



**Títol del Treball:**

**INFLUÈNCIA DE FACTORS ESTRUCTURALS I ELECTRÒNICS  
SOBRE L'ACTIVITAT CATALÍTICA, LES PROPIETATS  
ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES EN LA SÍNTESI  
DE COMPLEXOS DE RUTENI AMB LIGANDS DMSO**

Estudiant: Laia Roca Múrria

Correu electrònic: [laiarocamurria17@gmail.com](mailto:laiarocamurria17@gmail.com)

Grau en Química

Tutora: Montserrat Rodríguez Pizarro

Correu electrònic: [montse.rodriguez@udg.edu](mailto:montse.rodriguez@udg.edu)

Data de dipòsit de la memòria de TFG: 7 de Juny de 2024

## AGRAÏMENTS

En primer lloc, m'agradaria agrair a la Dra. Montse Rodríguez, per la confiança que m'ha donat des del primer dia, per donar-me l'oportunitat de participar en el seu grup de recerca, a més de tota la dedicació i atenció que m'ha donat durant aquests mesos per poder realitzar el treball de fi de grau.

Per altre banda, voldria agrair als meus companys i companyes de laboratori per fer més entretinguts els dies de feina i per recolzar-nos en tot moment, sense vosaltres hagués sigut més difícil.

Per últim voldria agrair a la meva família per creure en mi en tot moment i donar-me suport dia a dia.

**INDEX**

<b>RESUM</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA</b> .....	<b>IV</b>
<b>REFLEXIÓ SOBRE SOSTENIBILITAT</b> .....	<b>IV</b>
<b>REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABREVIATURES</b> .....	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>1</b>
1.1 GENERALITATS DEL RUTENI .....	1
1.2 COMPLEXOS DE RUTENI AMB LIGANDS DMSO .....	1
1.3 COMPLEXOS DE RUTENI AMB LIGANDS POLIPIRIDÍLICS .....	2
1.4 COMPLEXOS DE RUTENI COM A AGENTS ANTITUMORALS .....	2
1.5 COMPLEXOS DE RUTENI COM A CATALITZADORS TÈRMICS I FOTOCATALITZADORS .....	3
<b>2. OBJECTIVES</b> .....	<b>5</b>
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>6</b>
3.1 INSTRUMENTACIÓ.....	6
3.1.1 <i>Espectroscòpia <sup>1</sup>H-RMN</i> .....	6
3.1.2 <i>Cromatògraf de gasos</i> .....	6
3.1.3 <i>ESI-MS</i> .....	6
3.1.4 <i>UV-Visible</i> .....	6
3.1.5 <i>Voltametria cíclica</i> .....	6
3.2 SÍNTESI DE COMPOSTOS.....	7
3.2.1 <i>Síntesi de cis-Cl [RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], [1]</i> .....	7
3.2.2 <i>Síntesi de trans-Cl [RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>4</sub>], [2]</i> .....	7
3.2.3 <i>Síntesi de cis+trans-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dmsO)<sub>2</sub>], [3]</i> .....	8
3.2.4 <i>Síntesi de cis+trans-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dmsO)<sub>2</sub>], [4]</i> .....	9
3.2.5 <i>Síntesi de cis+trans-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsO)], [5]</i> .....	10
3.2.6 <i>Descripció general de les proves catalítiques d'acoblament d'alcohols</i> .....	11
<b>4. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....	<b>12</b>
4.1 SÍNTESI I DETERMINACIÓ ESTRUCTURAL.....	12
4.1.1 <i>Espectroscòpia <sup>1</sup>H-RMN</i> .....	12
4.1.2 <i>ESI-MS</i> .....	15
4.2 ESPECTROSCÒPIA UV-VISIBLE.....	16
4.3 PROPIETATS ELECTROQUÍMIQUES .....	17
4.4 ACTIVITAT CATALÍTICA DELS COMPLEXOS EN ACOBLAMENT D'ALCOHOLS.....	20
<b>5. CONCLUSIONS</b> .....	<b>24</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>25</b>

## RESUM

En aquest treball de final de grau s'han sintetitzat i caracteritzat complexos de ruteni amb diferents tipus de lligands polipiridílics, dmsó i cloro, amb l'objectiu d'avaluar-ne la seva activitat catalítica en l'acoblament d'alcohols i la possibilitat d'actuar com a agents antitumorals.

Aquests compostos s'han obtingut a partir d'una primera síntesi del compost *cis*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsó)(S-dmsó)<sub>3</sub>], [1], a partir del reactiu RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O i dimetilsulfòxid a reflux. Un cop s'ha obtingut aquest complex, es duu a terme una segona síntesi on el compost [1] s'irradia amb llum visible, amb una làmpada de xenó a temperatura ambient i sota una atmosfera de N<sub>2</sub>, per formar el compost *trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsó)(S-dmsó)<sub>3</sub>], [2].

Per altra banda, s'han dut a terme altres síntesis on es fa reaccionar el compost [1] amb tres lligands polipiridílics diferents. En una primera síntesi, la reacció de [1] amb el lligand bpy genera el compost [RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dmsó)<sub>2</sub>], [3], obtingut com a mescla d'isòmers *cis+trans*-Cl. De manera anàloga, la coordinació del lligand bpy-Me forma els dos isòmers *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dmsó)<sub>2</sub>], [4] i la reacció amb el lligand terpy genera *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsó)], [5].

Per tal d'estudiar i caracteritzar les propietats dels compostos sintetitzats s'han fet servir tècniques espectroscòpiques (RMN, UV-vis), espectromètriques (ESI-MS) i electroquímiques (voltametria cíclica). Els compostos [3]-[5] mostren, en UV-vis, bandes de transferència de càrrega metall-ligand, que són més energètiques en el cas dels compostos [3] i [4], amb dos lligands dmsó, a causa de l'efecte π-acceptor d'aquest lligand. Aquest efecte també es posa de manifest en els valors de potencial redox E<sub>1/2</sub> per als parells Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>, que són majors en aquests dos complexos.

Els compostos [2], [3], [4] i [5] s'han avaluat com a catalitzadors en reaccions d'acoblament d'alcohols, en catàlisi tèrmica a diferents temperatures i fotocatàlisi per exposició a llum blanca a temperatura ambient. S'ha utilitzat com a substrats un alcohol primari, com és el benzil alcohol, i un alcohol secundari (1-feniletanol).

El producte d'acoblament s'ha quantificat per cromatografia de gasos utilitzant bifenil com a patró intern, i s'han calculat el percentatge de conversió i la selectivitat dels diferents complexos per poder comparar l'activitat catalítica entre diferents isòmers tipus de lligands i condicions de catàlisi.

## RESUMEN

En este trabajo de final de grado se han sintetizado y caracterizado complejos de rutenio con diferentes tipos de ligandos polipiridílicos, dmsó y cloro, con el objetivo de evaluar su actividad catalítica en el acoplamiento de alcoholes y la posibilidad de actuar como agentes antitumorales.

Estos compuestos se han obtenido a partir de una primera síntesis del compuesto *cis*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsó)(S-dmsó)<sub>3</sub>], [1], a partir del reactivo RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O y dimetilsulfóxido a reflujo.

Una vez se ha obtenido este complejo, se lleva a cabo una segunda síntesis donde el compuesto [1] se irradia con luz visible, con una lámpara de xenón a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, para formar el compuesto *trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsó)(S-dmsó)<sub>3</sub>], [2].

Por otra parte, se han llevado a cabo otras síntesis donde se hace reaccionar el compuesto [1] con tres ligandos polipiridílicos diferentes. En una primera síntesis, la reacción de [1] con el ligando bpy genera el compuesto [RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dmsó)<sub>2</sub>], [3], obtenido como mezcla de isómeros *cis*+*trans*-Cl. De manera análoga, la coordinación del ligando bpy-Me forma los dos isómeros *cis*+*trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dmsó)<sub>2</sub>], [4] y la reacción con el ligando terpy genera *cis*+*trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsó)], [5].

Con el fin de estudiar y caracterizar las propiedades de los compuestos sintetizados se han usado técnicas espectroscópicas (RMN, UV-vis), espectrométricas (ESI-MS) y electroquímicas (voltametría cíclica). Los compuestos [3]-[5] muestran, en UV-vis, bandas de transferencia de carga metal-ligando, que son más energéticas en el caso de los compuestos [3] y [4], con dos ligandos dmsó, debido al efecto π-aceptor de este ligando. Este efecto también se pone de manifiesto en los valores de potencial redox E<sub>1/2</sub> para los pares RuIII/RuII, que son mayores en estos dos complejos.

Los compuestos [2], [3], [4] y [5] se han evaluado como catalizadores en reacciones de acoplamiento de alcoholes, en catálisis térmica a diferentes temperaturas y fotocátalisis por exposición a luz blanca a temperatura ambiente. Se ha utilizado como sustratos un alcohol primario, como es el benzil alcohol, y un alcohol secundario (1-feniletanol).

El producto de acoplamiento se ha cuantificado por cromatografía de gases utilizando bifenil como patrón interno, y se han calculado el porcentaje de conversión y la selectividad de los diferentes complejos para poder comparar la actividad catalítica entre diferentes isómeros tipos de ligandos y condiciones de catálisis.

## ABSTRACT

In this final degree project, ruthenium complexes with different types of polypyridyl ligands, dmsO and chlorine have been synthesized and characterized, with the aim of evaluating their catalytic activity in the coupling of alcohols and the possibility of acting as antitumor agents.

These compounds have been obtained from a first synthesis of the compound *cis-CI*-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], [1], from the reagent RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O and reflux dimethyl sulfoxide.

Once this complex has been obtained, a second synthesis is carried out where the compound [1] is irradiated with visible light, with a xenon lamp at room temperature and under an atmosphere of N<sub>2</sub>, to form the compound *trans-CI*-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], [2].

On the other hand, other syntheses have been carried out where the compound [1] is reacted with three different polypyridylic ligands. In a first synthesis, the reaction of [1] with the bpy ligand generates the compound [RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dmsO)<sub>2</sub>], [3], obtained as a mixture of *cis+trans-CI* isomers. Similarly, the coordination of the bpy-Me ligand forms the two isomers *cis+trans-CI*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dmsO)<sub>2</sub>], [4] and the reaction with the terpy ligand generates *cis+trans-CI*-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsO)], [5].

In order to study and characterize the properties of the synthesized compounds, spectroscopic (NMR, UV-vis), spectrometric (ESI-MS) and electrochemical (cyclic voltammetry) techniques have been used. Compounds [3]-[5] show, in UV-vis, metal-ligand charge transfer bands, which are more energetic in the case of compounds [3] and [4], with two dmsO ligands, due to the π-acceptor effect of this ligand. This effect is also evident in the E<sub>1/2</sub> redox potential values for Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>I</sup> pairs, which are higher in these two complexes.

Compounds [2], [3], [4] and [5] have been evaluated as catalysts in alcohol coupling reactions, in thermal catalysis at different temperatures and photocatalysis by exposure to white light at room temperature. A primary alcohol, such as benzyl alcohol, and a secondary alcohol (1-phenylethanol) have been used as substrates.

The coupling product has been quantified by gas chromatography using biphenyl as an internal standard, and the conversion percentage and selectivity of the different complexes have been calculated in order to compare the catalytic activity between different ligand type isomers and catalysis conditions.

## REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA

En el treball de fi de grau, presenten una gran responsabilitat els factors ètics principalment en el tractament de les dades, la seva correcta redacció i citació de referències bibliogràfiques. Especialment en aquest cas, en la síntesi i caracterització de compostos de ruteni on la seva utilitat aportarà grans avantatges en proves de catàlisi i en possibles teràpies anticancerígenes. Aleshores, s'ha tingut en compte el tractament rigorós de les dades evitant qualsevol tipus de plagi d'altres revistes o articles, i assegurant que les conclusions obtingudes dels resultats siguin coherents a les observacions i reaccions descrites a la part experimental.

## REFLEXIÓ SOBRE SOSTENIBILITAT

Un dels requisits en la síntesi de complexos és la reducció de residus i energia d'aquests. Els residus generats durant els processos de síntesi han estat abocats correctament al contenidor pertinent: dissolvents halogenats, no halogenats o metàl·lics. La síntesi dels complexos s'ha dut a terme sota reflux amb un sistema de recirculació d'aigua, iniciat per una bomba d'aigua evitant així doncs, el seu malbaratament i impacte. Les reaccions s'han fet quan ha estat possible amb el mínim volum de dissolvent. Per a la neteja del material s'ha utilitzat acetona, la qual una vegada bruta es dipositava en un pot de vidre per posteriorment destil·lar-la i ser utilitzada de nou. Les reaccions han estat fetes a temperatures moderades. Tot i això, s'haurien de buscar noves alternatives perquè les temperatures de treball eren bastant altes per algunes reaccions i en alguns casos, es va haver de treballar sota atmosfera de nitrogen. A més, s'ha realitzat un seguiment per TLC de forma contínua per tal de minimitzar el temps de reacció.

## REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE

La perspectiva de gènere en l'àmbit científic és fonamental per millorar la qualitat i representació dels estudis. El treball de les dones en ciència i la diversitat en els equips de recerca, permet aportar noves perspectives i creativitat per obtenir una visió més general del desenvolupament científic, en projectes de recerca i finançament. Actualment, les dones tenen menys probabilitats de ser ascendides a posicions de lideratge, fet que contribueix negativament a la bretxa salarial i com a conseqüència a la ciència.

En el grup de recerca que he participat, hi ha participació per igual entre homes i dones investigadors/es, on la meua principal investigadora i cap del treball de fi de Grau ha estat una dona, doctora en química inorgànica.

## ABREVIATURES

<b>BPY</b>	2,2'-Bipyridyl
<b>BPY-ME</b>	4,4'-dimetil-2,2'-dipiridyl
<b>TERPY</b>	2,2':6'2"-terpyridine
<b>Eq.</b>	Equació
<b><math>E_{1/2}</math></b>	Potencial d'ona mitjana
<b>Epa</b>	Potencial del pic anòdic
<b>Epc</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 tetrabutylamoni
<b>TBAH</b>	Hexafluorofosfat de tetrabutylamoni
<b>dmsO</b>	Dimetilsulfòxid
<b>J</b>	Constant d'acoblament
<b>s</b>	Singlet
<b>d</b>	Doblet
<b>dd</b>	Doble doblet
<b>dt</b>	Doble triplet
<b>td</b>	Triple doblet



## 1. INTRODUCCIÓ

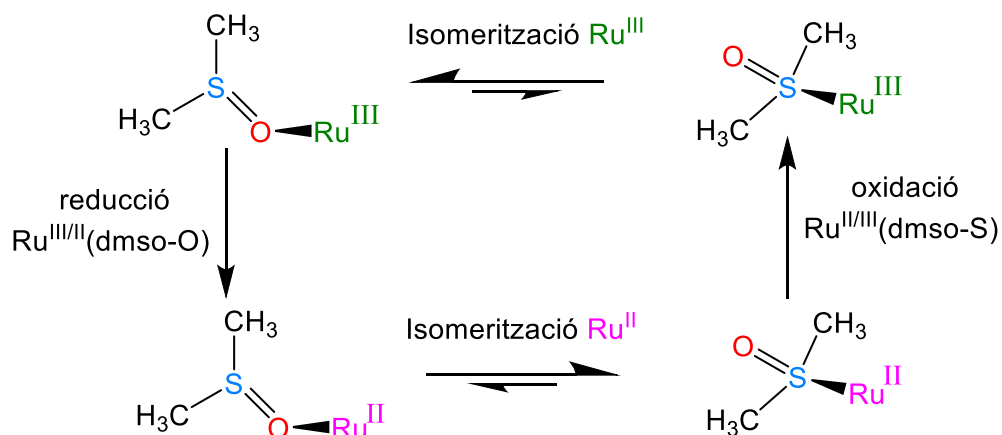
### 1.1 GENERALITATS DEL RUTENI

El ruteni és un element de nombre atòmic 44 i es troba a la segona sèrie de transició de la taula periòdica. Aquest metall presenta una configuració electrònica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ , forma part del bloc d dels metalls. El ruteni presenta una alta diversitat d'estats d'oxidació: des de -2 com en el  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ , fins a +8 com en el  $[\text{RuO}_4]$ . Els complexos de ruteni tenen generalment estabilitat cinètica (1), la seva síntesi és relativament senzilla i, juntament amb la seva elevada capacitat de transferència d'electrons, fa que tinguin aplicacions en diferents àmbits. Les seves propietats i usos estan directament relacionats amb la naturalesa dels lligands coordinats al ió metàl·lic central. (2)

### 1.2 COMPLEXOS DE RUTENI AMB LLIGANDS DMSO

La particularitat que presenten els compostos de ruteni amb lligands dmsò és la isomerització del lligand dimetil sulfòxid (dmsò), que coordina de manera ambidentada al metall central en funció de les seves diferents configuracions electròniques.

El procés d'isomerització, que es mostra de manera esquemàtica a la Figura 1, succeeix a causa de l'oxidació de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  a  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , i s'explica segons la teoria d'àcid-base de Pearson: l'estat d'oxidació  $\text{Ru}^{\text{II}}$  ( $d^6$  baix spin) és un àcid de Lewis relativament tou, i presenta una coordinació preferentment a través del sofre, pel seu caràcter de base de Lewis tova. En canvi, el  $\text{Ru}^{\text{III}}$  ( $d^5$  baix spin) és un àcid més dur, i presenta més afinitat per l'àtom d'oxigen, que és una base també més dura. (3)



La formació d'un enllaç Ru-S es veu afavorida quan té lloc una  $\pi$ -retrodonació del metall cap als orbitals  $\pi^*$  buits del dmsò, degut a les propietats acceptores del lligand. Aquest és el cas del  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , estabilitza l'enllaç Ru-S cedint densitat electrònica als orbitals buits del lligand dmsò. En el cas del  $\text{Ru}^{\text{III}}$  es disminueix la capacitat de  $\pi$ -retrodonació dels

orbitals metàl·lics als orbitals dmsó i l'enllaç Ru-S es debilita, produint-se la isomerització d'aquest, on el metall quedarà enllaçat a l'oxigen.

### 1.3 COMPLEXOS DE RUTENI AMB LLIGANDS POLIPIRIDÍLICS

Els complexos de ruteni amb lligands heterocíclics N-donadors presenten aplicacions en diferents àmbits com a fotosensibilitzadors per a la conversió fotoactiva de l'energia solar i agents fotoactius d'escissió de l'ADN amb fins terapèutics.(4)

Els complexos de ruteni presenten una química molt extensa amb lligands N-donadors com és el cas dels lligands polipiridílics de la Figura 2. Presenten una elevada capacitat de coordinació degut a l'efecte quelat, i mostren a més una alta estabilitat i inèrcia química que fan que els complexos d'aquests lligands mostrin una bona resistència a la degradació.

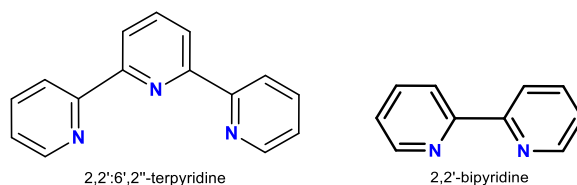


Figura 2: Exemples de lligands polipiridílics habituals en complexos de ruteni

En el cas que el ruteni tingui també lligands aqua directament units al centre metàl·lic, es pot aconseguir una transferència d'electrons acoblats a protons (PCET), fent que els estats d'oxidació elevats siguin més accessibles.(5) El PCET participa en reaccions electroquímiques en les que la reducció està relacionada amb la protonació, i les successives oxidacions de Ru<sup>II</sup> a Ru<sup>IV</sup> van seguides de la pèrdua seqüencial de protons a la

Figura 3.

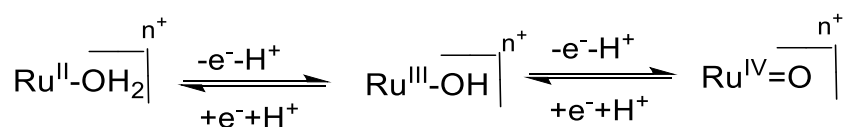


Figura 3: Esquema del procés PCET d'oxidació d'aqua complexos de ruteni

### 1.4 COMPLEXOS DE RUTENI COM A AGENTS ANTITUMORALS

Els compostos organometàl·lics són molt importants en tractaments terapèutics per les característiques químiques que presenten els metalls de transició i les propietats químiques que els hi atribueixen els lligands.

Actualment els compostos de platí, concretament el cisplatí (*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) és el més utilitzat en medicina com a fàrmac antitumoral. Els fàrmacs antitumorals poden inhibir el creixement cel·lular per dos mecanismes: intercalació amb l'ADN o bé per interferència



Els compostos es sintetitzen sovint en condicions de temperatura elevades, i l'ús de catalitzadors permet que les condicions de reacció siguin més suaus i fàcils de treballar. En el cas de les oxidacions de substrats orgànics, existeixen catalitzadors capaços d'aconseguir el producte oxidat juntament amb l'obtenció d'hidrogen com a subproducte, procés conegut com a acceptorless dehydrogenation (AD) (9), que és molt interessant ja que no es genera cap residu. Existeixen també reaccions catalítiques d'acoblament entre dos substrats, generalment alcohols amb amines, sulfurs o altres alcohols, que són igualment eficients des d'un punt de vista d'economia atòmica. És el cas de les reaccions de tipus acceptorless dehydrogenative coupling (ADC), on té lloc l'alliberament d'hidrogen i aigua, (10),(11), o també dels acoblaments de tipus borrowing hydrogen (BH), on els equivalents d'hidrogen generats es consumeixen in situ a la reacció per donar lloc al producte i aigua.(12),(13)

A la Figura 5 s'observa un exemple de reacció de tipus BH d'acoblament entre dos alcohols:

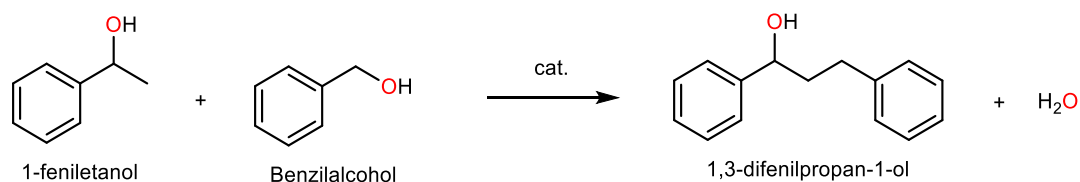


Figura 5: Esquema general d'acoblament BH d'un alcohol primari i un alcohol secundari.

A més, també s'han descrit sistemes fotocatalítics per a aquests tipus de reaccions, que necessiten un compost fotosensibilitzador a més del catalitzador.(11) Per a l'activació d'aquests sistemes s'utilitza llum blanca i són capaços d'activar-se a temperatura ambient, catalitzant reaccions que, en cas contrari, requeririen altes temperatures per a la catàlisi. La temperatura requerida és més baixa (fins i tot poden funcionar a temperatura ambient) perquè el fotosensibilitzador absorbeix l'energia de la llum blanca i la transmet al catalitzador.(14)

## 2. OBJECTIVES

The main objective was to synthesize and characterize ruthenium compounds with polypyridine and dmsol ligands to evaluate them as catalysts and also as antitumoral agents, though the latter application has not been finally explored.

The specific objectives are:

- Synthesis of ruthenium complexes containing the bpy, bpy-Me or terpy ligands in combination with chlorido and dimethyl sulfoxide, with structures as the ones shown in the figure below:

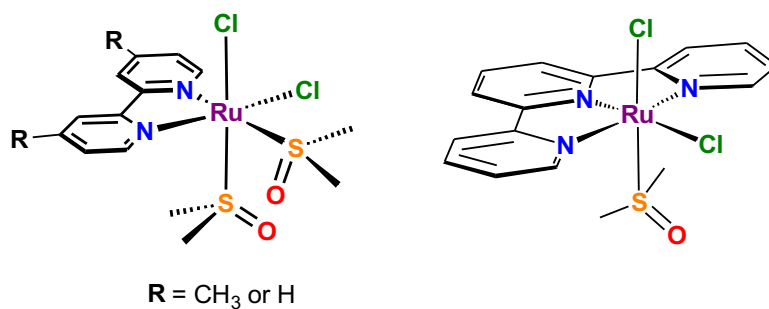


Figura 6: Ruthenium complexes structures

- Spectroscopical and electrochemical characterization of the different complexes
- Evaluation of the complexes as catalysts in alcohol coupling reactions, under thermal or photoactivated conditions

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 INSTRUMENTACIÓ

##### 3.1.1 Espectroscòpia <sup>1</sup>H-RMN

L'espectroscòpia <sup>1</sup>H-RMN s'ha realitzat en un espectròmetre Bruker DPX de 400MHz. Les mostres s'han analitzat amb els dissolvents deuterats adients per a cada complex: dmso-d<sub>6</sub>, acetona-d<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>

##### 3.1.2 Cromatògraf de gasos

Les anàlisis s'han dut a terme en un cromatògraf GC-2010 de Shimadzu, equipat amb una columna TG-5SILMS-TGA de 30m x 0.25mm i un detector FID.

##### 3.1.3 ESI-MS

Els experiments ESI-MS s'han dut a terme a través d'un cromatògraf Navigator LC/MS de Thermo Quest Finnigan.

##### 3.1.4 UV-Visible

Per les anàlisis d'espectroscòpia UV-vis s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Cary 50 Scan amb una cel·la de quars d'1cm d'amplada.

##### 3.1.5 Voltametria cíclica

Les mesures de voltametria cíclica s'han realitzat amb un potenciostat IJ-Cambria IH-660 utilitzant una cel·la electrolítica d'un compartiment i tres elèctrodes:

- Elèctrode de treball: disc de grafit de 3mm de diàmetre
- Elèctrode de referència: elèctrode saturat de calomelans (SCE)
- Elèctrode auxiliar: fil de platí

Per registrar les voltametries s'ha utilitzat una solució de diclorometà i TBAH 0.1M com a electròlit suport.

A partir de la voltametria cíclica, es calcula el valor de potencial  $E_{1/2}$  com a mitjana dels valors de potencial dels pics catòdics i anòdics, amb l'equació següent:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \text{ (eq.1)}$$

## 3.2 SÍNTESI DE COMPOSTOS

### 3.2.1 Síntesi de *cis*-Cl [RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], [1]

La síntesi del compost [1] següent és una adaptació de la literatura (15).

2 mL de dmsO i 0.15 grams (0.57 mmols) de RuCl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O s'addicionen en un baló de fons rodó i la mescla es porta a reflux durant 30 minuts a una temperatura de 160 °C sota agitació magnètica. Un cop finalitzat el reflux, s'observa que la solució és de color taronja. Es deixa refredar el baló a temperatura ambient i es refreda al congelador. Precipita un sòlid groc que es filtra al buit i es renta amb *tert*-butil metil èter obtenint el sòlid final corresponent al compost [1]. **Rendiment:** 0.1773 grams (64.0%).

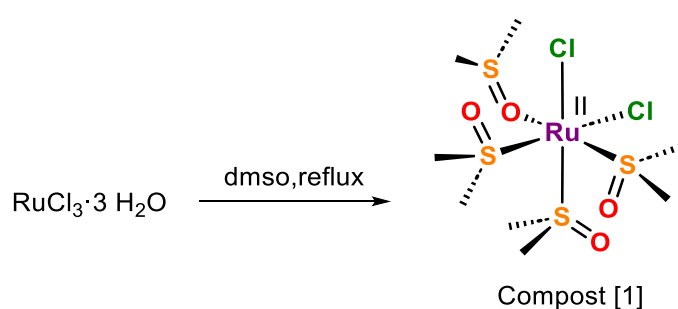


Figura 7: Esquema sintètic del compost *cis*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], [1]

### 3.2.2 Síntesi de *trans*-Cl [RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>4</sub>], [2]

La síntesi del compost [2] següent és una adaptació de la literatura (15)

2 mL de dmsO i 0.13 grams (0.27 mmols) de compost [1] s'addicionen en un vial. La solució s'irradia amb una làmpada de xenó, que presenta un filtre per irradiar a una longitud d'ona inferior a 800 nm i superior a 400 nm, sota N<sub>2</sub> a temperatura ambient. Després de 4 hores precipita un sòlid groc que es filtra al buit i es renta amb acetona. **Rendiment:**0.0567 grams (44.3%).

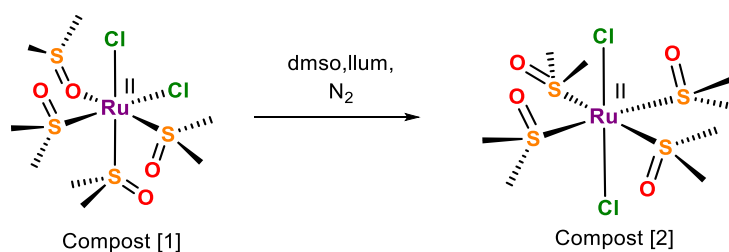


Figura 8: Esquema sintètic del compost *trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>4</sub>], [2]

### 3.2.3 Síntesi de *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [3]

La síntesi del compost [3] següent és una adaptació de la literatura (16)

S'addicionen 10 mL d'etanol sec i 1 mL de dms<sub>2</sub> en un baló de fons rodó de 2 boques i són desoxigenats sota nitrogen. Tot seguit, s'afegeixen 0.033 grams (0.21 mmols) de lligand 2,2'-Bipyridyl (bpy) i 0.1 grams (0.21 mmols) de compost [1], es deixen a reflux a 70°C aïllat de la llum durant 6 hores amb agitació magnètica.

Un cop finalitzat el reflux, es deixa refredar el cru de la reacció i es redueix el volum de dissolvent en el rotavapor. A continuació, s'afegeixen 20 mL de *tert*-butil metil èter i es porta la mescla al congelador. Precipita un sòlid taronja que es filtra al buit i es renta amb *tert*-butil metil èter. El sòlid obtingut correspon a una mescla dels isòmers *cis*-Cl i *trans*-Cl del compost [3] en una proporció 1:0.28, calculada per RMN. **Rendiment:** 0.0662 grams (67.0%).

Per a l'isòmer *cis*-Cl: **<sup>1</sup>H-RMN** (dms<sub>2</sub>-d<sub>6</sub>, δ, ppm, multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.65,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5.92Hz, H<sub>1</sub>; 9.55,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub>=5.64Hz, H<sub>5</sub>; 8.65,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.08 Hz, H<sub>4</sub>; 8.60,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub>=8.08Hz, H<sub>8</sub>; 8.21,td(1H), <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub>=<sup>3</sup>J<sub>3-4</sub>=7.84Hz, <sup>4</sup>J<sub>3-1</sub>=1.64Hz, H<sub>3</sub>; 8.10,td(1H), <sup>3</sup>J<sub>7-6</sub>=<sup>3</sup>J<sub>7-8</sub>=7.76Hz, <sup>4</sup>J<sub>7-5</sub>=1.52Hz, H<sub>7</sub>; 7.76,td(1H), <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub>=<sup>3</sup>J<sub>2-1</sub>=5.64Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-4</sub>=1.28Hz, H<sub>2</sub>; 7.65,td(1H), <sup>3</sup>J<sub>6-7</sub>=<sup>3</sup>J<sub>6-5</sub>=5.72Hz, <sup>4</sup>J<sub>6-8</sub>=1.52Hz, H<sub>6</sub>; 3.48,s(3H),CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>; 3.14,s(3H),CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>; 2.27,s(3H),CH<sub>3</sub> dms<sub>2</sub>; 2.08,s(3H), CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 288 (19832), 418 (2318). **E<sub>1/2</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)=1.20V Versus SCE.

Per a l'isòmer *trans*-Cl: **<sup>1</sup>H-RMN** (dms<sub>2</sub>-d<sub>6</sub>, δ, ppm, multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.38,d(2H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5,6Hz, H<sub>1</sub>/H<sub>5</sub>; 8.51,d(2H), <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8Hz, H<sub>4</sub>/H<sub>8</sub>; 8.07,td(2H), <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub>=<sup>3</sup>J<sub>3-4</sub>=6.76 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3-1</sub>=5.24Hz, H<sub>3</sub>/H<sub>7</sub>; 7.65,td(2H), <sup>3</sup>J<sub>2-1</sub>=<sup>3</sup>J<sub>2-3</sub>=5,8Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-4</sub>=1.4Hz, H<sub>2</sub>/H<sub>6</sub>.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 288 (19832), 418 (2318). **E<sub>1/2</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)=0.80V Versus SCE. **ESI-MS:** 449(+) [M-Cl]<sup>+</sup>, 371(+) [M- Cl-dms<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

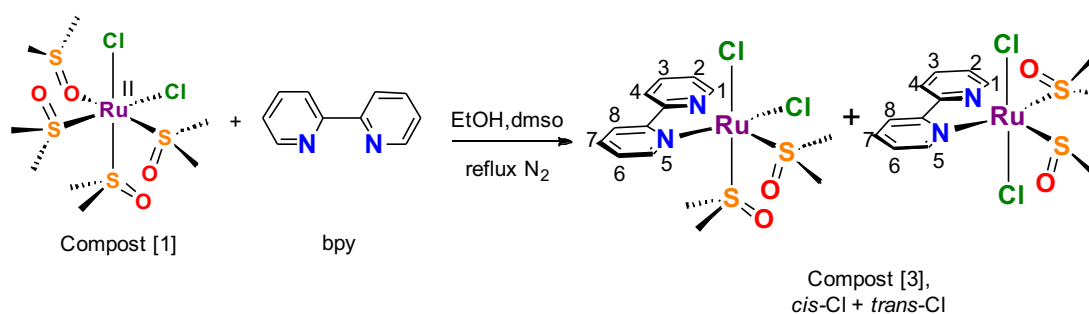


Figura 9: Esquema sintètic del compost *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)(S-dms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [3]



### 3.2.4 Síntesi de *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [4]

La síntesi del compost [4] següent és una adaptació de la literatura (17).

0.038 grams (0.21mmols) de lligand 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridyl (bpy-Me), 0.1 grams (0.21mmols) de compost [1] i 10 mL d'etanol sec amb 1 mL de dms<sub>2</sub> desoxigenats prèviament sota nitrogen es deixen a reflux a 70°C durant 6 hores aïllat de la llum i sota agitació magnètica.

Un cop finalitzat el reflux, es deixa refredar el cru de la reacció i es redueix el volum de dissolvent en el rotavapor. Seguidament, s'addicionen 20 mL de *tert*-butil metil èter fins a apreciar una terbolesa i es porta al congelador. Precipita un sòlid taronja que es filtra al buit i es renta amb *tert*-butil metil èter i s'obté una mescla d'isòmers *cis*-Cl,*trans*-Cl en una proporció de 1:0.24, calculada per RMN. **Rendiment:** 0.0603 grams (57.0%).

Per a l'isòmer *cis*-Cl: **<sup>1</sup>H-RMN** (dms<sub>2</sub>-d<sub>6</sub>, δ (ppm), multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.45,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5.92Hz, H<sub>1</sub>; 9.35,d(1H), <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub>=5.76Hz, H<sub>6</sub>; 8.52,s(1H), H<sub>3</sub>; 8.47,s(1H), H<sub>4</sub>; 7.60,dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>2-1</sub>=5.68Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-3</sub>=1.68Hz, H<sub>2</sub>; 7.44,dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub>=5.68Hz, <sup>4</sup>J<sub>5-4</sub>=1.8Hz, H<sub>5</sub>; 3.38,s(3H), CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>; 2.95,s(3H), CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>; 2.56,s(3H), CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>; 2.54,s(6H), CH<sub>3</sub> bpy-me; 2.25,s(3H), CH<sub>3</sub>dms<sub>2</sub>. **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 288 (19756), 416 (2318). **E<sub>1/2</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)=1.10V Versus SCE.

Per a l'isòmer *trans*-Cl: **<sup>1</sup>H-RMN** (dms<sub>2</sub>-d<sub>6</sub>, δ, ppm, multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.16,d(2H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5.92Hz, H<sub>1</sub>/H<sub>6</sub>; 8.38,s(2H), H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>; 7.49,dd(2H), <sup>3</sup>J<sub>2-1</sub>=5.72Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-3</sub>=1.68Hz, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>. **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 288 (19756), 416 (2318). **E<sub>1/2</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)=0.85V Versus SCE. **ESI-MS:** 477(+) [M-Cl]<sup>+</sup>, 399(+) [M-Cl-dms<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

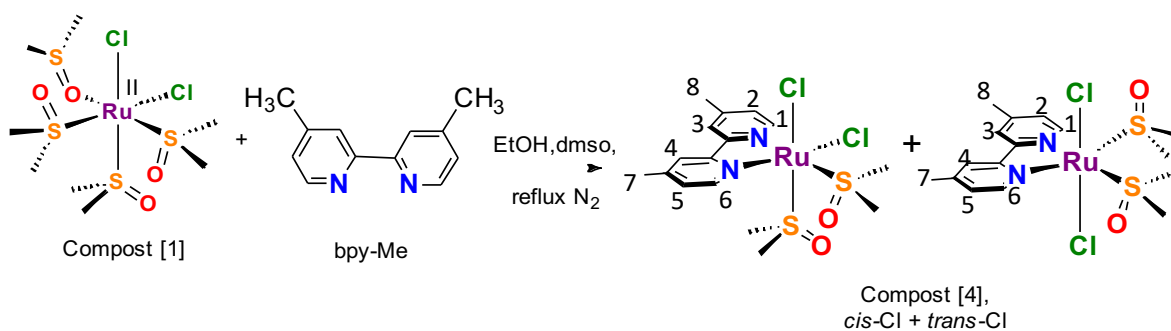


Figura 10: Esquema de síntesi del compost *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(bpy-Me)(S-dms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [4]

### 3.2.5 Síntesi de *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsO)], [5]

La síntesi del compost [5] següent és una adaptació de la literatura (18).

S'addicionen 5 mL de cloroform en un baló de fons rodó de 2 boques sota nitrogen. Tot seguit, s'afegeixen 0.052 grams (0.22mmols) de lligand 2,2':6'2"-terpyridine (terpy) i 0,1 grams (0.21mmols) de compost [1], i es deixen a reflux aïllats de la llum durant 7 hores amb agitació magnètica. La solució marró fosc es deixa refredar a temperatura ambient. Precipita un sòlid fosc que es filtra al buit i es renta amb *tert*-butil metil èter. El producte correspon a una mescla d'isòmers *trans+cis*-Cl del compost [5] en una proporció *cis*-Cl:*trans*-Cl 1:1. **Rendiment:** 0.0375 grams (34.9%).

Per l'isòmer *cis* <sup>1</sup>H-RMN (dmsO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.03, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5.36 Hz, H<sub>1</sub>/H<sub>11</sub>; 8.58, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=6.75 Hz, H<sub>4</sub>/H<sub>8</sub>; 8.53, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub>=8.05 Hz, H<sub>5</sub>/H<sub>7</sub>; 8.14, dt (2H), <sup>3</sup>J<sub>3-2/4</sub>=7.93 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3-1</sub>=1.61 Hz, H<sub>3</sub>/H<sub>9</sub>; 8.04, t (1H), <sup>3</sup>J<sub>6-5/7</sub>=8.07 Hz, H<sub>6</sub>; 7.79, dt (2H), <sup>3</sup>J<sub>2-3/1</sub>=6.22 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-4</sub>=1.08 Hz, H<sub>2</sub>/H<sub>10</sub>. **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 234 (8094), 272 (5560), 309 (8528). **E**<sub>1/2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)=0.90V Versus SCE.

Per l'isòmer *trans* <sup>1</sup>H-RMN (dmsO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, multiplicitat, J(Hz), assignació): 9.36, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub>=5.64 Hz, H<sub>1</sub>/H<sub>11</sub>; 8.70, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.07 Hz, H<sub>4</sub>/H<sub>8</sub>; 8.67, d (2H), <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub>=8.11 Hz, H<sub>5</sub>/H<sub>7</sub>; 8.19, t (1H), <sup>3</sup>J<sub>6-5/7</sub>=8.04 Hz, H<sub>6</sub>; 8.00, dt (2H), <sup>3</sup>J<sub>3-2/4</sub>=7.88 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3-1</sub>=1.40 Hz, H<sub>3</sub>/H<sub>9</sub>; 7.54, dt (2H), <sup>3</sup>J<sub>2-3/1</sub>=7.12 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2-4</sub>=1.12 Hz, H<sub>2</sub>/H<sub>10</sub>. **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5·10<sup>-5</sup>M) λ, nm (ε, M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 234 (8094), 272 (5560), 309 (8528). **E**<sub>1/2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.1M TBAP)= 0.65V Versus SCE.

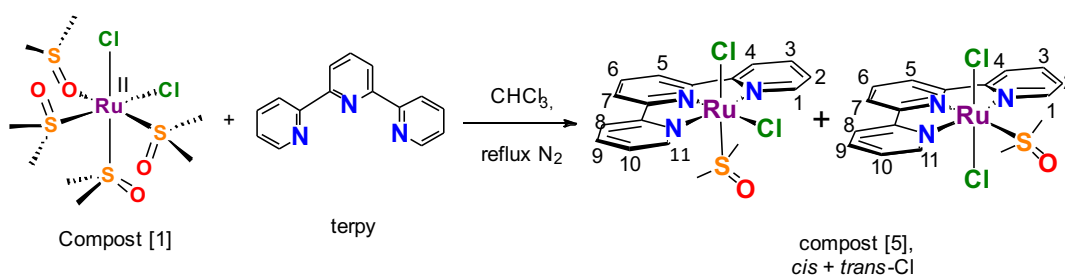


Figura 11: Esquema de síntesi de la mescla d'isòmers del compost *cis+trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(terpy)(dmsO)], [5]

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

### 3.2.6.1 Fotocatàlisi

En un vial hermètic s'hi addicionen 1.25 mL de 1,4-dioxà, una certa quantitat en grams de catalitzador (complexos [3], [4] o [5]) corresponent a 0.00625 mmols, 130 µL (1.25 mmols) d'alcohol benzílic, 150 µL (1.25 mmols) de 1-feniletanol i 0.14 grams (2.5 mmols) de KOH. La relació molar entre catalitzador:substrats:base és de 1:200:400.

Els vials es posen sota atmosfera de nitrogen i a continuació són exposats a una radiació contínua de llum visible amb una làmpada de xenó sota agitació durant 24 hores.

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

Per el cas del compost [2], la relació molar utilitzada entre catalitzador:substrat: base és de 1:50:100 (s'addicionen 32.5 µL d'alcohol benzílic, 37.5 µL de 1-feniletanol i 0.035 grams de KOH, amb la mateixa quantitat de catalitzador i de dissolvent).

### 3.2.6.2 Catàlisi tèrmica

Per a dur a terme els assajos catalítics sota activació tèrmica s'utilitzen els mateixos reactius i quantitats descrites anteriorment per al assajos fotocatalítics, però en aquest cas les mostres es mantenen sota atmosfera d'aire, tapades de la llum i en un bany d'oli sota agitació magnètica constant a una temperatura de 80°C per els complexos [3],[4] i [5]. El complex [2] es sotmet a una temperatura de 60°C.

### 3.2.6.3 Anàlisi dels resultats

L'evolució de la reacció s'analitza en tots els casos prenent una alíquota de 10 µL del cru de reacció, afegint 10µL d'una solució 1M de bifenil com a patró intern i portant a terme una anàlisi per cromatografia gasosa amb un programa isoterm de 20 minuts a 160°C. La quantitat de 1,3-difenilpropanol es determina a partir de la relació d'àrees producte/patró amb una recta de calibratge. En aquestes condicions d'anàlisi, el patró apareix a 3.3 minuts i el producte 1,3-difenilpropanol a 15.9 minuts. Es pot identificar també el subproducte 1,3-difenilpropanona a 16.2 minuts.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 4.1 SÍNTESI I DETERMINACIÓ ESTRUCTURAL

#### 4.1.1 Espectroscòpia $^1\text{H}$ -RMN

Per a preparar els diferents complexos es realitza la ruta sintètica que es mostra en la Figura 12. La síntesi parteix del  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en dmsó i es sotmet a reflux per a sintetitzar el compost *cis*-Cl  $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsó})(\text{S-dmsó})_3]$ , [1]. L'objectiu de la síntesi és la reducció de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  a  $\text{Ru}^{\text{II}}$  coordinant quatre lligands dmsó i formant el complex octaèdric [1]. Un cop sintetitzat aquest compost, serà el de partida per a la síntesi dels següents complexos.

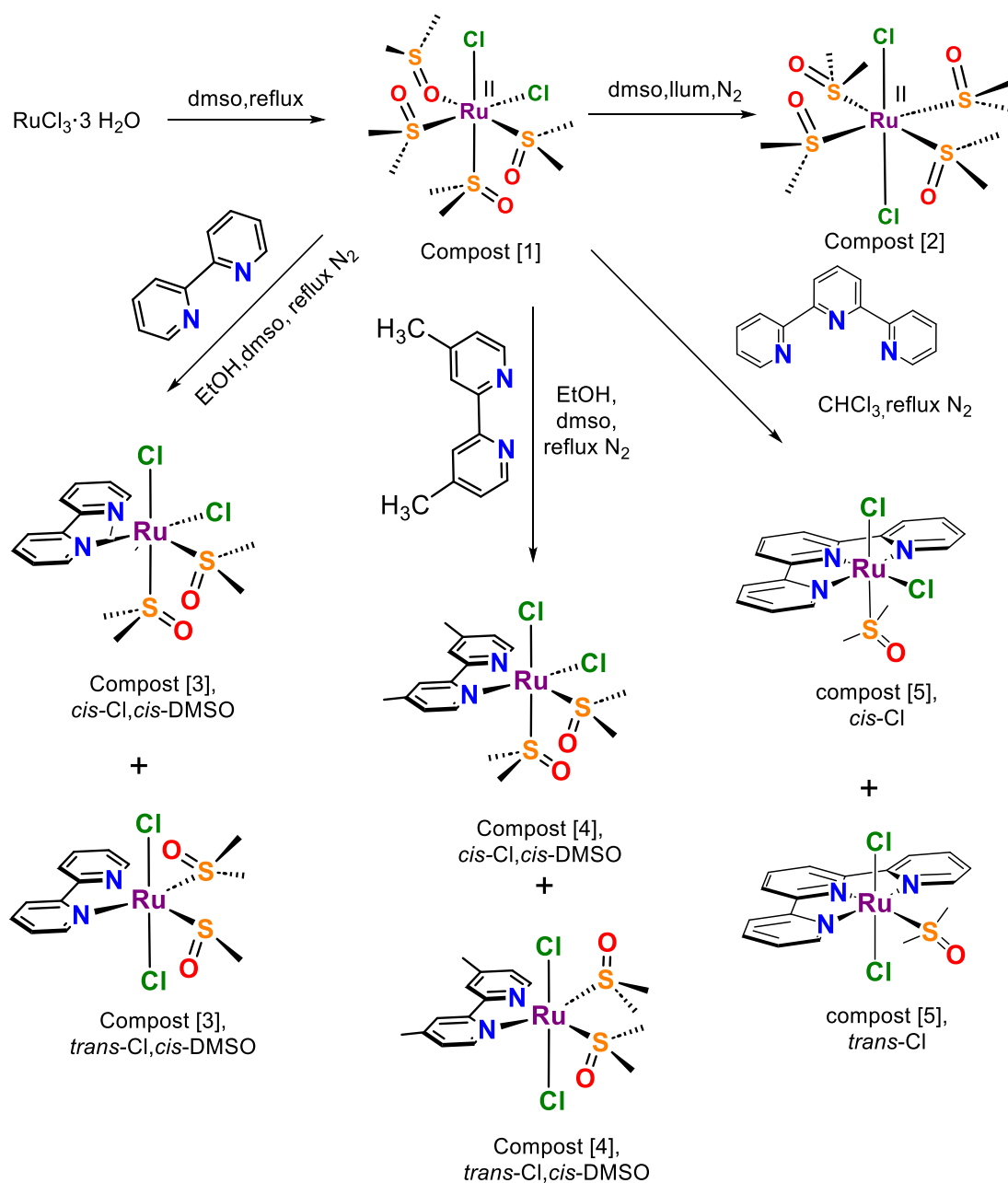


Figura 12: Ruta sintètica per la síntesi dels complexos [1]-[5]

El compost [2] és sintetitzat a partir del compost [1] sota reflux en atmosfera inert, dissolt en dmsó i irradiat amb llum per tal que es produeixi la isomerització al compost *trans*-Cl-[2]. Aquesta transformació s'ha confirmat a partir d'espectres UV-vis enregistrats per al sòlid inicial i final, que coincideixen amb els descrits a la bibliografia per als dos isòmers del compost (15).

El compost [1] es posa a reflux sota atmosfera inert juntament amb el lligand 2,2'-bipiridina (*bpy*) en EtOH i dmsó, per a obtenir el complex [3]. Els lligands cloro del compost es poden trobar en disposició *cis* o *trans* i, segons els espectres <sup>1</sup>H-RMN i les voltametries cícliques que es descriuen més endavant, el compost s'obté com una mescla aproximadament 1:0.28 dels dos isòmers. Els compostos [4] i [5] es sintetitzen de manera anàloga, utilitzant respectivament els lligands 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridyl (*bpy-Me*) i 2,2':6'2"-terpyridine (*terpy*), en aquest darrer cas en CHCl<sub>3</sub> com a dissolvent.

Per els diferents compostos, l'isòmer cinètic és el que presenta els lligands cloro en disposició *trans*, mentre que l'isòmer termodinàmicament més estable és el *cis*-Cl. El temps de reflux és el que determinarà la isomeria dels compostos [3]-[5]: com major sigui el temps de reacció, més proporció d'isòmer *cis*-Cl (termodinàmic) s'obindrà en el producte final.

Els compostos [3]-[5] s'han caracteritzat per <sup>1</sup>H-RMN. Es mostra a continuació, en la Figura 13, l'espectre enregistrat pel compost [3] en dmsó-d<sub>6</sub> i la numeració dels protons de la seva estructura:

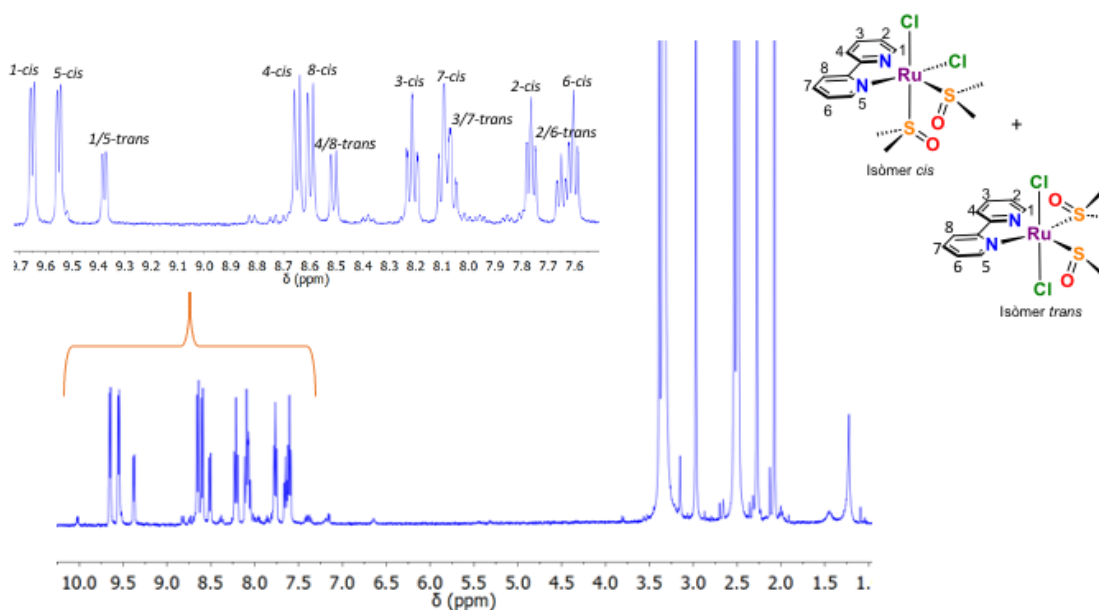


Figura 13: Espectre <sup>1</sup>H-RMN de la mescla d'isòmers *cis* i *trans* del compost [3], junt amb l'assignació i l'esquema de numeració.

L'assignació i descripció detallada dels senyals es troba a la metodologia. Com s'ha mencionat anteriorment, a la síntesi del compost [3] el sòlid aïllat correspon a una mescla d'isòmers *cis:trans* en proporció 1:0.28.

Per una banda, a l'isòmer *cis*-Cl, els dos lligands cloro es troben a 90° i un d'ells és coplanar amb el lligand bidentat. L'isòmer *cis* no presenta elements de simetria i els vuit protons del lligand *bpy* són magnèticament diferents, així com els quatre grups metil dels dos lligands *dmso*. Per altra banda, a l'isòmer *trans*-Cl els dos lligands cloro es troben en *trans* entre sí i el lligand *dmso* es troba al mateix pla que el lligand *bpy*, aleshores hi ha un pla de simetria que fa que els protons dels dos anells piridil del lligand *bpy* siguin magnèticament equivalents, i passa igual amb els quatre grups metil dels *dmso*.

En l'espectre de la Figura 13 s'observen principalment tres senyals dobles molt desapantallades a un desplaçament químic de 9.65, 9.55 i 9.38 ppm, corresponen als protons H<sub>1</sub>-*cis*, H<sub>5</sub>-*cis* i H<sub>1/5</sub>-*trans* respectivament. En el cas de l'isòmer *cis*, el protó H<sub>1</sub> es troba a valors de desplaçament particularment alts per la seva proximitat al lligand cloro, que és molt electronegatiu i produeix un efecte desapantallant. L'àtom d'oxigen del lligand *dmso* produeix un efecte similar en el cas dels protons H<sub>1/5</sub> de l'isòmer *trans*, i també en el protó H<sub>5</sub> de l'isòmer *cis*.

La resta de senyals aromàtics són diferents per als dos isòmers, però no es veuen tan influïdes per la proximitat dels lligands *dmso* i cloro. Per altra banda, en la zona alifàtica s'han pogut identificar quatre senyals singlet corresponents als grups metil del *dmso* per a l'isòmer *cis*, a desplaçaments de 3.39, 2.97, 2.27 i 2.08 ppm.

En la síntesi del compost [4], el sòlid aïllat correspon a una mescla d'isòmers com és el cas del compost [3]. En aquest cas, en una proporció d'isòmers 1:0.24 de l'isòmer *cis*-Cl-[4]: *trans*-Cl-[4]. L'espectre és molt similar al del compost [3] i l'assignació i descripció detallada dels senyals es troba a la metodologia.

Finalment, el compost [5] s'obté també com a mescla 1:1 d'isòmers *cis*-Cl i *trans*-Cl, però en aquest cas tots dos isòmers presenten un pla de simetria que bisecta el lligand *terpy*, fent magnèticament equivalents els protons de les dues meitats d'aquest lligand. En aquest cas, s'ha intentat la isomerització *trans*→*cis* escalfant a 100°C una solució de la mescla d'isòmers per passar de *trans* a *cis*, però no ha estat completa, malgrat que es podia veure una evolució cap a una major proporció d'isòmer *cis* en la mescla..

#### 4.1.2 ESI-MS

S'ha realitzat l'espectre ESI-MS dels compostos [3] i [4], dissolts en una mescla aigua/acetona. Per als dos compostos es pot observar el ió format per la pèrdua d'un dels dos lligands clorur, i també per la pèrdua d'un clorur i un dels dos dmsos.

L'espectre obtingut experimentalment per al compost [3] es pot veure a la Figura 14, junt amb la simulació teòrica de la distribució isotòpica dels dos pics mencionats anteriorment:

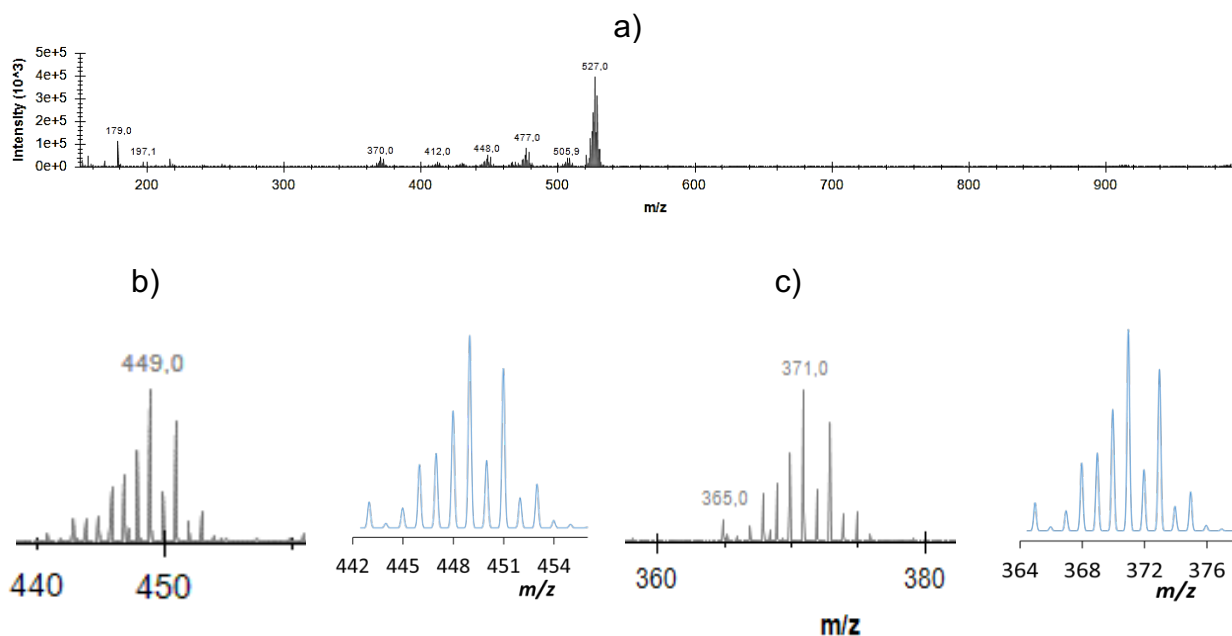


Figura 14: a) Espectre ESI-MS del compost [3]. b) Ampliació del pic monocarregat observat a  $m/z = 449$  (esquerra) i simulació teòrica (dreta) per a l'ió monocarregat  $[M-Cl]^+$ . c) Ampliació del pic monocarregat observat a  $m/z = 371$  (esquerra) i simulació teòrica (dreta) per a l'ió monocarregat  $[M-Cl-dmsos]^+$ .

A l'espectre global es pot apreciar un pic monocarregat d'intensitat elevada a  $m/z = 527(+)$ , que correspon a una espècie a on un lligand clorur del compost ha estat substituït per un tercer lligand dmsos. Aquesta espècie es genera en el propi instrument durant la ionització, ja que no s'ha detectat en la caracterització del complex realitzada a través d'altres tècniques.

## 4.2 ESPECTROSCÒPIA UV-VISIBLE

S'han realitzat espectres UV-Vis dels compostos [3], [4] i [5] en diclorometà i amb una concentració de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ . Se'n pot veure el resultat a la Figura 15:

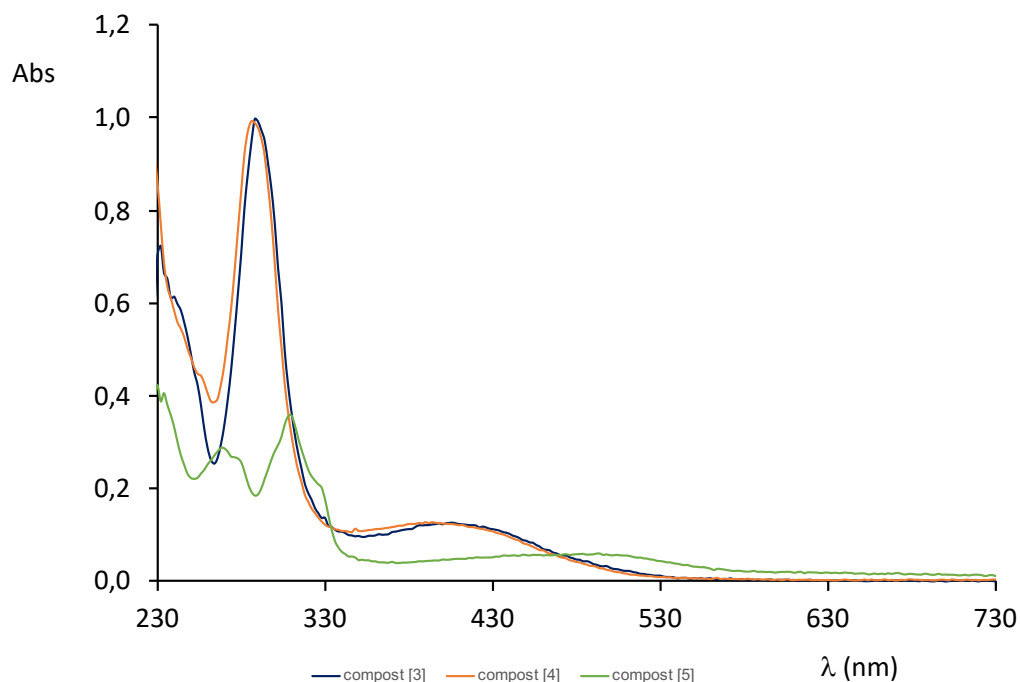


Figura 15: Espectre UV-vis dels compostos [3],[4] i [5]

Tal i com es pot observar en la Figura 15, els tres espectres mostren dos tipus de transicions a dos rangs de longitud d'ona diferents. Entre 230 i 330nm, les bandes observades corresponen a transicions intramoleculares  $\pi \rightarrow \pi^*$  dels lligands, mentre que entre 350 i 530nm corresponen a transferències de càrrega metall-lligand (TCML) entre orbitals  $d$  del ruteni i orbitals antienllaçants buits ( $\pi^*$ ) dels lligands.

Els compostos [3] i [4], que contenen respectivament els lligands bpy i bpy-Me, presenten un espectre molt similar i no s'identifiquen diferències significatives en l'energia de la banda de transferència de càrrega, que apareix respectivament a 418 i 416 nm. En canvi, el compost [5] presenta una longitud d'ona superior als altres dos compostos, amb un màxim a  $\lambda_{\text{màx}} = 309 \text{ nm}$ . Això s'explica perquè el lligand dmso té major caràcter  $\pi$  acceptor que els anells aromàtics dels lligands bpy o terpy. En el cas dels compostos [3] i [4], hi ha dos grups dmso (amb fort caràcter  $\pi$  acceptor) coordinats al ruteni, mentre que el compost [5] en té només un, i té tres anells piridil (en lloc de només dos, com és el cas dels complexos [3] i [4], veure Figura 12). Aquests lligands dmso estabilitzen més els orbitals  $t_{2g}$  del metall en el cas dels compostos [3] i [4], de forma que la transferència cap als orbitals antienllaçants  $\pi^*$  serà més energètica i la banda s'observa a longituds d'ona inferiors.



### 4.3 PROPIETATS ELECTROQUÍMIQUES

Els compostos [3],[4] i [5] s'han caracteritzat mitjançant voltametria cíclica. Aquesta tècnica estudia les propietats electroquímiques dels compostos de ruteni i permet determinar el seu potencial redox. A més, ha servit per fer el seguiment del cru de la reacció i veure si havia finalitzat la reacció.

La voltametria registrada pel compost [3] a dues velocitats d'escombrat diferents (50 i 100 mV/s) es pot veure representada a la Figura 16 :

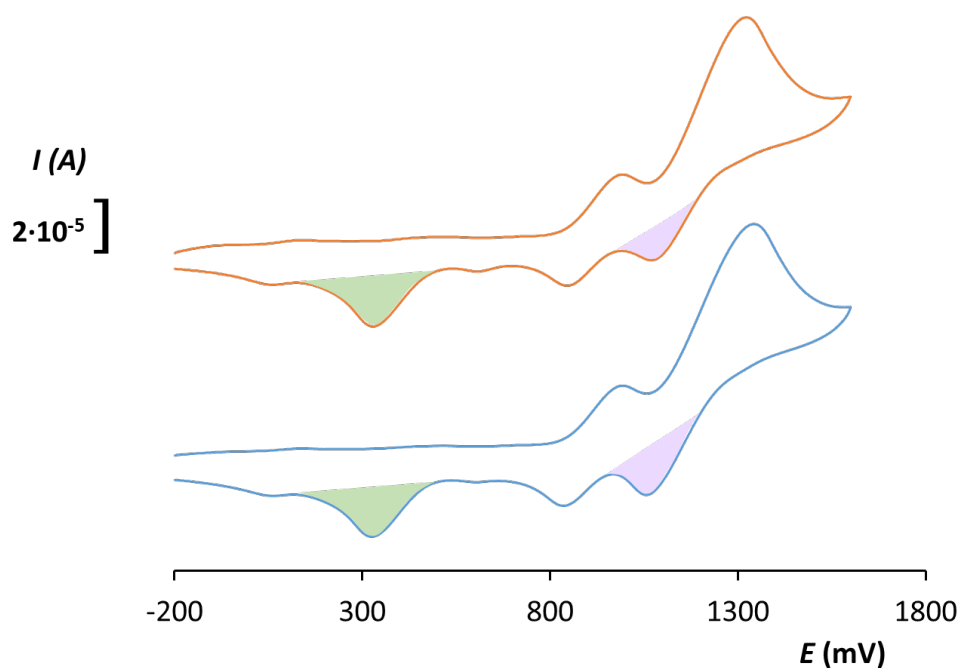


Figura 16: Voltametria cíclica del compost [3], en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M TBAH}$  a 100 mV (figura inferior, línia blava) i 50 mV (figura superior, línia taronja)

Com es pot observar, a les voltametries registrades es poden identificar dues ones electroquímicament reversibles, a potencials de  $E_{1/2} = 1.20\text{ V}$  i  $0.88\text{ V}$  respecte SCE, que es poden assignar respectivament als parells redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  dels isòmers *cis*-Cl-[3] i *trans*-Cl-[3], en comparació al que hi ha descrit a la bibliografia per la síntesi del compost [5] (18). També es pot observar un pic catòdic a aproximadament  $0.40\text{ V}$  que correspon a la reducció  $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$  de l'espècie que es genera per isomerització d'enllaç de  $\text{Ru-S}_{\text{dmsO}}$  a  $\text{Ru-O}_{\text{dmsO}}$  que té lloc en l'isòmer *cis*-Cl-[3] una vegada s'oxida a  $\text{Ru}^{\text{III}}$  tal i com es mostra a la Figura 1 . Per tal de confirmar-ho, s'ha realitzat la voltametria a diferents velocitats d'escombrat. Com es mostra a la Figura 16, si es comparen les dues velocitats d'escombrat es pot veure que, a una velocitat menor, la intensitat del pic catòdic de l'isòmer *cis*-Cl, (ombrejat en violeta) és més baixa en relació a la intensitat del pic catòdic del compost isomeritzat (ombrejat en verd). Aquest fet s'explica perquè, a menor velocitat d'escombrat, el compost té un temps més llarg per a dur a terme la

isomerització d'enllaç un cop oxidat, i el pic catòdic a 0.30 V és proporcionalment més gran.

A continuació, es mostra la voltametria registrada pel compost [4] a la Figura 17:

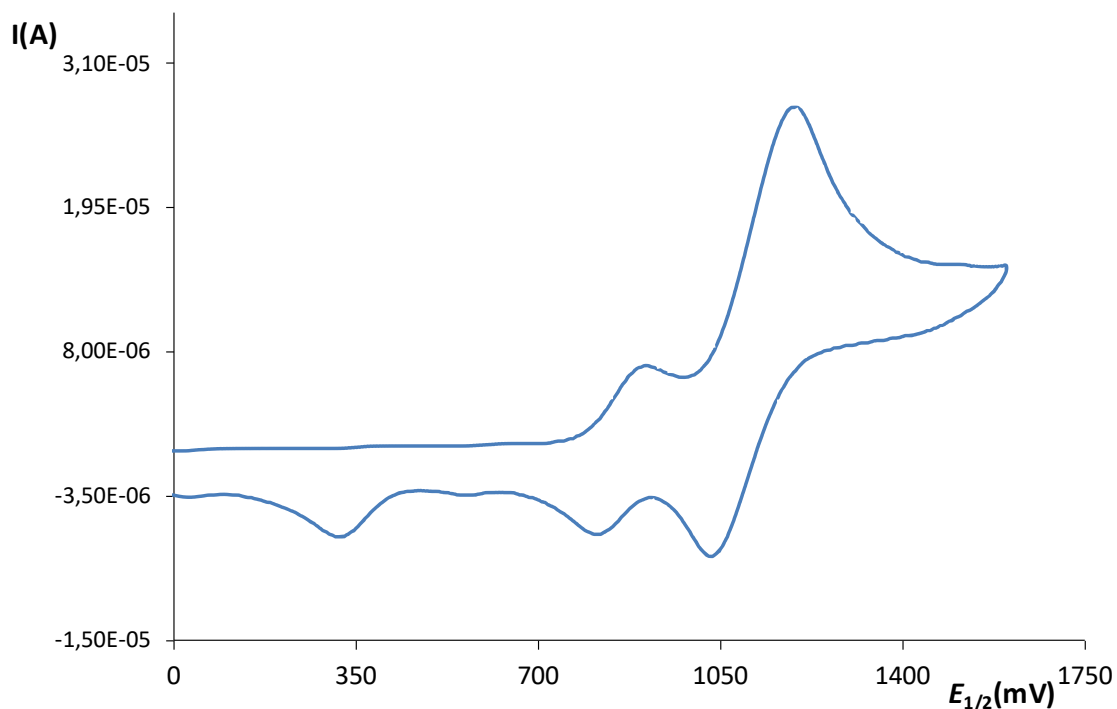


Figura 17: Voltametria cíclica del compost [4], en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 0.1M TBAH a 100 mV.

Tal i com s'ha descrit abans per al complex [3], la voltametria registrada correspon a la mescla de l'isòmer *cis*-Cl, *cis*-dmsO-[4] i l'isòmer *trans*-Cl-[4]. El potencial  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  de l'isòmer *cis*-Cl, *cis*-dmsO-[4] és de  $E_{1/2} = 1.10$  V respecte SCE, i el de l'isòmer *trans*-Cl-[4] és de 0.85 V.

Es pot observar igualment un pic catòdic a 0.35 V que correspon a la isomerització de  $\text{Ru-S}_{\text{dmsO}}$  a  $\text{Ru-O}_{\text{dmsO}}$  que té lloc en l'isòmer *cis*-Cl-[4] tal i com es mostra a la Figura 1, i s'ha descrit anteriorment per al compost [3].

Finalment, en la Figura 18 es mostra el voltamograma corresponent al compost [5]:

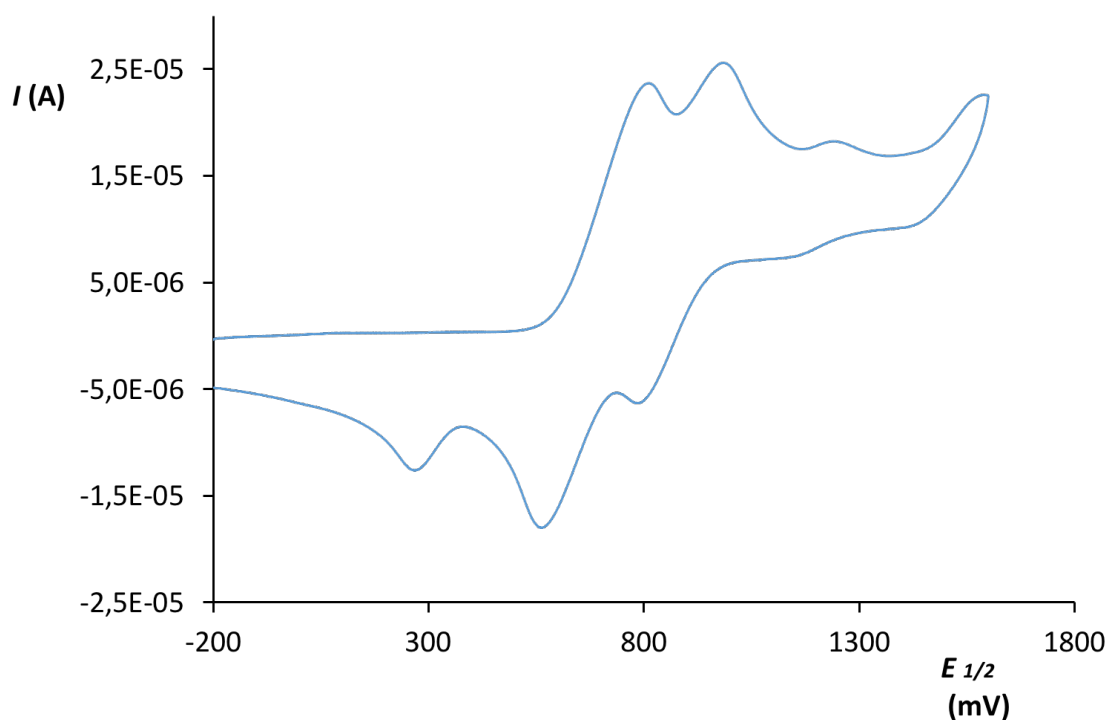


Figura 18: Voltametria cíclica del compost [5], en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1M TBAH a 100 mV

De manera anàloga al que s'ha descrit abans per als compostos [3] i [4], el compost [5] és també una mescla de l'isòmer *cis*-Cl-[5] i l'isòmer *trans*-Cl-[5], que mostren potencials  $E_{1/2}$  (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) de 0.90V i de 0.65V respectivament. L'isòmer *cis*-Cl-[5] presenta també isomerització d'enllaç del lligand dmso, que es manifesta per la presència d'un pic catòdic a 0.25 V.

Tal i com es pot observar, els valors de potencial  $E_{1/2}$  del isòmers del compost [5] són inferiors als anàlegs dels compostos [3] i [4], a causa del diferent entorn de coordinació. L'explicació seria la mateixa que s'ha discutit anteriorment per a l'energia de les bandes de transferència de càrrega en UV-vis: els compostos [3] i [4] presenten dos lligands dmso amb fort caràcter  $\pi$  acceptor, en comparació a un anell piridil i un únic dmso del compost [5]. Aleshores, els isòmers dels compostos [3] i [4] tindran més estabilitzats els orbitals  $t_{2g}$  del ruteni fent més difícil la seva oxidació i pujant per tant el valor de potencial en comparació amb el compost [5].

#### 4.4 ACTIVITAT CATALÍTICA DELS COMPLEXOS EN ACOBLAMENT D'ALCOHOLS

L'activitat catalítica dels compostos [1]-[5] s'ha avaluat 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 com es mostra en la Figura 19.

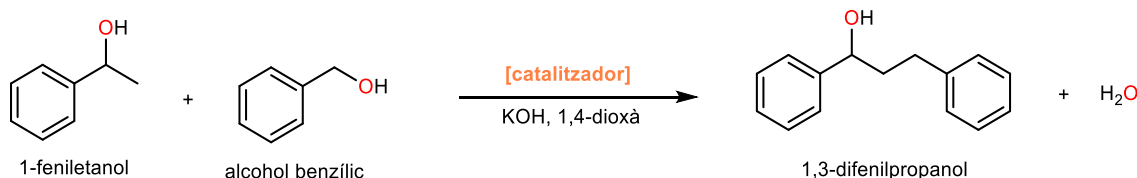


Figura 19: Reacció d'acoblament entre el 1-feniletanol i el benzilalcohol

Es tracta d'una reacció d'acoblament del tipus *borrowing hydrogen* (BH) entre els dos substrats, on s'obté com a producte un nou alcohol de major pes molecular i un subproducte que és l'aigua.

L'activitat catalítica dels compostos [3], [4] i [5] en aquesta reacció s'avalua sota condicions de temperatura a 80°C i amb les relacions molars descrites a la metodologia (catalitzador:substrats:base de 1:200:400). En el cas del compost [2], la reacció es duu a terme a 60°C i 100°C, a una relació molar de catalitzador:substrat: base de 1:50:100, per tal de comparar la seva activitat amb la que s'ha determinat anteriorment per al compost [1] al grup de recerca utilitzant aquestes condicions. També es realitza un assaig de fotocatalisi amb els dos isòmers, [1] i [2].

A més dels assajos de catàlisi tèrmica mencionats anteriorment, que es duen a terme en absència de llum, s'han realitzat també assajos de catàlisi fotoactivada sota irradiació de llum visible a temperatura ambient.

Per tal de quantificar-ne els resultats, es realitza una anàlisi per cromatografia de gasos on s'agafen alíquotes de 10 µL del cru de reacció i s'addiciona bifenil com a patró intern (els detalls del procediment es poden trobar a la secció de Metodologia). Aleshores, a partir dels temps de retenció es poden identificar els pics del patró intern i el producte d'acoblament (1,3-difenilpropanol), a més del subproducte 1,3-difenilpropanona. Tenint en compte les àrees dels pics i la recta de calibratge elaborada anteriorment en el grup per a quantificar el producte, es poden calcular els mols de 1,3-difenilpropanol i, en cas que n'hi hagi, també els mols de cetona (tot i que es tracta d'una aproximació, ja que s'utilitza la mateixa recta de calibratge. La conversió es calcula a partir de l'equació següent:

$$\text{Conversió(\%)} = \frac{\text{mols de productes}}{\text{mols inicials de substrats}} \times 100 \text{ (eq.2)}$$

Per tal de calcular la selectivitat del producte s'ha realitzat el càlcul següent:

$$selectivitat(\%) = \frac{\text{mols de 1,3-difenilpropanol}}{\text{mols totals de productes}} \times 100 \text{ (eq.3)}$$

Un cop fets els assajos s'observa que, pels compostos [3] i [4], s'obtenen valors de conversió molt baixos (per sota del 1%), tant en catàlisi tèrmica, mantinguda durant 6 dies a 80°C, com en catàlisi fotoactivada durant 24 hores. A més, es genera únicament el subproducte 1,3-difenilpropanona. En el cas del compost [5], en el grup de recerca s'ha vist que l'isòmer *cis* és molt més actiu catalíticament que l'isòmer *trans*, i en els assajos realitzats experimentalment en aquest treball, s'obté una activitat intermèdia (aproximadament el 5% de conversió) ja que tenim una mescla dels dos isòmers, tot i que la selectivitat pel producte és relativament bona, amb un valor superior al 80% al cap de 4 dies.

Pel que fa al compostos [1] i [2], a la Taula 1 es poden observar els valors de conversió i selectivitat obtinguts per a la catàlisi tèrmica a 100°C i 60°C, a 24 hores i 5 dies de reacció:

Taula 1: Valors de conversió i selectivitat (%) obtinguts en la catàlisi tèrmica d'acoblament d'alcohols a 100°C i 60°C en els diferents temps de reacció estudiats pels compostos [1] i [2], així com per a la prova en blanc.

	100°C		60°C	
	conversió (selectivitat)	conversió (selectivitat)	conversió (selectivitat)	conversió (selectivitat)
	24h	5 dies	24h	5 dies
<b>compost [1]<sup>(a)</sup></b>	45.0 (100)	69.0 (100)	51.0(100)	69.0 (100)
<b>compost [2]</b>	34.8 (85)	42.7 (74)	0.0(0)	0.8(0)
<b>blanc<sup>(a)</sup></b>	29.0	77.0	0.0	0.0

<sup>(a)</sup> les dades d'activitat catalítica per al compost [1] i per a les proves en blanc han estat proporcionades pel grup de recerca

Com es pot observar, en general el compost [1] (*cis*-Cl) presenta una major activitat catalítica que el compost [2] (*trans*-Cl), tant a una temperatura de 100°C com de 60°C. Passats 5 dies a 100°C, el compost [1] ha convertit el 69% dels substrats en producte amb una selectivitat del 100%, mentre que el compost [2] ha realitzat una conversió del 42.7% en el mateix temps, i amb la presència de la cetona com a subproducte. Tanmateix, la prova en blanc realitzada a aquesta temperatura mostra també una evolució significativa (a més, seria necessari repetir l'assaig ja que, al cap de 5 dies, presenta una conversió major a la dels mateixos catalitzadors).

Per altra banda, si s'analitzen els resultats a 60°C, es pot observar que el compost [1] ha assolit la mateixa conversió que a 100°C (69%) i en canvi, en el cas del compost [2] la conversió ha estat molt inferior, amb un valor que no arriba al 1% i a més generant únicament el subproducte cetona.

Observant aquest comportament, es confirma que l'ús de diferents isòmers d'un mateix catalitzador és determinant per a l'activitat catalítica, com s'havia demostrat al grup de recerca també per als isòmers *cis*-Cl i *trans*-Cl del complex [5], a on l'isòmer *trans*-Cl mostrava una efectivitat menor. D'altra banda, en el cas del complex [2], la presència del subproducte 1,3-difenilpropanona es podria explicar per una menor velocitat del catalitzador per a dur a terme el procés catalític, ja que, segons la bibliografia (19,20), aquesta cetona es forma immediatament abans que el producte final 1,3-difenilpropanol, i és reduïda en una darrera etapa pel mateix catalitzador. A la Figura 20 es pot veure un esquema general del procés que té lloc: en una primera etapa, els substrats són oxidats pel catalitzador formant una espècie intermèdia a on es postula que hi ha un lligand hidrur enllaçat al ruteni. Posteriorment es produeix una condensació aldòlica entre els substrats en medi bàsic i, finalment, el producte acoblat és reduït per l'espècie Ru-H per donar el producte final, 1,3-difenilpropanol.

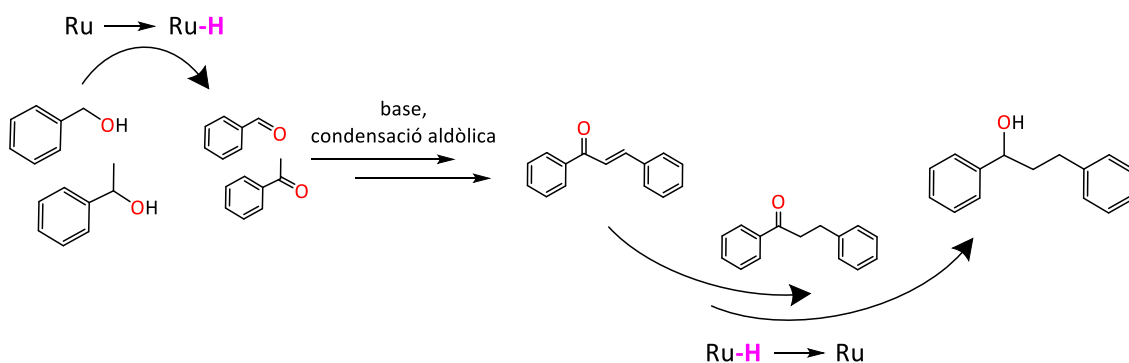


Figura 20. Esquema general de les etapes seguides per a l'acoblament entre l'alcohol benzílic i el 1-feniletanol catalitzada per un complex de ruteni.

En cas que, durant els assajos catalítics, l'espècie intermèdia Ru-H es desactivés parcialment (o bé tingués una cinètica molt lenta), no es podria dur a terme l'etapa final de reducció de forma completa, i això explicaria la detecció del subproducte 1,3-difenilpropanona en alguns dels casos.

Pel que fa a les proves catalítiques fotoactivades amb els compostos [1] i [2] s'han dut a terme sota atmosfera de nitrogen, ja que els complexos de ruteni sota radiació de llum poden convertir l'oxigen molecular a oxigen singlet, que és molt reactiu i oxidant, i podria

produir la degradació dels substrats i productes de la reacció. Els assajos s'han mantingut durant 24 hores, i els resultats corresponents es mostren a la Taula 2:

Taula 2: Valors de conversió i selectivitat (%) obtinguts en la catàlisi fotoactivada d'acoblament d'alcohols a 24 hores de reacció amb els compostos [1] i [2], i també per a la prova en blanc.

	<b>Catàlisi fotoactivada</b>
	<b>conversió (selectivitat)</b> <b>24h</b>
<b>compost [1]<sup>(a)</sup></b>	35 (100)
<b>compost [2]</b>	0.76 (100)
<b>blanc<sup>(a)</sup></b>	0.0

<sup>(a)</sup> les dades d'activitat catalítica per al compost [1] i per a les proves en blanc han estat proporcionades pel grup de recerca

Novament s'observa una major activitat per al complex [1], *cis*-Cl, que assoleix un 35% de conversió amb un 100% de selectivitat pel producte alcohol acoblat, mentre que el complex [2] mostra una activitat mínima. Així, l'isòmer en el qual s'aïlla el catalitzador té una influència també en aquestes condicions de catàlisi fotoactivada.

## 5. CONCLUSIONS

The synthesis of the *cis*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(O-dmsO)(S-dmsO)<sub>3</sub>], complex, [1], from RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O and dmsO under reflux, has been performed giving a moderate yield. The isomerization of compound [1] has been achieved with white light irradiation, yielding complex [2], *trans*-Cl-[RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>4</sub>].

Complexes [3], [4] and [5] have been obtained by coordination of bpy, bpy-Me or terpy ligands to the precursor complex [1], with moderate to good yields. From spectroscopic and electrochemical techniques, a mixture of *cis*-Cl, and *trans*-Cl isomers has been identified in all cases, in general with a higher ratio of the *cis*-Cl isomer, which is the thermodynamic species.

UV-visible spectroscopy displays MLCT bands for compounds [3], [4] and [5], with a longer maximum wavelength for [5] if compared to [3] and [4]. This is attributed to the presence of two dmsO groups, with a strong π-acceptor character, in the coordination environment of [3] and [4], compared to compound [5] which has a single dmsO and three pyridyl rings.

Cyclic voltammeteries also evidence the presence of a mixture of isomers in complexes [3]-[5], displaying distinct reversible waves that correspond to the Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> redox pair of the *trans*-Cl and *cis*-Cl isomers in each case. Lower  $E_{1/2}$  values are found for the *trans*-Cl species and, moreover, a cathodic peak due to dmsO linkage isomerization of the *cis*-Cl isomer is detected. The π-acceptor character of dmsO is again evidenced in cyclic voltammeteries, since higher potentials are observed for compounds [3] and [4], if compared to compound [5].

The catalytic performance of complexes [3], [4] and [5] has been tested in the coupling reaction of benzyl alcohol and 1-phenylethanol under thermal and visible-light photoactivated conditions. For compounds [3] and [4], very low conversion values are obtained and, in the case of compound [5], an average activity of the *cis* and *trans* isomers is observed.

For the *trans*-Cl compound [2], the catalytic tests performed either under thermal or visible light activation display low activity, in contrast with the performance of the analogous *cis*-Cl [1] reported previously by the research group under the same conditions. Thus, it highlights the importance of the specific isomer of the same catalyst for catalytic activity, besides the influence of the catalytic conditions.



## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Griffith WP. Ruthenium oxo complexes as organic oxidants. *Chem Soc Rev.* 1 gener 1992;21(3):179-85.
2. Qu P, Thompson DW, Meyer GJ. Temperature-Dependent Electron Injection from Ru(II) Polypyridyl Compounds with Low Lying Ligand Field States to Titanium Dioxide. *Langmuir.* 1 maig 2000;16(10):4662-71.
3. Kato M, Takayanagi T, Fujihara T, Nagasawa A. Linkage isomerism of pentaammine(dimethylsulfoxide)ruthenium(II/III) complexes: A theoretical study. *Inorganica Chim Acta.* 2 març 2009;362(4):1199-203.
4. He X, Zeng L, Yang G, Xie L, Sun X, Tan L. DNA binding, photocleavage and topoisomerase inhibitory activity of polypyridyl ruthenium(II) complexes containing the same ancillary ligand and different main ligands. *Inorganica Chim Acta.* 1 novembre 2013;408:9-17.
5. Vos JG, Kelly JM. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. *Dalton Trans.* 2006;(41):4869.
6. Kostova I. Ruthenium Complexes as Anticancer Agents. *Curr Med Chem.* 1 abril 2006;13(9):1085-107.
7. Motswainyana WM, Ajibade PA. Anticancer activities of mononuclear ruthenium (II) coordination complexes. *Adv Chem.* 2015;2015(1-21):859730.
8. Agostinis P, Berg K, Cengel KA, Foster TH, Girotti AW, Gollnick SO, et al. Photodynamic therapy of cancer: An update. *CA Cancer J Clin.* 2011;61(4):250-81.
9. Gunanathan C, Milstein D. Applications of Acceptorless Dehydrogenation and Related Transformations in Chemical Synthesis. *Science.* 19 juliol 2013;341(6143):1229712.
10. Luque-Urrutia JA, Solà M, Milstein D, Poater A. Mechanism of the Manganese-Pincer-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Nitriles and Alcohols. *J Am Chem Soc.* 13 febrer 2019;141(6):2398-403.
11. Verma PK. Advancement in photocatalytic acceptorless dehydrogenation reactions: Opportunity and challenges for sustainable catalysis. *Coord Chem Rev.* 1 desembre 2022;472:214805.
12. Hofmann N, Hultsch KC. Borrowing Hydrogen and Acceptorless Dehydrogenative Coupling in the Multicomponent Synthesis of N-Heterocycles: A Comparison between Base and Noble Metal Catalysis. *Eur J Org Chem.* 2021;2021(46):6206-23.
13. Podyacheva E, Afanasyev OI, Vasilyev DV, Chusov D. Borrowing Hydrogen Amination Reactions: A Complex Analysis of Trends and Correlations of the Various Reaction Parameters. *ACS Catal.* 17 juny 2022;12(12):7142-98.
14. Yang X, Zhang S, Li P, Gao S, Cao R. Visible-light-driven photocatalytic selective organic oxidation reactions. *J Mater Chem A.* 2020;8(40):20897-924.
15. Alessio E, Mestroni G, Nardin G, Attia WM, Calligaris M, Sava G, et al. Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. *Inorg Chem.* 1 novembre 1988;27(23):4099-106.
16. Toyama M, Inoue K ichi, Iwamatsu S, Nagao N. Syntheses and Crystal Structures of Mono(2,2'-bipyridine)dichlorobis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II) Complexes, [RuCl<sub>2</sub>(bpy)(dms-S)<sub>2</sub>]. *Bull Chem Soc Jpn.* 1 octubre 2006;79(10):1525-34.
17. Babu E, Muthu Mareeswaran P, Sathish V, Singaravadeivel S, Rajagopal S. Sensing and inhibition of amyloid-β based on the simple luminescent aptamer-ruthenium complex system. *Talanta.* 1 març 2015;134:348-53.
18. Ziessel R, Grosshenny V, Hissler M, Stroh C. *cis*-[Ru(2,2':6',2''-terpyridine)(DMSO)Cl<sub>2</sub>]: Useful Precursor for the Synthesis of Heteroleptic Terpyridine Complexes under Mild Conditions. *Inorg Chem.* 1 juliol 2004;43(14):4262-71.
19. Chelucci G. Ruthenium and osmium complexes in CC bond-forming reactions by borrowing hydrogen catalysis. *Coord Chem Rev.* 15 gener 2017;331:1-36.
20. Corma A, Navas J, Sabater MJ. Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis. *Chem Rev.* 28 febrer 2018;118(4):1410-59.