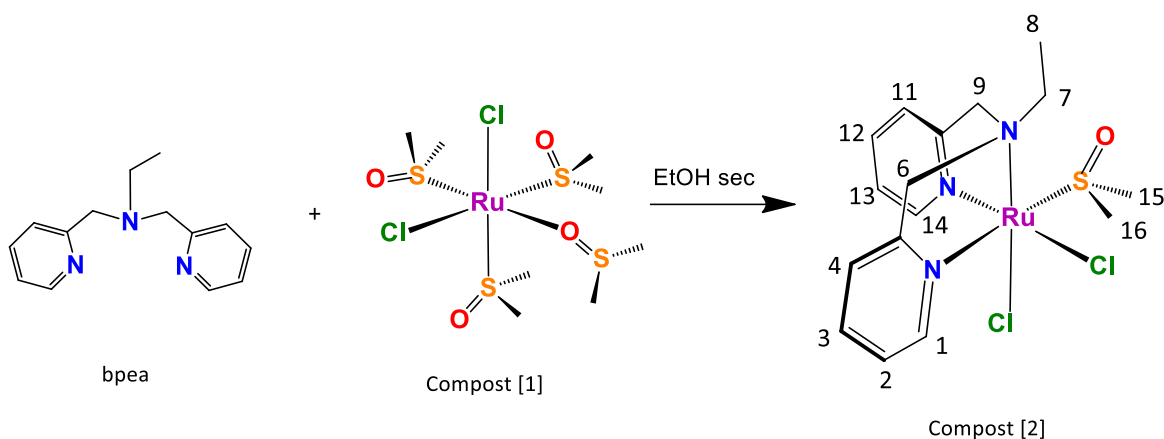


Figura 9: Reacció completa síntesi *cis, fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dmsso})]$

170 mg (0.74 mmols) de lligand bpea, 360 mg (0.74 mmol) de compost **[1]** i 20 mL d'etanol sec desoxigenat prèviament sota nitrogen es deixen en reflux a 85 °C durant 20 hores a la foscor. Un cop passades les 20 hores, es deixa refredar a temperatura ambient i s'hi addiciona metil tert-butil èter fins a obtenir un precipitat taronja fosc que es filtra al buit i es renta amb metil tert-butil èter. (14) Rendiment: 0.0798 g (22%).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz en  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ , ppm (J, Hz) (multiplicitat, assignació)): 1.26 (7.27) (t,  $\text{H}_8$  (3H)), 3.12 (s,  $\text{H}_{15}$  (3H)), 3.60 (s,  $\text{H}_{16}$  (3H)), 3.86 (15.8) (d,  $\text{H}_{6b}$  (1H)), 3.93 (15.8) (d,  $\text{H}_{9a}$  (1H)), 4.12 (m,  $\text{H}_7$  (2H)), 4.54 (15.8) (d,  $\text{H}_{9b}$  (1H)), 4.58 (15.8) (d,  $\text{H}_{6a}$  (1H)), 7.02 (7.7) (t,  $\text{H}_{13}$  (1H)), 7.16 (7.7) (d,  $\text{H}_{11}$  (1H)), 7.22 (7.7) (d,  $\text{H}_4$  (1H)), 7.25 (7.7) (t,  $\text{H}_2$  (1H)), 7.42 (7.7, 1.3) (td,  $\text{H}_{12}$  (1H)), 7.57 (7.7, 1.3) (td,  $\text{H}_3$  (1H)), 9.30 (5.35) (d,  $\text{H}_{14}$  (1H)), 9.83 (5.35) (d,  $\text{H}_1$  (1H)); **UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 250 (10 319), 376 (7601);  $\text{E}_{1/2}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 0.1M TBAP) = 0.60 V versus SCE; **ESI-MS**: 500  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 442  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

### $\text{RuCl}_3(\text{bpea})$ **[3]**

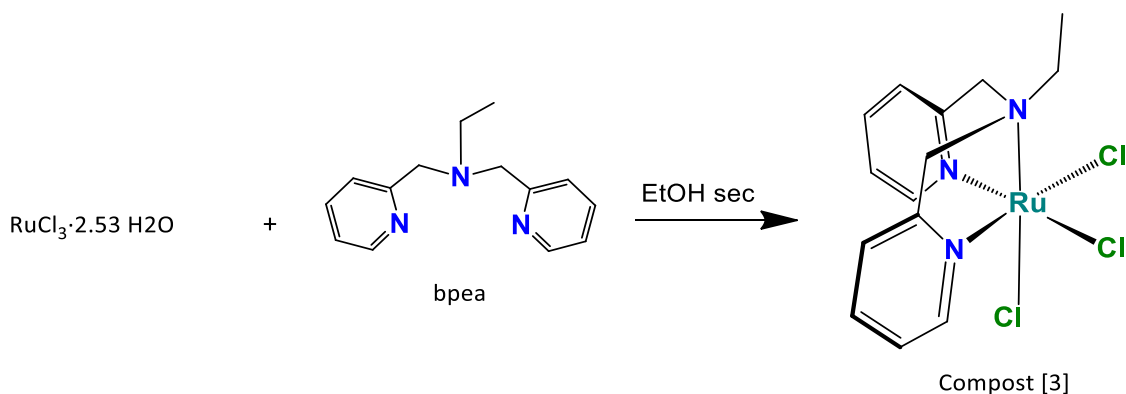


Figura 10: Esquema de síntesi per al complex  $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$

0.53 g (2.1 mmols)  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53\text{H}_2\text{O}$  i 70 mL d'etanol sec es sotmeten a 10 minuts d'agitació a temperatura ambient. Seguidament, s'afegeix 0.53 g (0.23 mmols) de lligand bpea juntament amb 5 mL d'etanol sec i es deixa a reflux a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  durant 4 hores a la foscor. (15)

Un cop acabat el reflux, es deixa refredar a temperatura ambient i s'ajuda a precipitar el compost [3] amb metil tert-butil èter. Posteriorment, es filtra al buit i es renta amb metil tert-butil èter obtenint així el compost [3]. Rendiment: 0.5815 g (66%); **UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $8 \cdot 10^{-5}\text{M}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 328 (3921), 464 (3250);  $E_{1/2}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M TBAP}$ ) = 0.022 V versus SCE.

$\text{trans, fac-}[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})]^+(\text{PF}_6)^-$  [4]

Per sintetitzar el compost [4] existeixen 2 vies possibles:

- VIA 1:

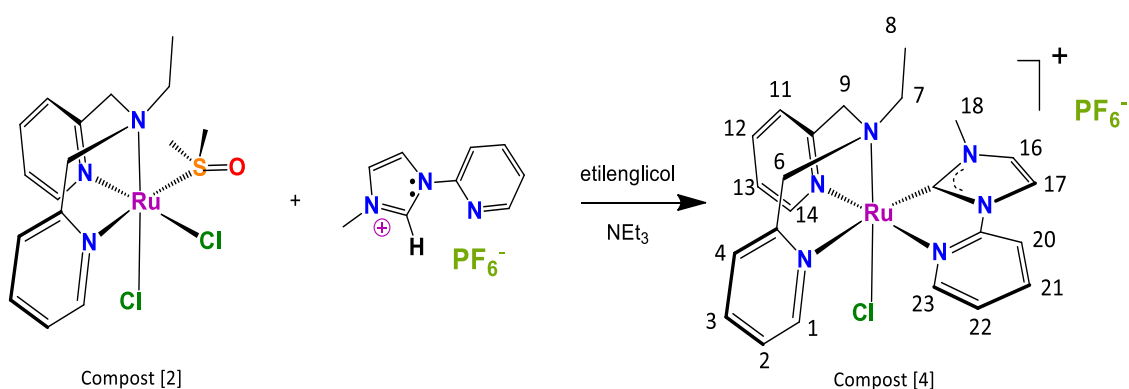


Figura 11: Esquema de síntesi per al complex  $\text{trans, fac-}[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})](\text{PF}_6)$ , Via 1

100 mg (0.209 mmols) del compost [2] es dissolen en 20 mL d'etilenglicol prèviament desoxigenat, sota nitrogen. La mescla es manté a temperatura ambient en atmosfera de nitrogen, sota agitació durant 30 minuts.

Un cop passats els 30 minuts, s'augmenta la temperatura fins  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Seguidament, s'addicionen 63,78 mg (0.209 mmols) de lligand Cb-Me dissolts en 3 mL d'etilenglicol i 0.09 mL de trietilamina i s'augmenta la temperatura fins a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durant 3 hores a reflux sota nitrogen i a la foscor.

Al arribar a les 3 hores, s'atura el reflux i es deixa refredar la solució a temperatura ambient. A posteriori, s'afegeixen 10 mL de solució aquosa saturada de  $\text{KPF}_6$  per a obtenir un precipitat corresponent al compost final [4], el qual es filtra al buit i es renta amb aigua i metil *tert*-butil èter. Pes obtingut: 0.097 g. El corresponent espectre  $^1\text{H-RMN}$  mostra que el compost és impur i per tant no es caracteritza ni se'n calcula el rendiment final. (16)



-VIA 2:

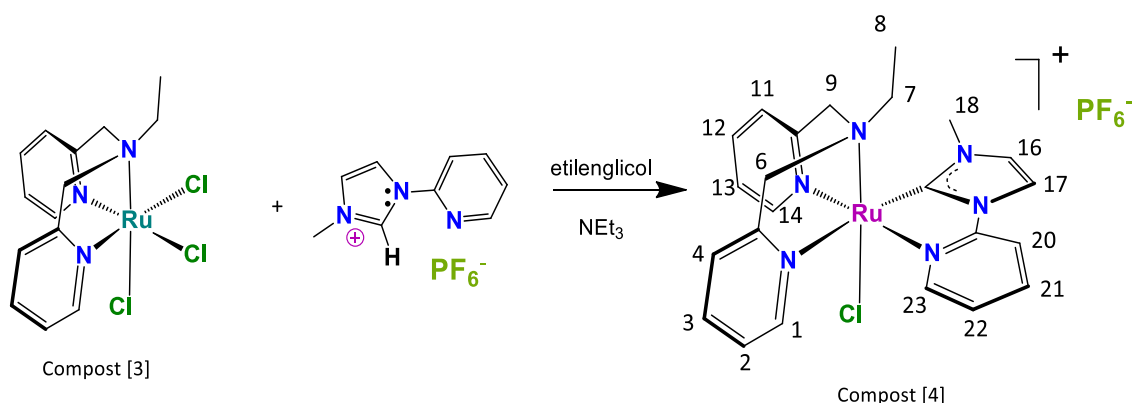


Figura 12: Esquema de síntesi per al complex *trans, fac*-[RuCl(Cb-Me)(bpea)](PF<sub>6</sub>), Via 2

100 mg (0.23 mmols) de compost [3], 98 mg (2.3 mmols) de LiCl i 60 mL d'una mescla desgassada d'etilenglicol:aigua 9:1 es disposen sota agitació sota atmosfera de nitrogen i s'addicionen 170  $\mu\text{L}$  (1.13 mmols) de NEt<sub>3</sub>. La solució resta 30 minuts sota agitació.

A continuació, es dissolen 70.2 mg (0.23 mmols) de Cb-Me en 5 mL de mescla etilenglicol:aigua 9:1 prèviament desgassada i s'afegeix a la solució anterior, la qual es deixa a reflux durant 3 hores a una temperatura de 130 °C a la foscor.

Un cop acabat el reflux, es filtra en calent per gravetat i es deixa refredar el filtrat. Un cop es troba a temperatura ambient, s'afegeixen 60 mL d'aigua i 20 mL de solució aquosa saturada de KPF<sub>6</sub>, i es duu a terme una extracció amb 3 porcions de 20 mL de diclorometà. Es descarta la fase aquosa i s'asseca la fase orgànica amb MgSO<sub>4</sub> anhidre. A posteriori, la solució es concentra al rotavapor per eliminar el dissolvent, obtenint un residu sòlid corresponent al compost [4]. El sòlid es renta amb metil *tert*-butil èter i s'asseca al buit. Rendiment: 0.118 g (61%). (16) <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz en acetona-d<sub>6</sub>) ( $\delta$ , ppm (J, Hz) (multiplicitat, assignació)): 1.01 (7.2) (t, H<sub>8</sub> (3H)), 2.33 (m, H<sub>7a</sub> (1H)), 2.56 (m, H<sub>7b</sub> (1H)), 3.48 (s, H<sub>18</sub> (3H)), 4.27 (15.8) (d, H<sub>6b</sub> (1H)), 4.29 (15.8) (d, H<sub>9b</sub> (1H)), 4.42 (16.4) (d, H<sub>6a</sub> (1H)), 4.46 (16.5) (d, H<sub>9a</sub> (1H)), 7.22 (5.9, 1.2) (dt, H<sub>22</sub> (1H)), 7.27 (5.8) (t, H<sub>13</sub> (1H)), 7.42 (7.6) (d, H<sub>11</sub> (1H)), 7.47 (2.3) (d, H<sub>16</sub> (1H)), 7.51 (7.8, 1.2) (td, H<sub>2</sub> (1H)), 7.55 (7.8) (d, H<sub>4</sub> (1H)), 7.72 (7.7, 1.6) (td, H<sub>12</sub> (1H)), 7.90 (7.7, 1.6) (td, H<sub>3</sub> (1H)), 7.96 (8.3, 1.6) (td, H<sub>21</sub> (1H)), 8.07 (8.3) (d, H<sub>20</sub> (1H)), 8.26 (5.7, 1.6, 0.7) (ddd, H<sub>23</sub> (1H)), 8.35 (2.3) (d, H<sub>17</sub> (1H)), 9.49 (5.4, 1.6, 0.8) (ddd, H<sub>14</sub> (1H)), 9.62 (5.4, 1.6, 0.8) (ddd, H<sub>1</sub> (1H)). **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 8·10<sup>-5</sup>M)  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 268 (9740), 378 (9539); **E**<sub>1/2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1M TBAP)= 0.71 V versus SCE; **ESI-MS**: 523 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

$\text{trans, fac-[Ru(Cb-Me)(bpea)(OH}_2\text{)]}^{2+} (\text{PF}_6\text{)}_2$  [5]

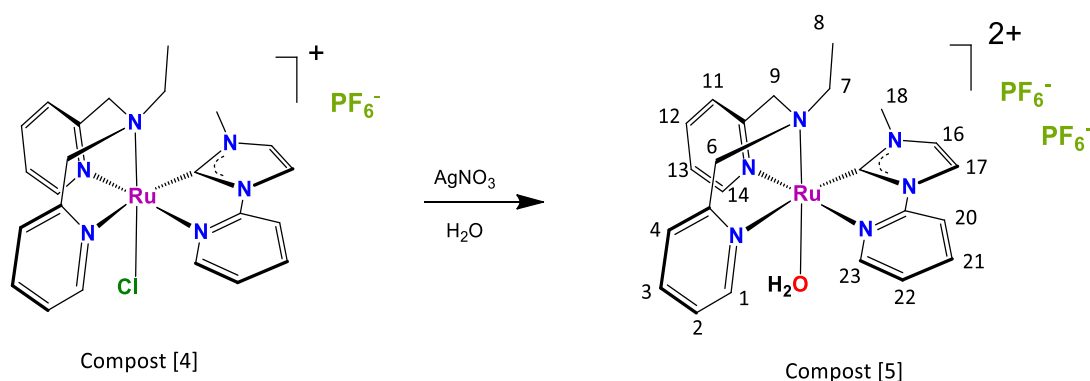


Figura 13: Esquema de síntesi per al complex  $\text{trans, fac-[Ru(Cb-Me)(bpea)(OH}_2\text{)](PF}_6\text{)}_2$

25 mg (0.037 mmols) de compost [4], 12.57 mg (0.074 mmols) de  $\text{AgNO}_3$  i 15 mL d'aigua prèviament desgasada amb nitrogen es deixen a reflux durant 4 hores a una temperatura de 105 °C sota atmosfera de nitrogen i a la foscor.

Un cop passades les 4 hores, s'atura el reflux i es deixa refredar la solució a temperatura ambient. A continuació, la solució es filtra al buit a través de celita. La solució filtrada es concentra al rotavapor i posteriorment s'afegeixen 10 mL de solució aquosa saturada de  $\text{KPF}_6$  fins observar un precipitat verd. Finalment, es filtra la solució al buit i es fa un rentat amb aigua i dos amb metil *tert*-butil èter.

El sòlid s'asseca al buit obtenint el compost [5]. (16) Rendiment: 13.9 mg (47%).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz en acetona- $\text{d}_6$ /10%  $\text{D}_2\text{O}$ ) ( $\delta$ , ppm (J, Hz) (multiplicitat, assignació)): 0.94 (7.1) (t,  $\text{H}_8$  (3H)), 1.89 (m,  $\text{H}_{7a}$  (1H)), 2.22 (m,  $\text{H}_{7b}$  (1H)), 3.46 (s,  $\text{H}_{18}$  (3H)), 4.18 (16.7) (d,  $\text{H}_{6b}$  (1H)), 4.22 (16.7) (d,  $\text{H}_{9b}$  (1H)), 4.34 (16.4) (d,  $\text{H}_{6a}$  (1H)), 4.38 (17.0) (d,  $\text{H}_{9a}$  (1H)), 7.30 (6.0) (t,  $\text{H}_{22}$  (1H)), 7.35 (5.9) (t,  $\text{H}_{13}$  (1H)), 7.45 (8.0) (d,  $\text{H}_{11}$  (1H)), 7.51 (s,  $\text{H}_{16}$  (1H)), 7.58 (6.3) (t,  $\text{H}_2$  (1H)), 7.66 (8.0) (d,  $\text{H}_4$  (1H)), 7.78 (7.8) (t,  $\text{H}_{12}$  (1H)), 7.92 (7.4) (t,  $\text{H}_3$  (1H)), 8.08 (7.7) (t,  $\text{H}_{21}$  (1H)), 8.16 (8.2) (d,  $\text{H}_{20}$  (1H)), 8.39 (5.6) (d,  $\text{H}_{23}$  (1H)), 8.41 (5.1) (d,  $\text{H}_{17}$  (1H)), 8.82 (5.1) (d,  $\text{H}_{14}$  (1H)), 9.02 (5.1) (d,  $\text{H}_1$  (1H)). **UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $8 \cdot 10^{-5}\text{M}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 268 (4400), 366 (2037);  $\text{E}_{1/2}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 0.1M TBAP) = 0.22 V versus SCE; **ESI-MS**: 244  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ .

## Descripció general de les proves catalítiques d'acoblament d'alcohols

### Fotocatàlisi

A un vial hermètic s'hi addicionen 2.5 mL de dissolvent dioxà. Seguidament, s'hi afegeix una certa quantitat en grams de catalitzador (complexos [2], [3], [4] o [5]) corresponent a 0.0125 mols. També s'afegeixen 0.281 g (5 mols) de KOH, 260  $\mu\text{L}$  (2.5 mols) de benzil alcohol i 300  $\mu\text{L}$  (2.5 mols) de 1-feniletanol. La relació molar entre catalitzador:base:substrats és de 1:400:200.

Les mostres preparades es posen sota atmosfera de nitrogen realitzant tres cicles de purga (buit/ $\text{N}_2$ ) i són exposades a una radiació continua de llum amb una làmpada de xenó, equipada amb un filtre per irradiar a una longitud d'ona major a 400 nm i inferior a 800 nm. Durant aquest temps, el vial hermètic es manté sota agitació magnètica.

S'extreuen dues mostres per a controlar l'evolució de la reacció, a 24 i 48 hores. Per a identificar els compostos presents a la mostra, s'evapora el dissolvent a sequetat al rotavapor i el residu es redissol en  $\text{CDCl}_3$  per a analitzar-lo mitjançant  $^1\text{H-RMN}$ .

Es realitza també un test en blanc, seguint el mateix procediment però en absència de catalitzador.

#### Catàlisi tèrmica

Per a dur a terme els assajos catalítics sota activació tèrmica s'utilitzen els mateixos reactius i quantitats que s'han descrit anteriorment per als assajos fotocatalítics, però les mostres es mantenen sense purgar, tapades de la llum, i es disposen en un bany d'oli sota agitació magnètica constant a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

L'evolució de les reaccions en aquest cas es controla al cap de 24 hores i de 4 dies, seguint el mateix procediment descrit anteriorment. Es realitza així mateix un test en blanc a  $80^\circ\text{C}$ .

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

### Síntesi i caracterització estructural per $^1\text{H}$ -RMN

En primer lloc es sintetitza el lligand tridentat bpea. La ruta de síntesi corresponent es mostra a la Figura 14:

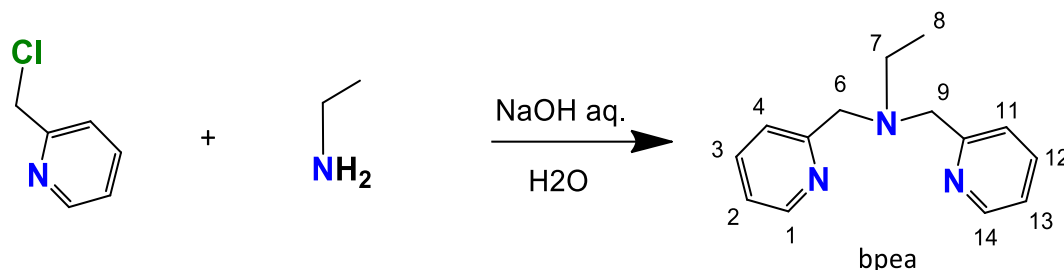


Figura 14: Ruta de síntesi per al lligand bpea

En un medi aquós s'hi troba el 2-picolyl chloride hydrochloride i etilamina. A partir de la base NaOH, es desprotona l'amina de manera que aquesta fa un atac nucleofílic al carboni metilènic unit directament al clor. Per obtenir el lligand, es duu a terme una extracció amb cloroform i posteriorment es concentra al rotavapor fins a obtenir un oli.

El compost es purifica en columna d'alúmina. Durant la columna, es va fent un seguiment amb capa fina per comprovar que les impureses queden retingudes a l'alúmina o, pel contrari, ja s'han alliberat en el cas que els subproductes siguin menys polars que el propi lligand. S'obté el producte gairebé pur. Es caracteritza per  $^1\text{H}$ -RMN amb  $\text{CDCl}_3$ .

Un cop sintetitzat el lligand bpea, es preparen els corresponents complexos. La ruta per sintetitzar els complexos és la que es pot veure a la Figura 15. Les síntesis parteixen de triclòrid de ruteni,  $\text{RuCl}_3 \cdot 2.53\text{H}_2\text{O}$ , o bé del complex  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , [1], que es prepara per reflux de triclòrid de ruteni en dmsò. L'objectiu d'aquesta síntesi és reduir el ruteni (III) a ruteni (II) coordinant quatre lligands dmsò i formant el compost octaèdric [1].

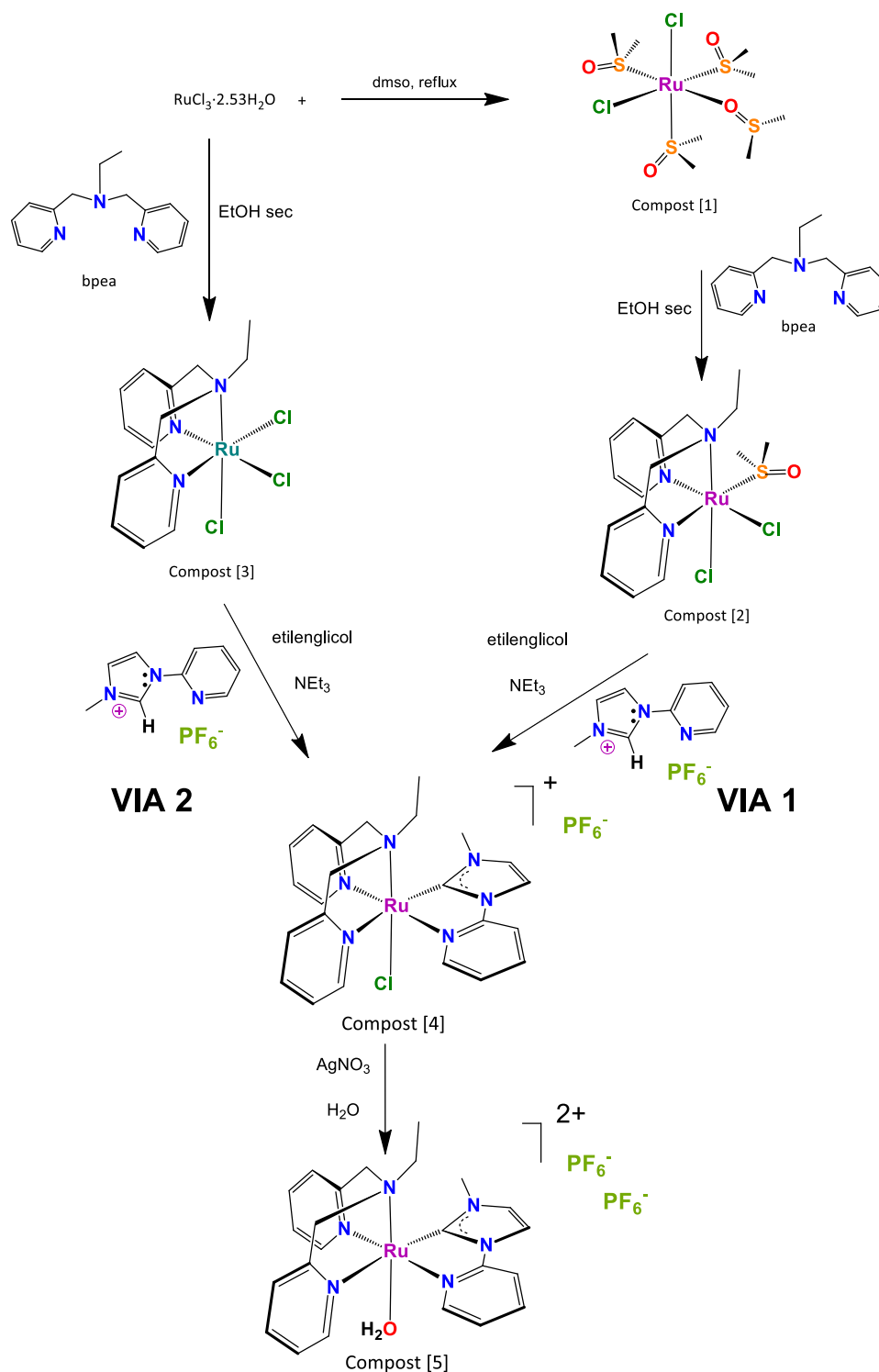
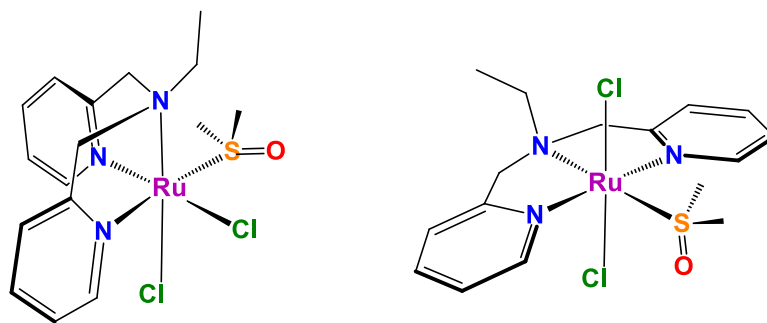


Figura 15: Síntesi dels complexos [1], [2], [3], [4] i [5]

El complex [1] es posa a reflux juntament amb el lligand bpea en etanol sec per tal d'obtenir el complex [2]. El lligand bpea es pot trobar en disposició facial o meridional en funció de l'isòmer obtingut. Les possibles estructures pel complex [2] són les següents:



*cis, fac*-[RuCl<sub>2</sub>(bpea)(dmsO)]    *trans, mer*-[RuCl<sub>2</sub>(bpea)(dmsO)]

Figura 16: Estructura dels possibles isòmers pel complex [2]

L'isòmer cinètic, menys estable, és el que té el lligand bpea en disposició meridional. És a dir, l'estructura de la dreta. Mentre que l'isòmer termodinàmic, més estable, és el que presenta el lligand bpea en disposició facial. El temps de reflux determinarà la isomeria del compost [2]. Si es deixa entre 40 i 90 minuts, s'obté un dels possibles isòmers cinètics, representat a la Figura 16. Tot i així, interessa obtenir l'isòmer termodinàmicament més estable possible. De manera que es deixa a reflux durant 20 hores per obtenir l'isòmer termodinàmic cis, lligands cloro; facial, lligand bpea. Experimentalment, s'han tingut problemes a nivell de síntesi del complex [2] com un baix rendiment, entre altres causes. És per això que es va apostar per una altra via per a sintetitzar el clorocomplex [4].

Aquesta segona via també parteix del RuCl<sub>3</sub>·2.53H<sub>2</sub>O, que es posa a reflux amb el lligand bpea i etanol sec com a dissolvent per obtenir el compost [3], on el ruteni encara no s'ha reduït ja que es troba com a Ru (III) un cop format el compost. Seguidament, el compost [3], es fa reaccionar amb trietilamina, que actua com a agent reductor del Ru(III) a Ru(II), i just després s'hi coordina el lligand bidentat Cb-Me a reflux. . Com es pot observar a la Figura 15, el lligand bpea es troba en isomeria facial i el lligand clorur en trans respecte el nitrogen formant l'isòmer termodinàmic tal i com s'ha explicat anteriorment.

El compost [4], es fa reaccionar amb AgNO<sub>3</sub> en aigua per tal de sintetitzar l'aquacomplex [5]. La plata, juntament amb els lligands cloro que es descoordinen, formen AgCl que precipita i d'aquesta manera, el lligand aqua pot complexar-se amb el ruteni.

Els complexos [2], [4] i [5] s'han caracteritzat per  $^1\text{H}$ -RMN, i es mostra a continuació com a exemple, Figura 17, l'espectre enregistrat per al complex [4]:

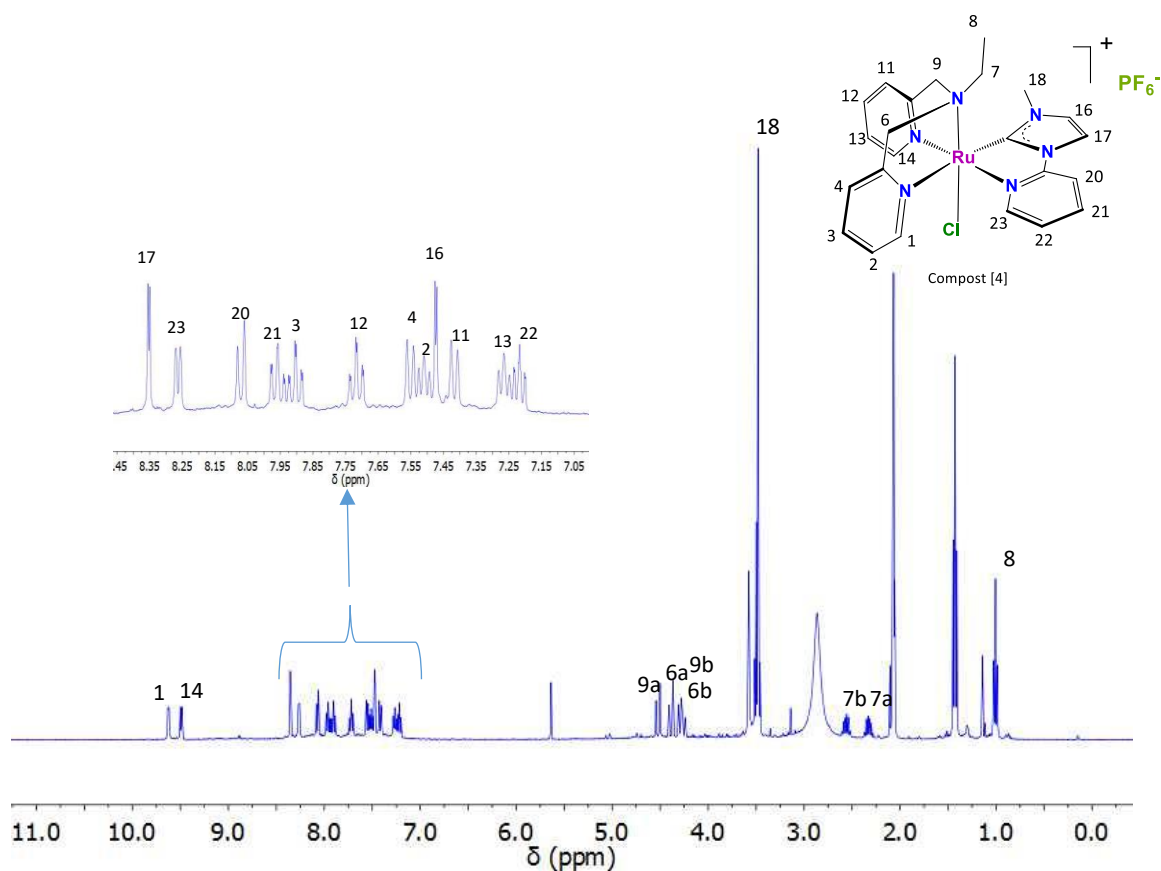


Figura 17: Espectre  $^1\text{H}$ -RMN del compost [4] assignat

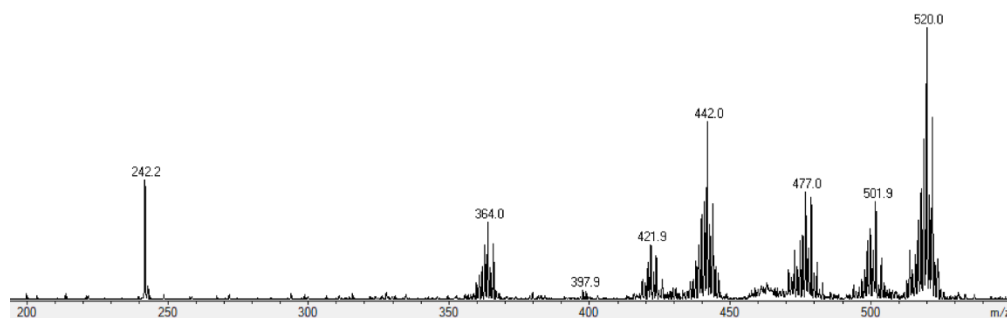
L'assignació detallada dels senyals es troba a metodologia. Per tal de confirmar la identificació dels senyals descrits en l'anterior figura, s'ha comparat amb el complex anàleg descrit a la bibliografia (16). Per una banda, a la zona alifàtica, s'observen els senyals dels metilens i l'etil del lligand bpea, així com el grup metil del lligand Cb-Me. La coordinació del lligand bpea al ruteni fa que es restringeixi la lliure rotació dels enllaços C-C i això provoca que els dos protons dels grups metilè 6, 9 i 7 no siguin magnèticament equivalents. Els protons són diastereotòpics entre ells presentant, en una majoria, un senyal per cada protó. A desplaçaments més alts, es troba la part aromàtica, on els protons es troben més desapantallats. El complex no presenta una simetria entre anells per al lligand bpea degut al fet que el lligand Cb-Me no és simètric. És per això que els protons d'una i altra meitat del lligand presenten diferent desplaçament químic. D'altra banda, els protons 1 i 14 són els que tenen el desplaçament químic més gran. Degut a la distribució espacial, aquests dos protons es troben a prop del lligand clorur, el qual els hi retira càrrega electrònica provocant un desapantallament molt gran. Com ja s'ha dit, degut a la falta de simetria del complex, els dos protons presenten dos senyals diferents amb multiplicitat doblet per acoblament amb els protons 2 i 13 respectivament. Estructuralment doncs, es confirma que aquesta asimetria del complex correspon a que el nitrogen alifàtic del lligand bpea es troba en posició trans respecte el lligand clorur.

## ESI-MS

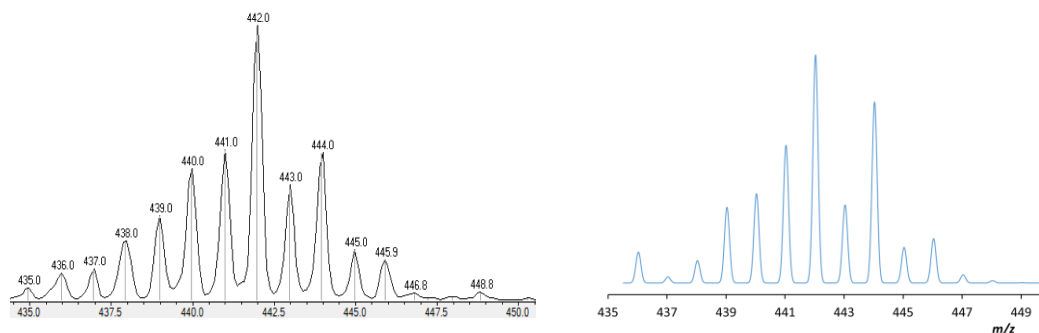
S'ha realitzat l'espectre ESI-MS dels compostos [3], [4] i [5], dissolts en una mescla aigua/acetona.

En el cas del compost [3], es pot detectar el pic de l'ió originat per la pèrdua d'un lligand Cl ( $[M-Cl]^+$ ) a  $m/z = 442$ , i també un adducte del complex amb catió sodi ( $[M+Na]^+$ ) a  $m/z = 500$ . A la Figura 18 es pot observar un fragment de l'espectre obtingut experimentalment i també la simulació teòrica de la distribució isotòpica corresponent a l'ió  $[M-Cl]^+$ :

a)



b)



**Figura 18: a)** Espectre ESI-MS obtingut per al compost [3] en el rang de  $m/z$  entre 200 i 830. **b)** Pic observat (esquerra) i simulació teòrica (dreta) per a l'ió resultant de la pèrdua d'un lligand clorur,  $[M-Cl]^+$ .



Per al compost [4], es pot detectar un pic dominant que correspon al fragment catiònic del complex a  $m/z = 523(+)$ ,  $[M-PF_6]^+$ , Figura 19:

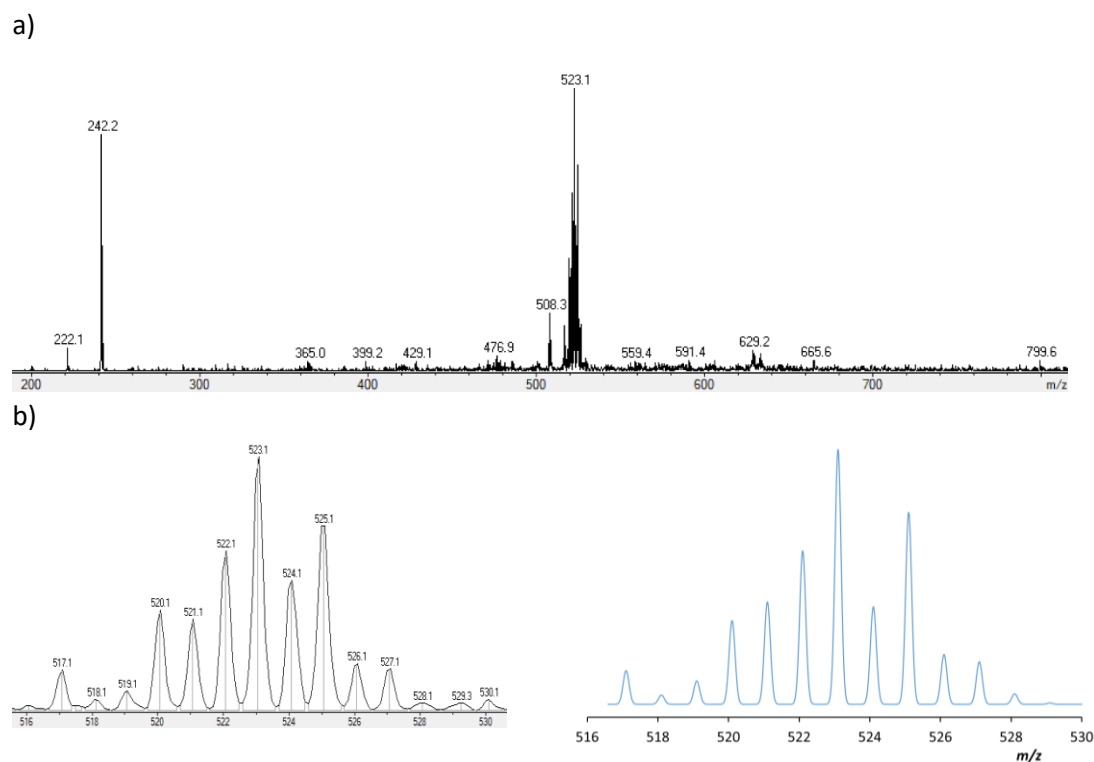
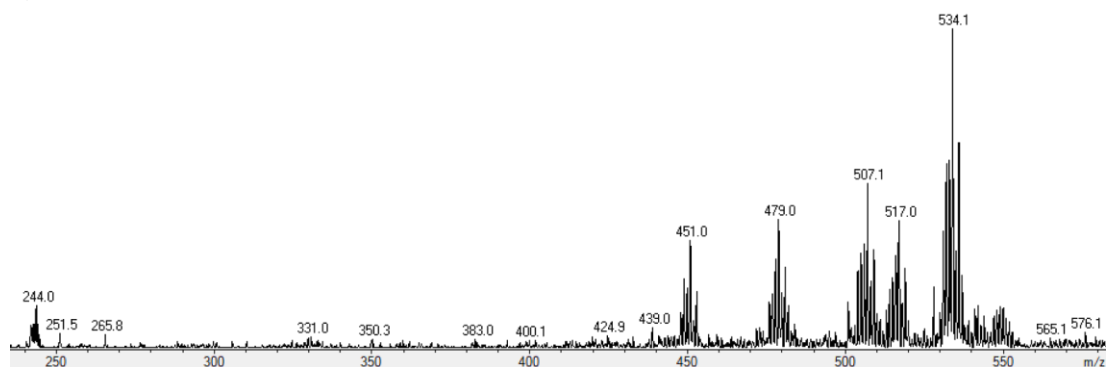


Figura 19. **a)** Espectre ESI-MS obtingut per al compost [4] en el rang de  $m/z$  entre 200 i 800. **b)** Pic observat (esquerra) i simulació teòrica (dreta) per al fragment catiònic del complex ( $[M-PF_6]^+$ ).

Finalment, per al compost [5] es poden observar diversos ions entre els quals es pot identificar un fragment dicarregat corresponent a la pèrdua del lligand aqua per part del complex catiònic ( $[M-2PF_6-H_2O]^{2+}$ ), a  $m/z = 244$  (Figura 20).

Els ions majoritaris s'originen possiblement a partir de la substitució del lligand aqua per diferents espècies presents en els dissolvents utilitzats durant l'experiment, que és més probable en aquest complex a causa de la labilitat del lligand aqua:

a)



b)

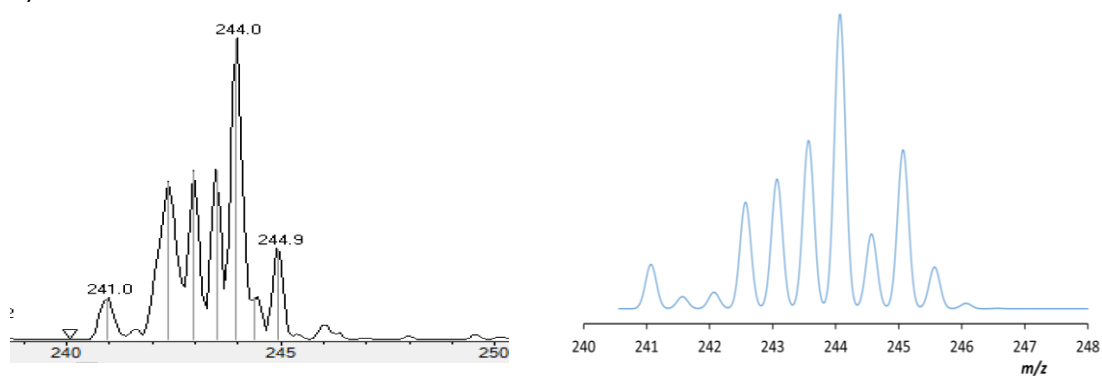


Figura 20. **a)** Espectre ESI-MS obtingut per al compost [5] en el rang de  $m/z$  entre 400 i 1200. **b)** Pic observat (esquerra) i simulació teòrica (dreta) per al fragment catiònic dicarregat del complex ( $[M-2PF_6]^{2+}$ ).

## Espectroscopia UV-Visible

S'han realitzat espectres UV-Vis dels compostos [2], [3], [4] i [5]. El dissolvent utilitzat és diclorometà i la concentració de les solucions és de  $8 \cdot 10^{-5}$  M.

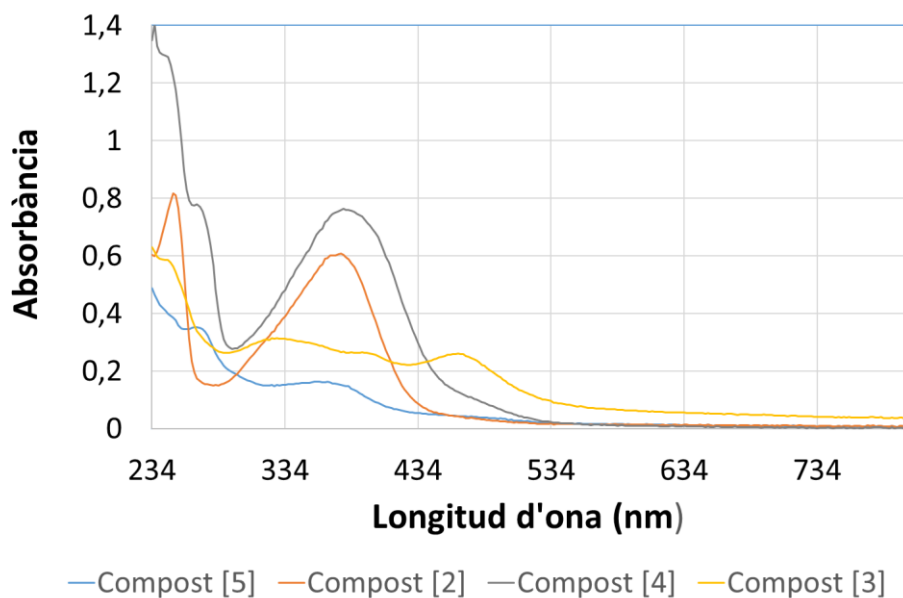


Figura 21: Espectre UV-Vis dels compostos [2], [3], [4] i [5].

Tal i com es pot observar a la Figura 21, s'identifiquen dos tipus de transicions. Entre 220 i 280 nm apareixen les transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$  intramoleculares dels lligands. Mentre que entre 310 i 500 nm corresponen a les transferències de càrrega metall-lligand (TCML).

Com s'observa, la línia blava, compost [5], presenta longitud d'ona més petita que el compost [4], línia gris, per a la banda de transferència de càrrega TCML. Això s'explica perquè el lligand clorur indueix un camp més feble que el lligand aqua en l'entorn octaèdric del ruteni i, per tant, els orbitals  $t_{2g}$ , que és des d'on s'origina la transició, estan més desestabilitzats en [4] que en [5]. Els electrons dels orbitals  $t_{2g}$  es trobaran, per tant, més propers en energia als orbitals  $\pi^*$  en el complex [4], donant lloc a transicions menys energètiques.

## Propietats electroquímiques

Per tal d'estudiar les propietats electroquímiques dels compostos [2], [3], [4] i [5] es duen a terme una sèrie de voltametries cícliques. Totes les voltametries es fan en diclorometà contenint TBAP a una concentració de 0.1 M, utilitzant un elèctrode SCE com a referència.

A la Figura 22 s'observa la voltametria obtinguda pel compost [2]:

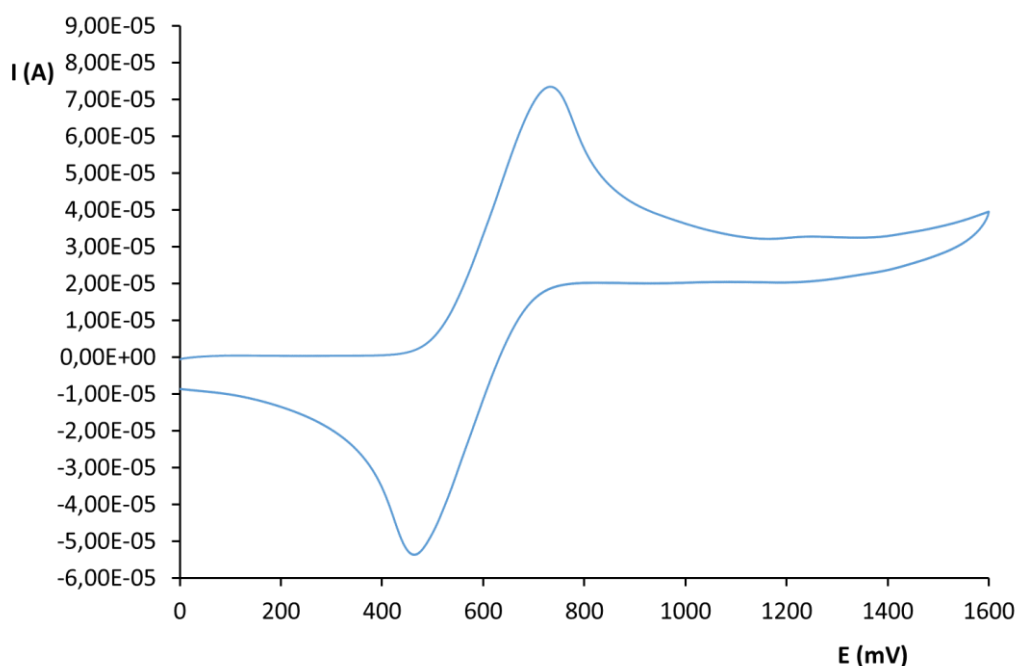


Figura 22: Voltametria cíclica del compost [2]

S'observa clarament una ona reversible corresponent al parell redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  amb un potencial d' $E_{1/2} = 0.60$  V. Aquest valor de potencial és un balanç entre els lligands clorur, de natura electrodonadora, i els anells aromàtics del bpea i el dmso, que són de tipus  $\pi$ -acceptor.

A la Figura 23, s'observa la voltametria cíclica pel compost [3]:

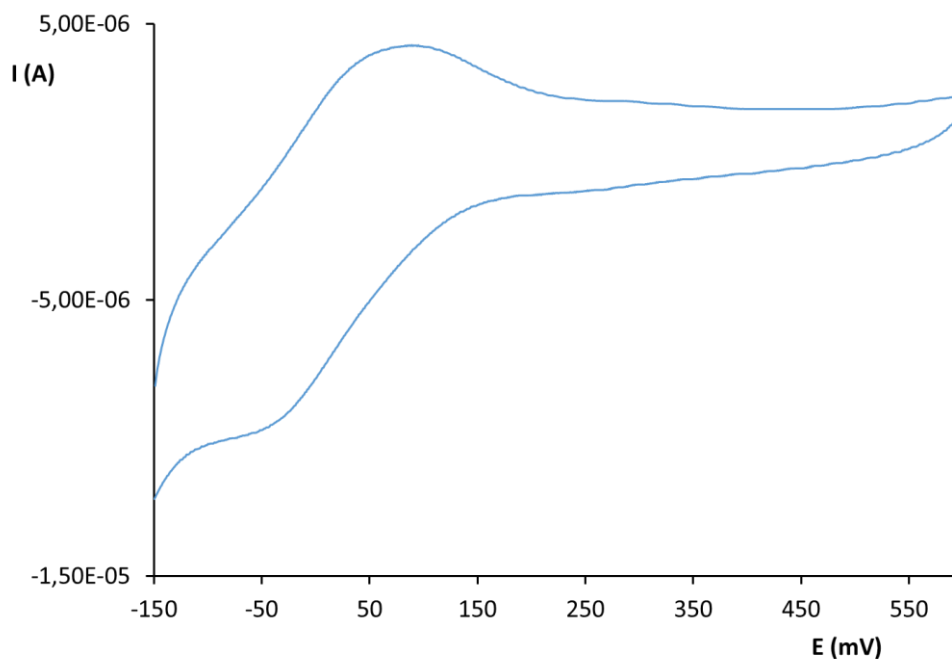


Figura 23: Voltametria cíclica del compost [3]

Tal i com s'observa a la Figura 23, s'observa una ona reversible corresponent al parell redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  amb un potencial de  $E_{1/2} = 0.022 \text{ V}$ . Aquest potencial és relativament baix i això es deu a la presència de tres lligands clorur coordinats al ruteni. Aquests lligands aniònics són de tipus  $\pi$ -donador i cedeixen densitat electrònica al metall, de forma que és més fàcil oxidar el centre metàl·lic i estableixen el complex de ruteni un cop oxidat.

La Figura 24 correspon a la voltametria cíclica del compost [4].

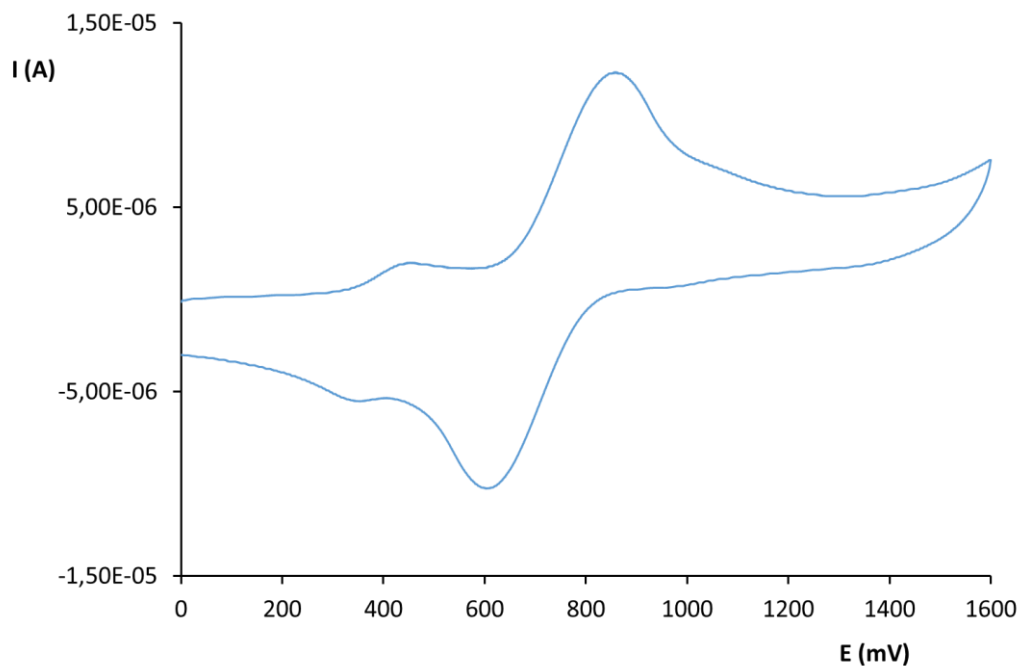
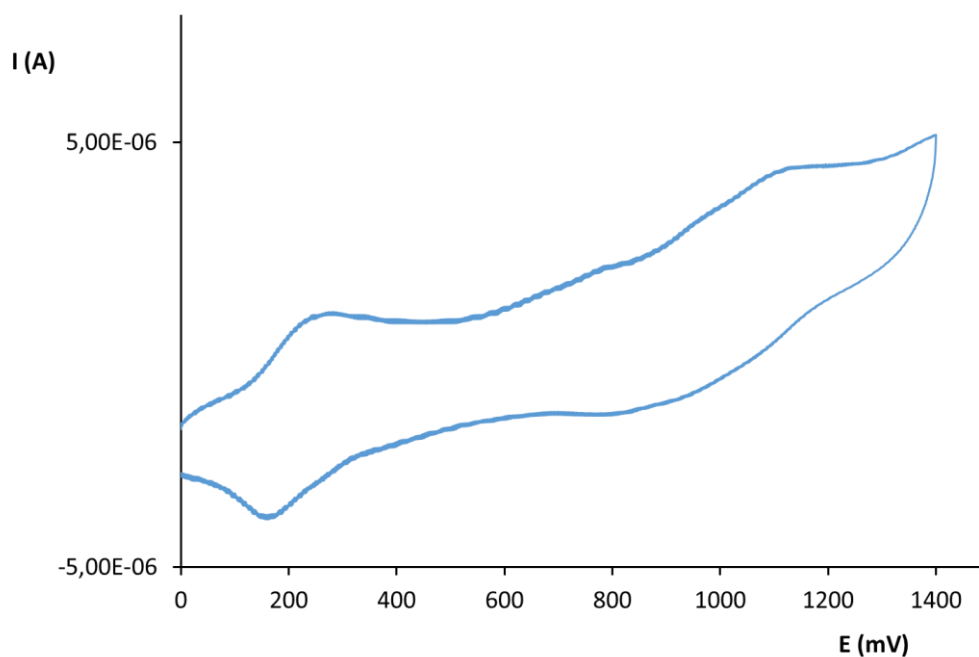


Figura 24: Voltametria cíclica del compost [4]

Com es pot observar a la Figura 24, apareix una ona reversible corresponent al parell redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  amb un potencial de  $E_{1/2} = 0.71 \text{ V}$ . El compost [4] conté a la seva estructura únicament un lligand clorur ( $\pi$ -donador), mentre que el lligand bidentat Cb-Me i el lligand tridentat bpea contenen anells piridil, de caràcter  $\pi$ -acceptor. El balanç entre aquest conjunt de lligands dóna com a resultat un potencial més elevat al que mostra el complex [2], que té dos lligands clorur (Figura 22).

Finalment, la Figura 25 correspon a la voltametria cíclica del compost [5]:



*Figura 25: Voltametria cíclica del compost [5]*

Com es pot observar, apareix una ona reversible corresponent al parell redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  amb un potencial de  $E_{1/2} = 0.22$  V. En el cas dels aquacomplexos, quan el ruteni s'oxida, perd un protó i el lligand aqua passa a ser un anió  $\text{OH}^-$  (Figura 1), fent disminuir el potencial d'oxidació en comparació al del compost [4] tot i només canviar un lligand.

## Activitat catalítica dels complexos en acoblament d'alcohols

En un inici, l'objectiu final del treball era avaluar els complexos [4] i [5] en catàlisi d'oxidació d'alcohols fotoactivada, a partir d'irradiar les mescles de reacció amb llum visible. Es van fer uns assajos preliminars d'oxidació fotoactivada d'alcohol benzílic a benzaldehid amb diferents oxidants però es va observar una conversió significativa a les proves en blanc, dutes a terme sense catalitzador. És per això que es va escollir un altre tipus de reacció per a aplicar els compostos sintetitzats.

L'activitat catalítica dels compostos [2]-[5] s'avalua finalment en la reacció d'acoblament d'un alcohol primari (alcohol benzílic) i un secundari (1-feniletanol) en 1,4-dioxà com a dissolvent en medi bàsic, per a generar 1,3-difenilpropanol (Figura 26). Es tracta d'una reacció d'autotransferència d'hidrogen (o bé *Borrowing Hydrogen, BH*) entre els dos substrats, amb alliberament d'aigua. L'activitat catalítica del complex [1] en aquesta reacció sota condicions de temperatura elevada (80°C) ha estat descrita prèviament a la bibliografia(17) i, per a la catàlisi amb els complexos [2]-[5], s'escullen les mateixes condicions però augmentant la relació catalitzador:substrats de 1:50 fins a 1:200. Així, com es descriu a la Metodologia, les relacions molars cat:KOH:S1:S2 utilitzades han estat de 1:400:200:200.

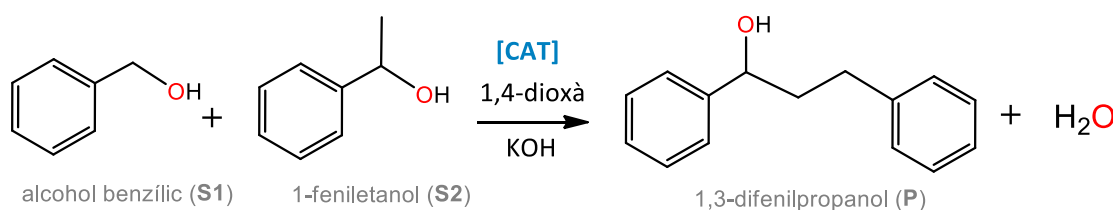


Figura 26. Reacció d'acoblament entre alcohol benzílic (S1) i 1-feniletanol (S2)

Es porten a terme dos tipus d'experiments: per una banda assajos de catàlisi tèrmica (a 80°C en absència de llum, com ha estat descrit per al complex [1](17) i, per altra banda, assajos de catàlisi fotoactivada (sota irradiació de llum visible a temperatura ambient), amb l'objectiu de minimitzar la despesa energètica i millorar per tant la sostenibilitat.

El temps total de reacció per la catàlisi tèrmica serà de 4 dies, prenent una mostra a les 24 hores de l'inici de la reacció i una mostra un cop finalitzats els 4 dies. I el temps total de reacció per la fotocatàlisi serà de 48 hores, prenent una mostra també a les 24 hores de l'inici de la reacció i una mostra un cop finalitzades les 48 hores. Per tractar-los, un cop acabada la catàlisi, s'evapora el dissolvent al rotavapor fins a sequetat i s'addiciona cloroform deuterat per a analitzar les espècies presents al cru a partir de  $^1\text{H-RMN}$ . A la Figura 27 es pot observar com a exemple l'espectre obtingut per a una de les proves, concretament l'avaluació de l'activitat en catàlisi tèrmica per al complex [4] al cap de 4 dies:

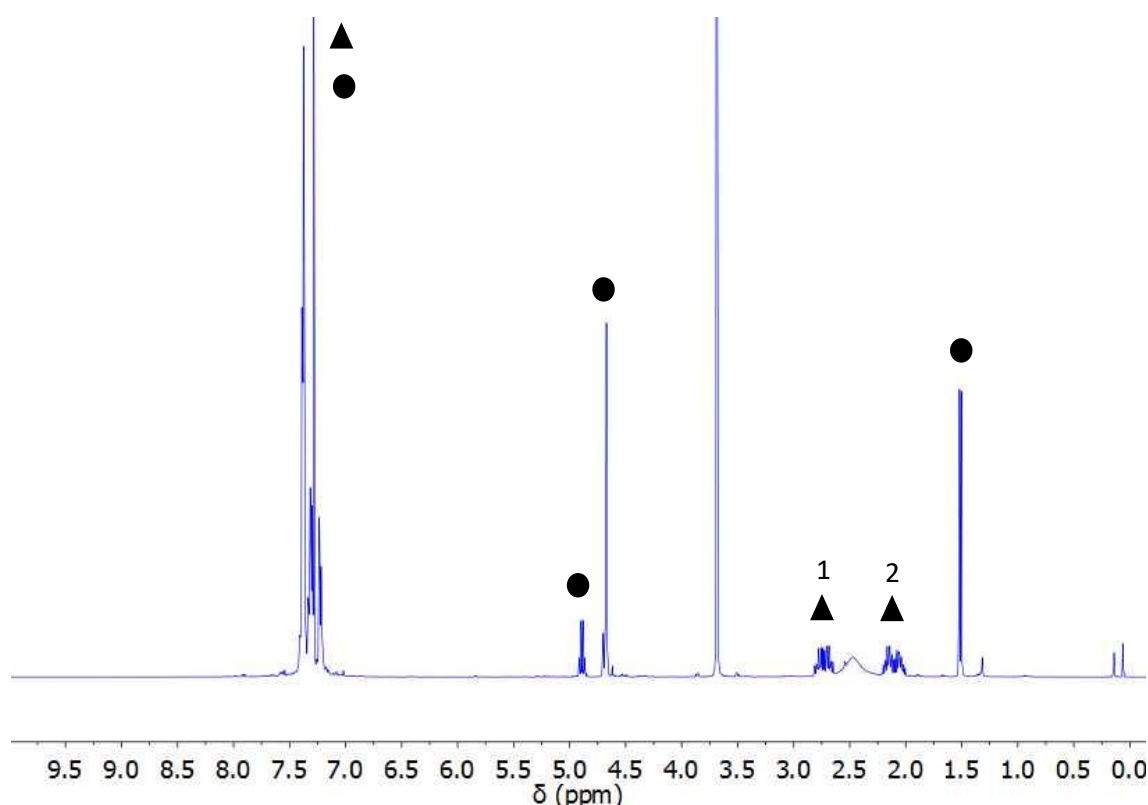


Figura 27: Espectre  $^1\text{H}$ -RMN de la catàlisi d'acoblament tèrmica amb el compost [4] com a catalitzador durant un temps de 4 dies ● = senyals corresponent als substrats (**S1**, **S2**); ▲ = senyals corresponents al producte (**P**). Els multiplets identificats com a 1 i 2 corresponen als grups metilè del producte d'acoblament **P**.

A la Figura 27 es poden observar diferents senyals. Algunes corresponen als substrats de partida sense convertir, marcats amb cercles, i es poden identificar també senyals corresponents al producte final, marcats amb triangles. La identificació dels senyals en el cas dels substrats de partida s'ha fet comparant-los amb els espectres de mostres comercials dels alcohols, i els senyals del producte format s'han extret del propi grup de recerca. Es pot observar que la reacció és pràcticament específica pel producte d'acoblament 1,3-difenilpropanol. Així, per a quantificar l'evolució de la reacció, s'agafa com a senyal de referència el doblet que apareix a 1.55 ppm aproximadament, corresponent als 3 protons metílics del substrat **S2**, 1-feniletanol, i els dos multiplets que apareixen entre 2 i 3 ppm (marcats com a "1" i "2"), que són els dos grups metilè del producte final. Tenint en compte el nombre de protons de cada senyal, es pot calcular la relació de mols entre producte (**P**) i alcohol secundari restant (**S2**) i, a partir d'aquí, la conversió es calcularia segons la següent equació:

$$\text{Conversió}(\%) = \frac{\text{mols de producte}}{\text{mols de producte} + \text{mols de substrat}} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Per tal de calcular el nombre de cicles catalítics (*turnover number*, TON) que és capaç de dur a terme cada complex cal tenir present que la relació catalitzador:substrat en els sistemes catalítics és de 1:200. Com que la conversió s'expressa en percentatge, els mols de producte que haurà generat cada mol de catalitzador serà el valor de la conversió multiplicat per dos.



A la Taula 1 es recullen, tant per la catàlisi tèrmica com per la fotocatàlisi, el percentatge de producte generat respecte els producte de partida i els corresponents valors de TON per als assajos a 24h i al final de la reacció. Cal esmentar que es van fer proves en blanc (sense catalitzador) tant per a la catàlisi tèrmica com per la fotoactivada i no es va observar conversió al cap de 24 hores en cap cas.

Taula 1: Valors de conversió (%) i cicles catalítics (TON) obtinguts en la catàlisi d'acoblament d'alcohols en els diferents temps de reacció estudiats.

Catalitzador	Catàlisi tèrmica		Catàlisi fotoactivada	
	conversió (TON) 24h	conversió (TON) 4 dies	conversió (TON) 24h	conversió (TON) 48h
Compost [2]	12(25)	29(59)	4(9)	19(38)
Compost [3]	2(4)	20(41)	10(19)	14(28)
Compost [4]	28(56)	60(120)	20(39)	35(70)
Compost [5]	7(14)	11(22)	-	-

Com es pot observar a la Taula 1, en general el compost [4] és el que, segons els valors obtinguts, més activitat catalítica té, ja que passats 4 dies, ha convertit el 60% dels substrats, mentre que el compost [5] és el pitjor en aquest temps, amb un 11%. El compost [3] mostra una molt baixa activitat al cap de 24 hores però sembla ser que és capaç d'activar-se amb el temps, arribant a un 20% de conversió en 4 dies. Aquest comportament es podria explicar pel fet que es tracta d'un complex de Ru(III), que són en general més inerts que els de Ru(II) i per tant pot tenir més dificultats per a alliberar algun dels seus lligands per poder interaccionar amb els substrats. En canvi, la diferència d'activitat de l'aquacomplex [5] entre el primer i el quart dia és petita, fet que semblaria indicar que el complex pateix algun tipus de degradació que inhibeix la seva activitat al cap de poques hores.

Si es comparen els dos mètodes de catàlisi (tèrmica i fotoactivada) per als quatre complexos al cap de 24 hores, s'observa que els compostos [2] i [4] presenten una millor activitat amb catàlisi tèrmica i, en canvi, el compost [3] es comporta de forma contrària, essent més efectiu sota condicions d'irradiació amb llum. Sembla ser, doncs, que la irradiació amb llum acceleraria el procés d'activació del complex [3] (probablement amb la descoordinació d'algun lligand), que en catàlisi tèrmica tenia lloc de manera clarament més lenta. Es va decidir no fer proves de fotocatàlisi amb el compost [5] a causa de la seva baixa activitat en catàlisi tèrmica.

Finalment, si es comparen els tres catalitzadors avaluats en catàlisi fotoactivada al cap de 48 hores, el clorocomplex [4] és també el que millor activitat mostra, però la diferència respecte els complexos [2] i [3] no és tan important. Aquests resultats semblen indicar que els sistemes fotoactivats serien un bon plantejament per a la millora de les condicions d'aquest tipus d'acoblements, ja que es porten a terme a temperatura ambient i, malgrat això, presenten una activitat significativa.

Cal mencionar que la catàlisi activada amb llum blanca s'ha de dur a terme sota nitrogen, ja que els complexos de ruteni quan s'excita per aquesta radiació pot tornar a l'estat fonamental convertint l'oxigen molecular, en estat triplet, a oxigen singlet. L'oxigen en estat singlet és molt reactiu ja que és molt oxidant, i podria produir la degradació tant dels substrats com dels productes d'acoblament formats.

Per altra banda, és important que la catàlisi tèrmica es faci a la foscor ja que els complexos amb els que es treballa, que actuen com a catalitzadors, són sensibles a la llum. D'aquesta manera es descarta també un possible efecte de la pròpia radiació lumínica, que s'ha demostrat que té una influència sobre els sistemes catalítics.

## CONCLUSIONS

The synthesis of the N-donor ligand N,N-bis(pyridylmethyl)ethylamine (bpea) and its subsequent characterization through  $^1\text{H-NMR}$  has been successfully carried out.

The synthesis of the precursor complex tetrakis(dimethylsulfoxide) dichlororuthenium(II) [1] has been performed, and the complex has been used as precursor for the synthesis of complex  $[\text{RuCl}_2(\text{bpea})(\text{dms})]$ , [2]. Complex [2] has also been characterized through  $^1\text{H-NMR}$ , ESI-MS, UV-Vis and electrochemical techniques. It displays a reversible  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  electrochemical wave at  $E_{1/2} = 0.60 \text{ V vs. SCE}$ .

The synthesis of the precursor complex  $[\text{RuCl}_3(\text{bpea})]$ , [3], from ruthenium(III) trichloride and bpea has been accomplished. The compound presents a  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  redox process at  $E_{1/2} = 0.022 \text{ V}$ , a value considerably lower than that observed for complex [2] due to the different coordination environment, with three  $\pi$ -donor chlorido ligands in the case of compound [3].

The chlorocomplex *trans, fac*- $[\text{RuCl}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})](\text{PF}_6)$ , [4], is prepared through two different synthetic routes, pathways 1 and 2, starting respectively from the precursor complexes [2] and [3]. Despite both procedures are successful to achieve the desired chlorocomplex, pathway 2 leads to higher yields and greater purity compared to pathway 1, starting from compound [2]. The complex has also been fully characterized through spectroscopic and electrochemical techniques.

The synthesis of the *trans, fac*- $[\text{Ru}(\text{Cb-Me})(\text{bpea})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$  complex [5] has been performed by reaction of complex [4] with a silver salt in water, and has also been characterized.

The catalytic performance of complexes [2]-[5] has been tested in thermal and photoactivated alcohol coupling reactions. Compound [4] displays the best catalytic properties, both in photocatalysis and thermal catalysis, whereas the aqua complex [5] shows low conversion values in the thermal catalytic system. The  $\text{Ru}(\text{III})$  complex [3] displays slow kinetics under thermal conditions, probably due to a greater inertness arising from its higher oxidation state. However, visible light irradiation appears to be particularly positive in the case of this catalyst, leading to higher conversions after 24 h.

In general, light activation seems to be a promising method to improve catalytic activity in alcohol oxidation at room temperature, thus avoiding the risk and the energy consumption associated to heating.

## BIBLIOGRAFIA

1. Gulliver DJ, Levason W. The chemistry of ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium and platinum in the higher oxidation states. *Coord Chem Rev.* 1 octubre 1982;46:1-127.
2. Ruthenium - Element information, properties and uses | Periodic Table [Internet]. [citat 4 juliol 2023]. Disponible a: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/44/ruthenium>
3. Ruthenium | Chemical Element, Catalysts, Alloys | Britannica [Internet]. [citat 4 juliol 2023]. Disponible a: <https://www.britannica.com/science/ruthenium>
4. Dragutan I, Dragutan V, Démonceau A. Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes. *Molecules.* setembre 2015;20(9):17244-74.
5. Zeng Q, Lewis FW, Harwood LM, Hartl F. Role of ligands in catalytic water oxidation by mononuclear ruthenium complexes. *Coord Chem Rev.* 1 desembre 2015;304-305:88-101.
6. Catlow CR, Davidson M, Hardacre C, Hutchings GJ. Catalysis making the world a better place. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci.* 28 febrer 2016;374(2061):20150089.
7. Gunanathan C, Milstein D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis. *Science.* 19 juliol 2013;341(6143):1229712.
8. Hakim Siddiki SMA, Toyao T, Shimizu K ichi. Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* 2018;20(13):2933-52.
9. Yang X, Zhang S, Li P, Gao S, Cao R. Visible-light-driven photocatalytic selective organic oxidation reactions. *J Mater Chem A.* 22 octubre 2020;8(40):20897-924.
10. Verma PK. Advancement in photocatalytic acceptorless dehydrogenation reactions: Opportunity and challenges for sustainable catalysis. *Coord Chem Rev.* 1 desembre 2022;472:214805.
11. Pal S, Chan MK, Armstrong WH. Ground spin state variability in manganese oxo aggregates. Demonstration of an  $S = 3/2$  ground state for  $[\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{bpea})_3](\text{ClO}_4)_3$ . *J Am Chem Soc.* 1 juliol 1992;114(16):6398-406.
12. Pal S, Chan MK, Armstrong WH. ACS Publications. American Chemical Society; 2002 [citat 4 juliol 2023]. Ground spin state variability in manganese oxo aggregates. Demonstration of an  $S = 3/2$  ground state for  $[\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{bpea})_3](\text{ClO}_4)_3$ . Disponible a: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00042a016>
13. Evans IP, Spencer A, Wilkinson G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1 gener 1973;(2):204-9.
14. Mola J, Romero I, Rodríguez M, Bozoglian F, Poater A, Solà M, et al. Mechanistic insights into the chemistry of Rull complexes containing Cl and DMSO ligands. *Inorg Chem.* 10 desembre 2007;46(25):10707-16.

15. Shimizu Y, Fukui S, Oi T, Nagao H. Synthesis and Characterization of Ruthenium Complexes Having Tridentate N-Ethyl-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amine Coordinating in a Facial or Meridional Fashion. *Bull Chem Soc Jpn.* 15 octubre 2008;81:1285.
16. Dakkach M, Atlamsani A, Parella T, Fontrodona X, Romero I, Rodríguez M. New Aqua N-Heterocyclic Carbene Ru(II) Complexes with Two-Electron Process as Selective Epoxidation Catalysts: An Evaluation of Geometrical and Electronic Effects. *Inorg Chem.* 6 maig 2013;52(9):5077-87.
17. Martínez R, Ramón DJ, Yus M. RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub> catalyzes the β-alkylation of secondary alcohols with primary alcohols through a hydrogen autotransfer process. *Tetrahedron.* setembre 2006;62(38):8982-7.