Universitat Autònoma de Barcelona

Complejos Mononucleares de Rutenio para Transformaciones Oxidativas Sostenibles

Rosa Maria González Gil

Tesi Doctoral

Programa de Doctorat en Química

Dr. Lluís Escriche Martínez

Dr. Jordi García-Antón Aviñó

Dr. Xavier Sala Román

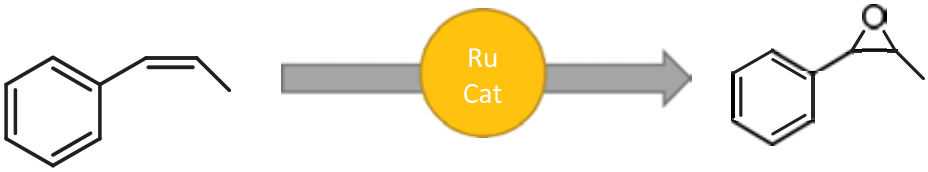
Departament de Química

Facultat de Ciències

2019

CAPÍTULO 4

Complejos Mononucleares de Rutenio Funcionalizados. Epoxidación catalítica de alquenos.



CAPÍTULO 4. Complejos Mononucleares de Rutenio Funcionalizados. Epoxidación catalítica de alquenos.

4.1 Introducción 127

4.2 Resultados y Discusión 129

4.2.1 Síntesis de los complejos mononucleares de rutenio 130

4.2.2 Caracterización de los complejos mononucleares de Ru 134

4.2.3 Estudios de foto-isomerización 147

4.2.5 Epoxidación Catalítica de Alquenos 158

4.3 Conclusiones 164

4.4 Parte experimental 166

4.5 Referencias 173

4.6 Información Suplementaria 176

4.1 Introducción

Las reacciones de oxidación constituyen una herramienta importante para convertir materias primas abundantes como los derivados olefínicos, en productos de mayor valor añadido , como compuestos epoxi,[12–5] aldehídos[6] o cetonas,[6] entre otros. Por otra parte, el uso de procesos más respetuosos con el medio ambiente se ha convertido en un objetivo primordial en el sector de la investigación química y por esa razón se ha incrementado el uso de métodos de oxidación catalítica en las últimas décadas, en decrecimiento de sus análogos no catalíticos.[7,8] Entre los diferentes productos de oxidación, los epóxidos son especialmente valiosos como productos intermedios en diferentes ámbitos de la industria química, como el área farmacéutica, la cosmética y la de adhesivos. La tensión impuesta por el anillo de tres miembros incrementa su reactividad respecto a los éteres acílicos y les permite reaccionar con una amplia gama de nucleófilos[9]. El epóxido más simple es el óxido de etileno u oxirano y es económicamente uno de los más relevantes. Se prepara a partir de la oxidación de etileno sobre un catalizador de plata y su principal aplicación es la producción de etilenglicol, el cual se usa como anticongelante, en la preparación de poliésteres i como fumigante.[10]

En la síntesis de epóxidos, la naturaleza del oxidante utilizado es a menudo crucial para la eficacia de la síntesis. Los reactivos de transferencia de oxígeno típicos que se usan para ello incluyen hidroperóxidos de alquilo, yodosilbencenos, ácidos peroxicarboxílicos, hipocloritos, oxígeno molecular (dioxígeno) y Oxone©. De entre ellos, el oxígeno molecular es uno de los agentes oxidantes más utilizados, aunque las duras condiciones de reacción necesarias para su activación, temperaturas y/o presiones elevadas, tienen un efecto limitante en su aplicación.[11–13]

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante alternativo, limpio y compatible con el medioambiente, que se ha convertido en una alternativa interesante como reactivo para transformaciones oxidativas. Este oxidante, económico y relativamente seguro, proporciona un único átomo de oxígeno[12] y sólo genera agua como subproducto. Además, su solubilidad en agua y en los principales solventes orgánicos lo convierte en un reactivo ventajoso para reacciones en fase líquida, como las epoxidaciones de alquenos.

Por todas estas razones, las oxidaciones que usan peróxido de hidrógeno como agente oxidante juntamente con cantidades catalíticas de metales relativamente baratos y de baja toxicidad, son altamente deseables para su aplicación en el área farmacéutica y por tanto un objetivo principal dentro de la investigación en el campo de la química oxidativa.[2,5,13,14]

Durante años, tal y como se ha explicado en el capítulo introductorio (Capítulo 1), los complejos de rutenio han despertado un gran interés debido a sus múltiples aplicaciones en diferentes áreas de la química, desde la catálisis,[1,3,15–17] a la fotoquímica[18] o la química supramolecular (*self-assembly*).[19,20]

En el caso de los complejos polipiridínicos de rutenio, los más referenciados en la literatura para oxidaciones catalíticas son los complejos mononucleares, ya que son normalmente los más accesibles desde el punto de vista sintético.[21] El uso de complejos de rutenio con terpiridina y bipiridina como ligandos auxiliares en la preparación de catalizadores para la oxidación de sustratos orgánicos, fue inicialmente desarrollado por T.J. Meyer y colaboradores en la década de los 80, Figura 1.[6] El concepto se extendió luego a otros grupos de investigación hasta llegar a la utilización del peróxido de *t*-butilo en la oxidación de diferentes sustratos orgánicos por parte de C.M. Che y col. en 1991.[22]

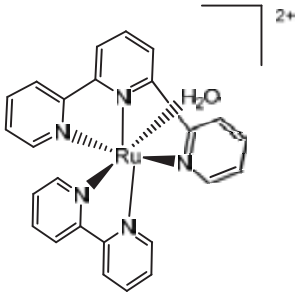


Figura 1: *Complejo mononuclear de rutenio* ***[Ru^{II}(terpy)(bpy)H$_2$O]$^{2+}$*** *(Meyer, 1998)*

En 2005, M. Beller y col. usaron con éxito el complejo mononuclear [Ru(terpy)(pydic)], (*pydic* = piridina-2,6-dicaborxilato) (**Figura 2**), sintetizado previamente por el grupo de Nishiyama,[23] como catalizador en la epoxidación de olefinas utilizando peróxido de hidrogeno como oxidante (3 eq. de una solución al 30% de H_2O_2).[2] Posteriormente D. Chatterjee y col. obtuvieron también buenos resultados en procesos similares usando el complejo [Ru(terpy)(pic)]$^+$, (*pic* = ácido picolínico) (**Figura 2**).[24]

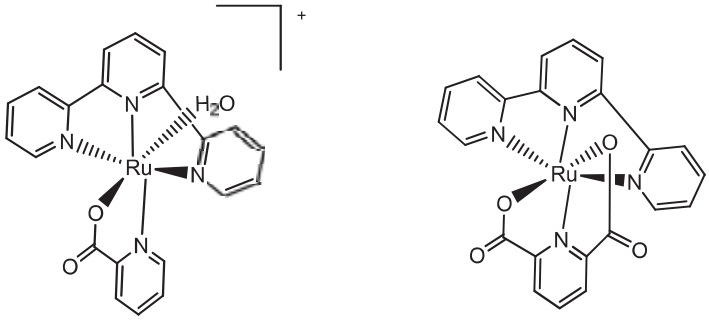


Figura 2: *Los complejos mononuclares de rutenio* ***[Ru(terpy)(pic)H$_2$O]$^+$*** *(izquierda) y* ***[Ru(terpy)(pydic)]*** *(derecha)*

En este capítulo se presenta la preparación, caracterización y estudio del comportamiento catalítico de una nueva familia de complejos de rutenio derivados de los ligandos terpíridinicos sintetizados en el Capítulo 3 (**Figura 3**), con el fin de comprender cómo sus propiedades estéricas y electrónicas pueden afectar su actividad catalítica en procesos de epoxidación de alquenos, tanto en fase homogénea como una vez heterogeneizados en diferentes soportes. Para ello, se ha escogido una estructura molecular básica, muy frecuente en la bibliografía para esta aplicación, de tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]^{2+}$, donde el ligando llamado *terpy* corresponde a las diferentes terpiridinas funcionalizadas preparadas en el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral y el ligando *bpy* corresponde a la 2,2-bipiridina. Los datos existentes indican que este tipo de complejos son relativamente fáciles de obtener y permiten establecer estudios comparativos con una base amplia de compuestos relacionados. Finalmente, también se prepararán complejos análogos de Ru con *pydic* (ver **Figura 2**) como ligando auxiliar a partir del precursor $[\{RuCl(\mu\text{-}Cl)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$. Los productos obtenidos se caracterizarán mediante las técnicas analíticas, espectroscópicas y electroquímicas habituales. Finalmente, dado que la mayoría de estos nuevos complejos incluye una unidad azobencénica, se han realizado estudios de su foto-isomerización *cis*/*trans* mediante técnicas de UV-Vis y RMN.

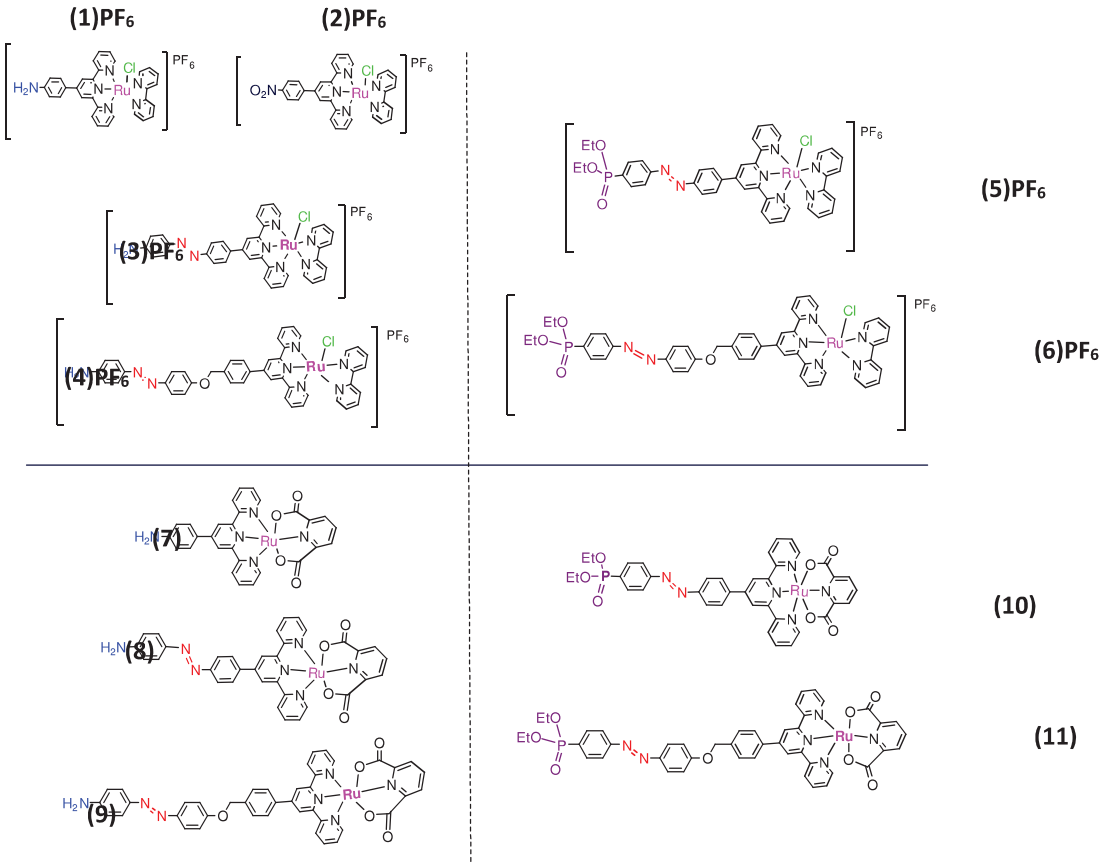


Figura 3: Complejos mononucleares de Rutenio sinterizados en este trabajo.

4.2.1 Síntesis de los complejos mononucleares de rutenio

4.2.1.1 Complejos tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]$^+$

La obtención de los complejos **(3)PF$_6$ - (6)PF$_6$**, se llevó a cabo siguiendo los procedimientos usuales de nuestro grupo de investigación para este tipo de compuestos[6,25] , tal y como se indica en la **Figura 4**. El caso de los complejos **(1)PF$_6$** y **(2)PF$_6$** será explicado a parte más adelante. El término terpy-F se refiere a las terpiridinas funcionalizadas preparadas en el Capítulo 3.

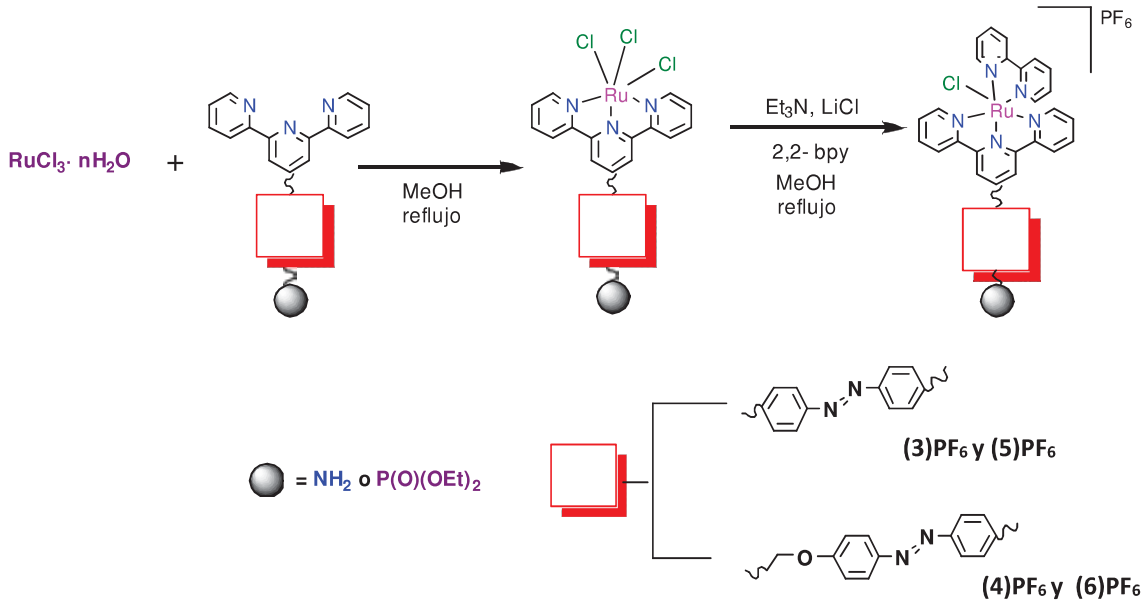


Figura 4: Síntesis de los complejos (3)PF$_6$ - (6)PF$_6$

El primer paso sintético es en todos los casos la obtención del correspondiente precursor de Ru(III) de tipo [Ru(terpy-F)Cl$_3$]. Estos precursores se obtienen como sólidos de color marrón mediante 4 horas de reflujo en metanol de tricloruro de rutenio y el correspondiente ligando terpiridínico.

Seguidamente una suspensión metanólica del complejo [Ru(terpy-F)Cl$_3$] se reduce a Ru(II) en presencia de trietilamina, un proceso que se evidencia por el cambio rápido de color de la suspensión de marrón a violeta oscuro. Posteriormente se añade 2,2-bipiridina y se deja reaccionar en presencia de un exceso de cloruro de litio. Este último reactivo asegura la presencia de ligandos cloruro en el medio, capaces de ocupar la sexta posición de coordinación al centro metálico de rutenio. Los complejos finales **(3)PF$_6$-(6)PF$_6$** se aislaron del medio de reacción por precipitación mediante la adición de una solución saturada de hexafluorofosfato de amonio. Todos los complejos se caracterizaron mediante el uso de técnicas espectroscópicas (RMN y UV-Vis) y electroquímicas (CV, DPV).

La síntesis del complejo **(1)PF$_6$** se intentó inicialmente usando el proceso descrito para los complejos **(3)PF$_6$ - (6)PF$_6$**. Sin embargo, la reacción inicial de tricloruro de rutenio con **L1** no produce el complejo **[Ru(L1)Cl$_3$]** esperado de forma pura, si no que precipita de forma conjunta con otro compuesto, tal y como evidencian diferentes ensayos electroquímicos como la voltamperometría cíclica (CV) y la voltamperometría de pulso diferencial (DPV). En la **Figura 5** se muestra la DPV que genera el producto de reacción obtenido, donde aparecen dos señales a 0.05 y 0.3 V (vs. SCE), respectivamente.

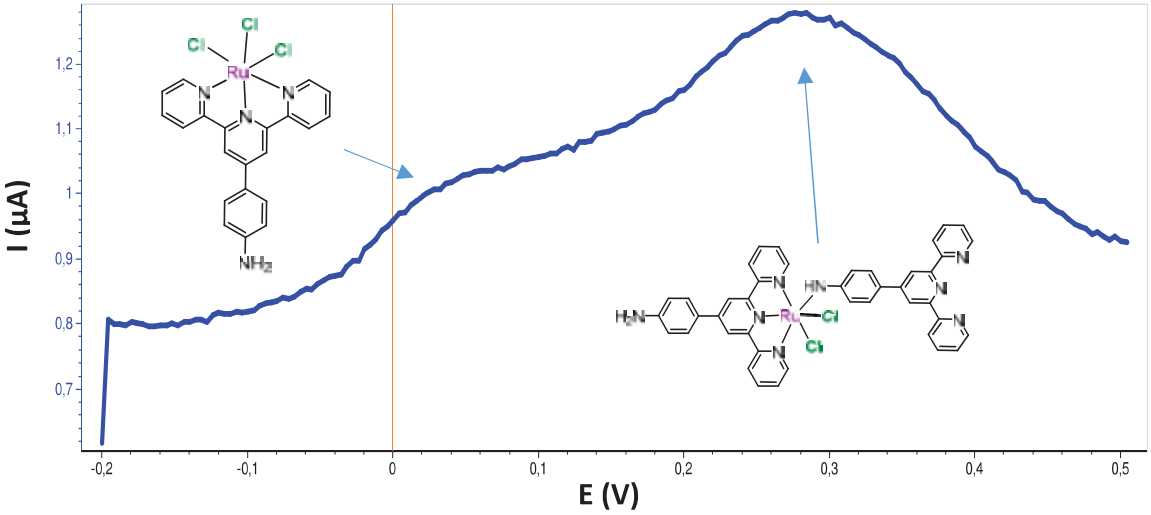


*Figura 5: DPV en MeOH (0.1M TBAP) del crudo de reacción de la síntesis del complejo **(1)PF$_6$**. GC como electrodo de trabajo y SCE como electrodo de referencia.*

IV

La primera de ellas (0.05 V) coincide con los valores esperados para un proceso de oxidación Ru^{III}/Ru^{II} correspondiente a un complejo de tipo [Ru(terpy-F)Cl$_3$], donde la presencia de tres ligandos aniónicos Cl^- π-dadores desplaza la señal a potenciales similares a los compuestos equivalentes preparados en este trabajo, y similares a los encontrados para complejos relacionados en la bibliografía[6,26]. La segunda señal, a 0.3 V, presenta valores para el mismo proceso de oxidación Ru^{III}/Ru^{II} pero indicando menor densidad electrónica en el centro metálico. Una explicación a este comportamiento se basaría en la sustitución de uno de los ligandos cloro por un ligando **L1** coordinando de manera monodentada a través del grupo amino.

Por las razones anteriores, se diseñó una nueva ruta sintética para la obtención del complejo **(1)PF$_6$**. Esta se basa en alterar el orden de coordinación de los ligandos sobre el núcleo de Ru(II). Concretamente, se intentó la reacción previa de un precursor de Ru(II) con 2,2'-bipiridina para generar un intermedio que, posteriormente, se haría reaccionar con **L1** (**Figura 6**).

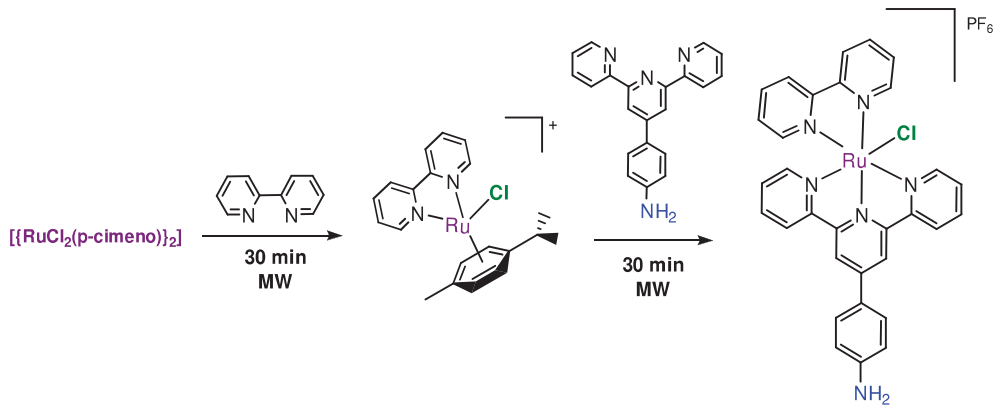


Figura 6: *Propuesta de síntesis del complejo* ***(1)PF₆.***

Para ello, se hizo reaccionar el precursor [{RuCl(μ-Cl)(η^6-*p*-cimeno)}$_2$] con 2,2'-bipiridina y posteriormente, sin aislar ningún intermedio, se añadió el ligando **L1** para obtener el complejo **(1)PF$_6$** después de purificar el crudo de reacción mediante cromatografía en columna (Al_2O_3, DCM/MeOH 95:5).

Sin embargo, la ruta sintética planteada presenta varias desventajas. Una de ellas es el bajo rendimiento obtenido, puesto que el producto mayoritario en el crudo de reacción es [Ru(L1)$_2$](PF$_6$)$_2$. Esta especie de Ru, característica por su color rojo, es termodinámicamente más estable que el complejo deseado y, en las condiciones de reacción utilizadas, se favorece su formación. Es por ello por lo que se decidió modificar la ruta sintética nuevamente. Esta nueva síntesis (**Figura 7**) se basa en la formación del complejo de Ru utilizando $RuCl_3 \cdot nH_2O$, el precursor nitrado **C1** (**Cap. 3**) de la terpiridina **L1** como ligando y trietilamina como reductor. Con el complejo ya formado, en una segunda etapa se reduce el grupo nitro en condiciones suaves para obtener la amina deseada en el ligando tripiridínico.

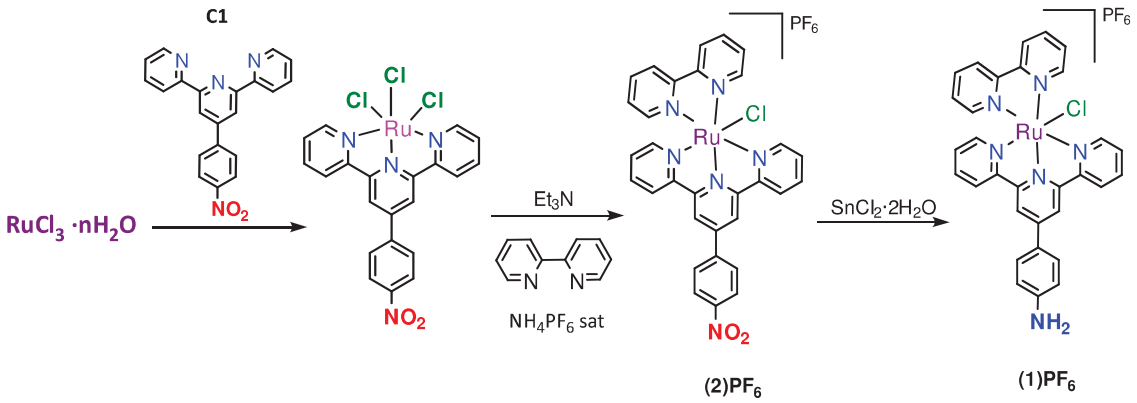


Figura 7: *Síntesis del complejo* ***(1)PF₆*** *mediante la reducción del complejo* ***(2)PF₆***

La síntesis del complejo precursor, [RuCl(C1)(bpy)]PF$_6$ **(2)PF$_6$**, se llevó a cabo siguiendo las condiciones establecidas anteriormente para la formación de los complejos **(3)PF$_6$ - (6)PF$_6$**,

mediante reflujo de 4 h entre el tricloruro de rutenio y la terpiridina **C1**, para posteriormente incorporar el ligando auxiliar 2,2'-bipiridina bajo reflujo, tal y como se indica en la **Figura 7**. A continuación, el grupo nitro se reduce al grupo amina en condiciones de reacción suaves, utilizando cloruro de estaño como agente reductor. El compuesto **(1)PF_6** se obtiene por precipitación y se purifica por cromatografía en columna (Al_2O_3, DCM → DCM/MeOH 98:2). Utilizando este proceso, el rendimiento obtenido se incrementa considerablemente (del 34% al 65%) puesto que no se genera ninguno de los subproductos hallados anteriormente.

4.2.1.2 Complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Los complejos moleculares de Ru **(7)-(11)** han sido sintetizados a partir de las condiciones descritas por Nishiyama y col.[23] en la literatura.

Tal y como se muestra en la **Figura 8,** se hace reaccionar el dímero [{RuCl(μ-Cl)(η^6-*p*-cimeno)}$_2$] con la terpiridina funcionalizada (terpy-F) correspondiente en MeOH, y bajo condiciones anaeróbicas. Seguidamente, se añade una solución del ácido piridin-2,6-dicarboxílico desprotonado previamente con NaOH acuoso. Después de dejar reaccionar la mezcla durante 5h, se fuerza la precipitación añadiendo diclorometano y se obtienen los compuestos de rutenio deseados como sólidos violetas.

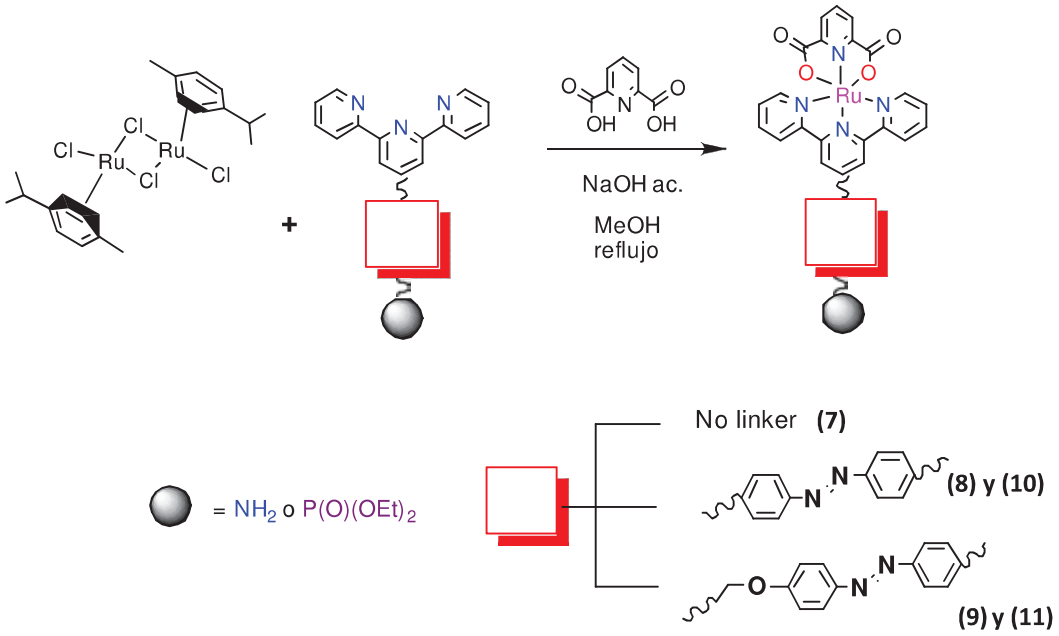


Figura 8: Ruta sintética planteada para la obtención de los complejos mononucleares de tipo [Ru(terpy)(pydic)]

En el caso de la síntesis con el ligando **L6**, el hidróxido de sodio fue substituido por una base más débil, la trietilamina, puesto que las condiciones de reacción en medios básicos fuertes provocan la rotura del enlace C-O del grupo éter de dicho ligando. En cambio, no se observó el mismo comportamiento con el otro ligando flexible, **L5**, donde las condiciones descritas inicialmente permiten obtener el complejo deseado con un rendimiento del 76%.

4.2.2 Caracterización de los complejos mononucleares de Ru

Tanto los complejos de tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]^+$ **(1)PF_6-(6)PF_6** como los complejos [Ru(terpy-F)(pydic)] **(7)-(11)** se han caracterizado mediante el uso de las técnicas espectroscópicas, electroquímicas y analíticas habituales. En la presente sección se exponen y se discuten los aspectos más importantes de dicha caracterización.

4.2.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

4.2.2.1.1 Complejos de tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]PF_6$

Se han realizado experimentos de RMN de los complejos diamagnéticos de rutenio **(1)PF_6**, **(3)PF_6**, **(4)PF_6**, **(5)PF_6** y **(6)PF_6**. Tanto los experimentos monodimensionales (^1H, ^{13}C-{^1H}, como los bidimensionales (COSY, HSQC and HMBC) constituyen una herramienta clave para caracterizarlos en disolución. Todos ellos presentan las señales características esperadas para este tipo de compuestos. La asignación se hace de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía[6,27,28] y se confirma a través de las correlaciones establecidas entre las experiencias mono y bidimensionales.

En la **Figura 9** se muestra el espectro de protón del complejo **(1)PF_6**. Al ser el ligando terpidínico **L1** totalmente simétrico y colocarse en un plano meridional las señales correspondientes a sus protones mantienen una relación 2:1 con respecto a los del ligando auxiliar 2,2'-bipiridina, que en cambio se comporta como un ligando asimétrico debido a la proximidad del átomo de cloro a uno de sus anillos piridínicos. El efecto electrónico del ligando monodentado se manifiesta claramente en el desplazamiento hacia campos bajos (entorno a los 10 ppm) del doblete correspondiente al protón H_{16}, más cercano al ligando cloruro.

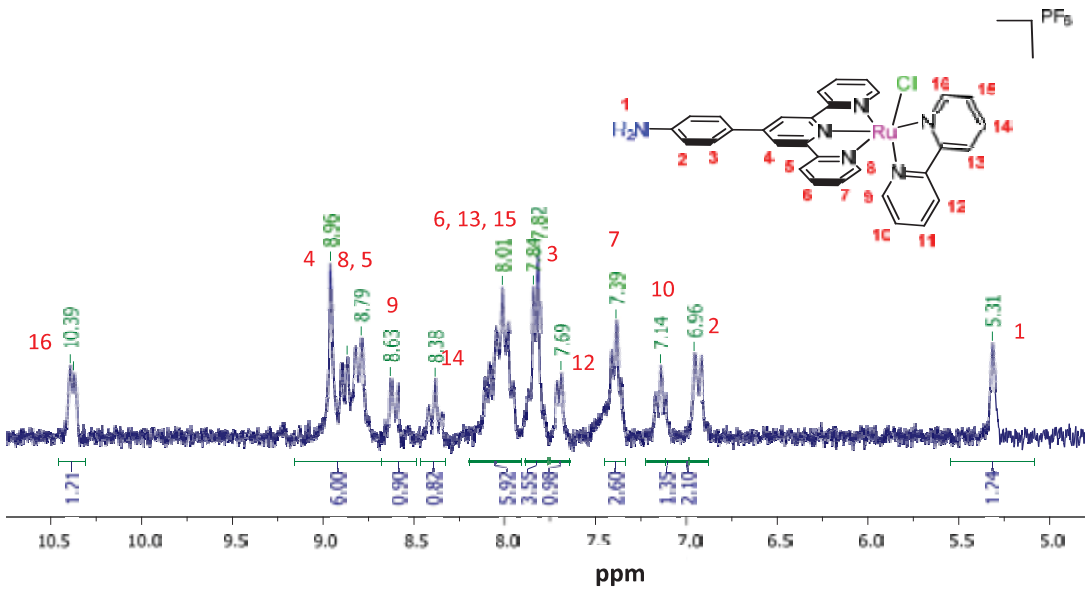
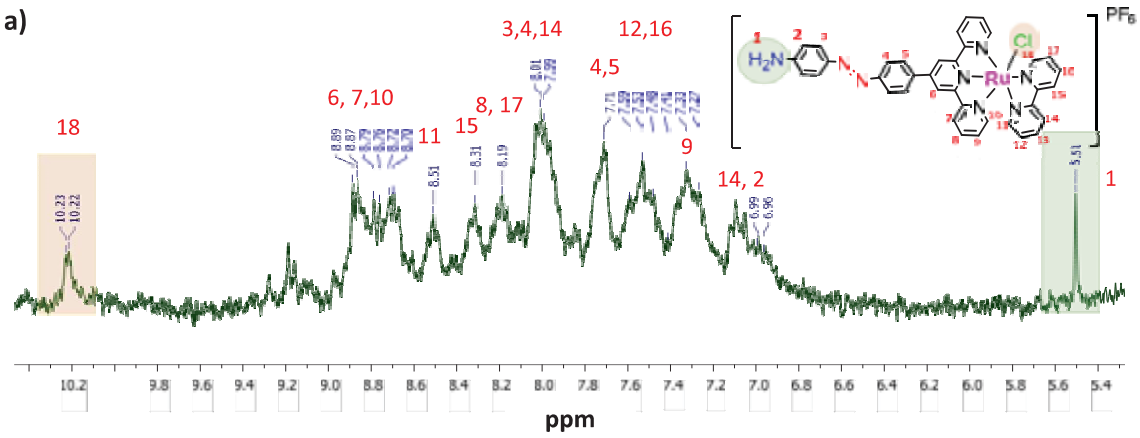


*Figura 9: Espectro RMN-^{1}H del complejo **(1)PF$_6$** en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

En el caso de los compuestos de Ru **(1)PF$_6$** y **(3)PF$_6$**, los cuales tienen una amina como grupo de anclaje, aparecen en sus espectros de protón dos señales características: un doblete a 7.0-6.8 ppm, correspondiente a los protones en posición *orto* respecto al grupo -NH$_2$, (H$_2$ de **(1)PF$_6$**, **Figura 9**), y un singlete entre 5.5-5.0 ppm correspondiente a los protones del grupo amina.

En **la Figura 10** se muestran los espectros RMN-^{1}H de los complejos **(3)PF$_6$** (a), y **(6)PF$_6$** (b) como ejemplo, cada uno de ellos, del número de señales y multiplicidad que generan la presencia de los ligandos **L3** y **L5** respectivamente, una vez coordinados al núcleo de Ru(II).

Ambas estructuras incluyen un azobenceno como grupo fotosensible y se diferencian, además de en la longitud, en la flexibilidad, las propiedades electrónicas y el grupo de anclaje. Sin embargo, los desplazamientos y patrón de señales de sus espectros de protón son muy similares, dado que la esfera de coordinación es la misma.



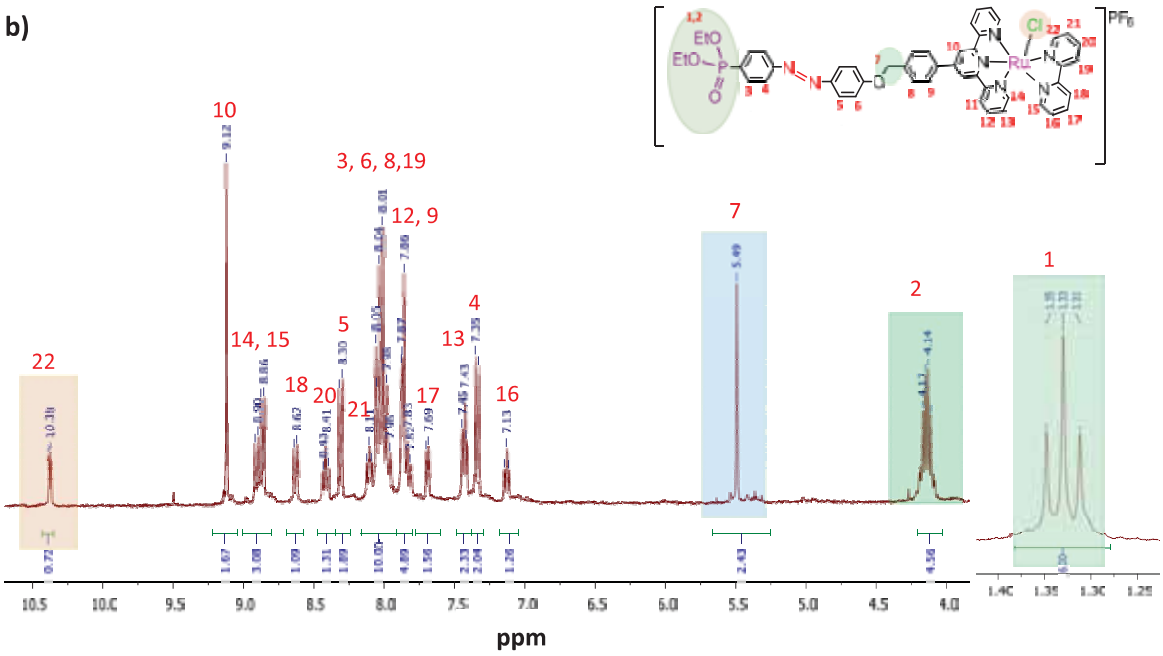


Figura 10: *Espectros de RMN-^{1}H de los complejos de Ru a)* ***(3)PF$_6$*** *en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K) y b)* ***(6)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$. Marcado en colores las señales más relevantes de los espectros: En rojo el protón de la py más cercano al -Cl; en azul los picos correspondientes al grupo de anclaje (en* ***(3)PF$_6$*** *la amina, y en* ***(6)PF$_6$*** *los etilos del fosfonato); en verde, el -CH$_2$ del compuesto* ***(6)PF$_6$***

En el caso particular de **(3)PF$_6$**, no se ha conseguido un buen espectro de protón debido a la baja solubilidad del compuesto en los solventes deuterados habituales. Aunque se ha intentado mejorar su calidad en numerosas ocasiones, las señales siempre se han presentado como bandas anchas. Sin embargo, el doblete a 10 ppm sí que es perfectamente visible, junto con el proveniente del grupo amino, como en el caso del compuesto **(1)PF$_6$**.

En el caso del compuesto **(5)PF$_6$**, éste presenta también una baja solubilidad, que hace que sea difícil su caracterización **(Información Suplementaria, SX-XI).**

Por otro lado, el complejo, **(6)PF$_6$** vuelve a mostrar un espectro claro, muy similar al de **(1)PF$_6$**, donde se puede ver un singlete a 5.5 ppm proveniente del grupo -CH$_2$ del enlace tipo éter. El grupo de anclaje, dietil fosfonato, se identifica gracias a las señales características correspondientes al grupo metileno CH$_3$-***CH$_2$***-O (multiplete a 4.3-4.6 ppm) y metilo ***CH$_3$***-CH$_2$-O (triplete alrededor de 1.3-1.5 ppm). El complejo **(4)PF$_6$**, presenta un espectro similar al de **(6)PF$_6$**, aunque con las diferencias esperadas por la presencia de la amina terminal como grupo de anclaje **(Información Suplementaria, SIX).** En tanto a los experimentos de ^{31}P-RMN realizados para los complejos **(5)PF$_6$** y **(6)PF$_6$**, en ambos casos estos muestran un pico con un

desplazamiento químico 16-19 ppm, correspondiente a este tipo de compuestos de fósforo[29] **(Información Suplementaria, Figuras SXI y SXVIII, respectivamente).**

La estructura molecular del complejo **(6)PF$_6$** fue confirmada mediante difracción de Rayos-X de monocristales obtenidos por difusión lenta de hexano en una solución del complejo en diclorometano. En la **Figura 11,** se muestra la representación ORTEP de la estructura cristalina obtenida, junto con los datos de la celda mostrados en la **Tabla 1.**

Tabla 1: *Valores obtenidos de la celda unitaria del complejo de Ru* ***(6)PF$_6$*** *a partir de difracción de Rayos X.*

a (Å)	13.67
b (Å)	11.25
c (Å)	32.01
α (°)	90
β (°)	94.71
γ (°)	90

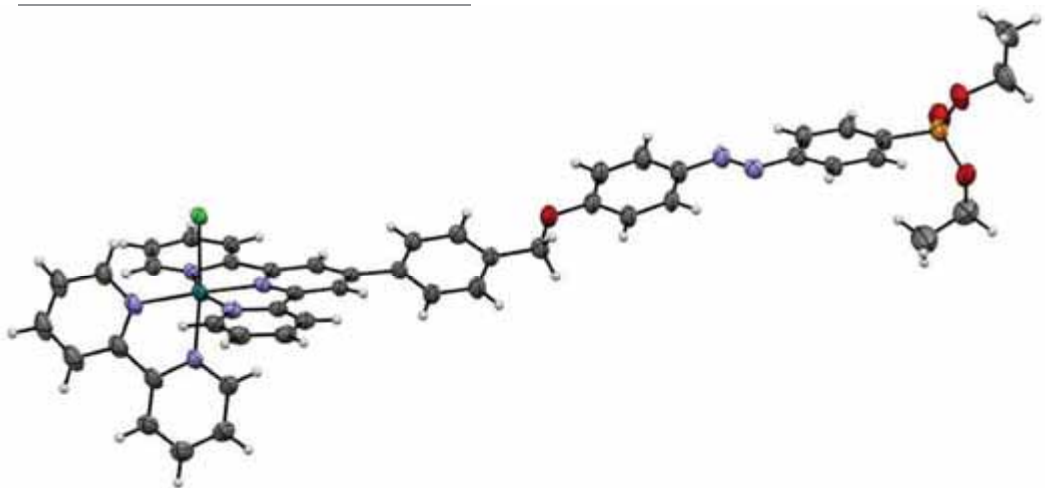


Figura 11: *Representación ORTEP con un 50% de probabilidad de los elipsoides de la parte catiónica complejo mononuclear* ***(6)PF$_6$****. Las moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno se han descartado para más claridad. Código de colores: C, gris; N, azul; P, naranja; O, rojo; Cl, verde; Ru, verde oscuro*.

Dicha representación muestra una geometría octaédrica ligeramente distorsionada entorno al átomo de Ru, común para complejos de Ru con ligandos polipiridíncos, con una distancia de 2.401 Å para el enlace Ru-Cl, y de $N_{1(bpy)}$-Ru de 2.075 Å. El resto de la molécula en sí no es totalmente plano, sino que contiene una distorsión en la terpiridina **L5** generada por el carbono

sp^3 del puente éter, lo que implica una torsión de -117.3° en el anillo fenilo contiguo al esqueleto de terpiridina (**Figura 12**).

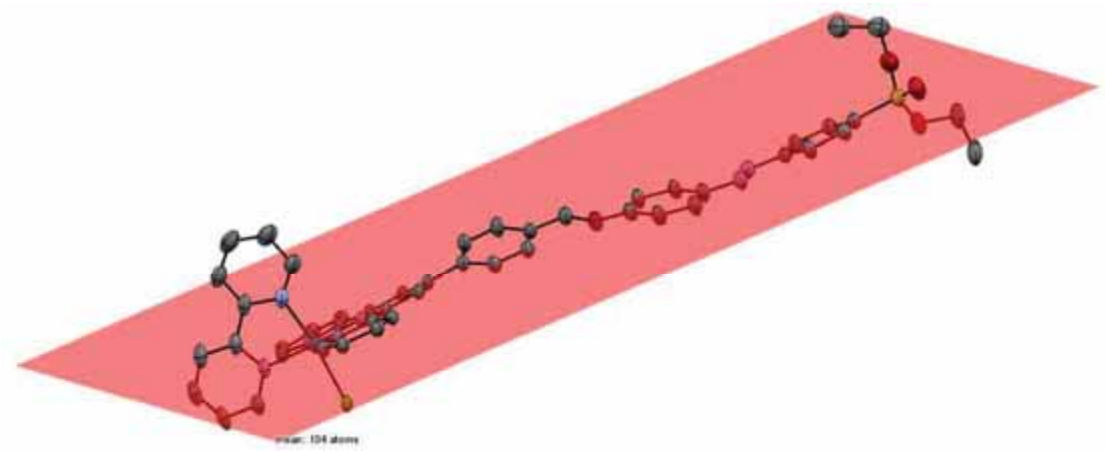


Figura 12: *Representación ORTEP de la parte catiónica del complejo mononuclear* ***(6)PF$_6$****, en el que se muestra mediante un plano rojo las diferentes distorsiones.*

4.2.2.1.2 Complejos de tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Se ha intentado realizar una caracterización exhaustiva mediante espectros mono- y bidimensionales de RMN de los compuestos **(7)-(11),** aunque en algunos casos el resultado ha sido infructuoso debido a la suma de dos factores: la baja solubilidad que presentan muchos de ellos en los disolventes deuterados usuales, y la inestabilidad dada por el uso de ligandos dianíonicos, los cuales al aportar mucha densidad electrónica al metal, acaban promoviendo procesos de oxidación cuando se encuentran en solución, observándose bandas anchas en los espectros de resonancia de protón, debidas a la presencia de Ru(III) paramagnético.[30] Es por ello por lo que la mayoría se han caracterizado por vía electroquímica (CV y DPV) y analítica.

Durante la obtención de los espectros se ha podido constatar que la solubilidad de los compuestos depende del tipo de terpiridina funcionalizada que estos contienen. Por ejemplo, el complejo **(7)**, que incorpora el ligando **L1**, es soluble en metanol y se puede registrar y asignar el espectro de RMN-^{1}H, tal y como se muestra en la **Figura 13.**

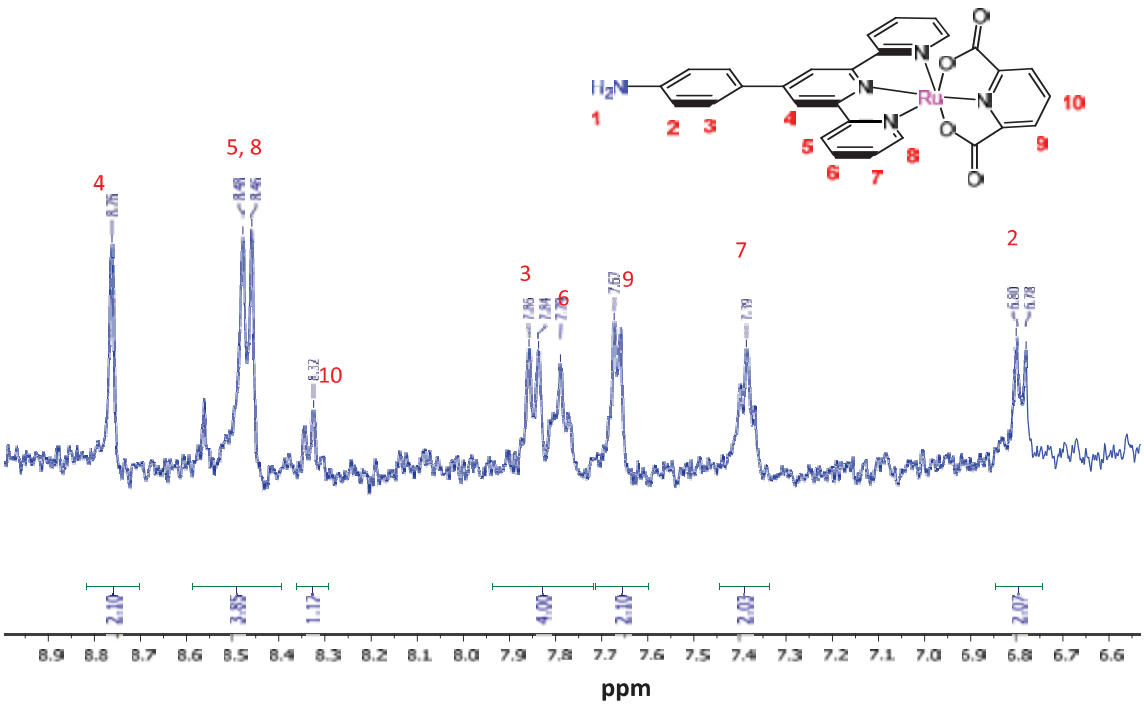


*Figura 13: Espectro de RMN-^{1}H en la zona aromática del complejo **(7)** registrado en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

La asignación completa de las señales observadas se ha llevado a cabo en base a su integración y multiplicidad, y se ve facilitada por la simetría C_{2v} de la molécula en disolución que simplifica el número de señales esperadas en el espectro.

La presencia en los complejos de terpiridinas funcionalizadas de mayor longitud, como los ligandos azobencénicos **L3** y **L4**, disminuye notablemente su solubilidad. A esta dificultad se suma la presencia de Ru(III) en disolución, explicada anteriormente, que al ser diamagnético, provoca el ensanchamiento de las señales del espectro, complicando la caracterización de los complejos mediante RMN (**Figuras SXX-SXXVII, Información Suplementaria)**.

Los complejos **(9)** y **(11)** con terpiridinas funcionalizadas de cadena aún más larga, muestran una mayor solubilidad, lo que permite obtener sus espectros de RMN. Este comportamiento se atribuye a la flexibilidad que aporta a la estructura del complejo el grupo éter que vincula el fragmento terpiridínico con el grupo diazo. En la **Figura 14** se muestra el espectro de protón asignado del complejo **(9)** y en **S XXVI** de la **Información Suplementaria** la del complejo **(11).**

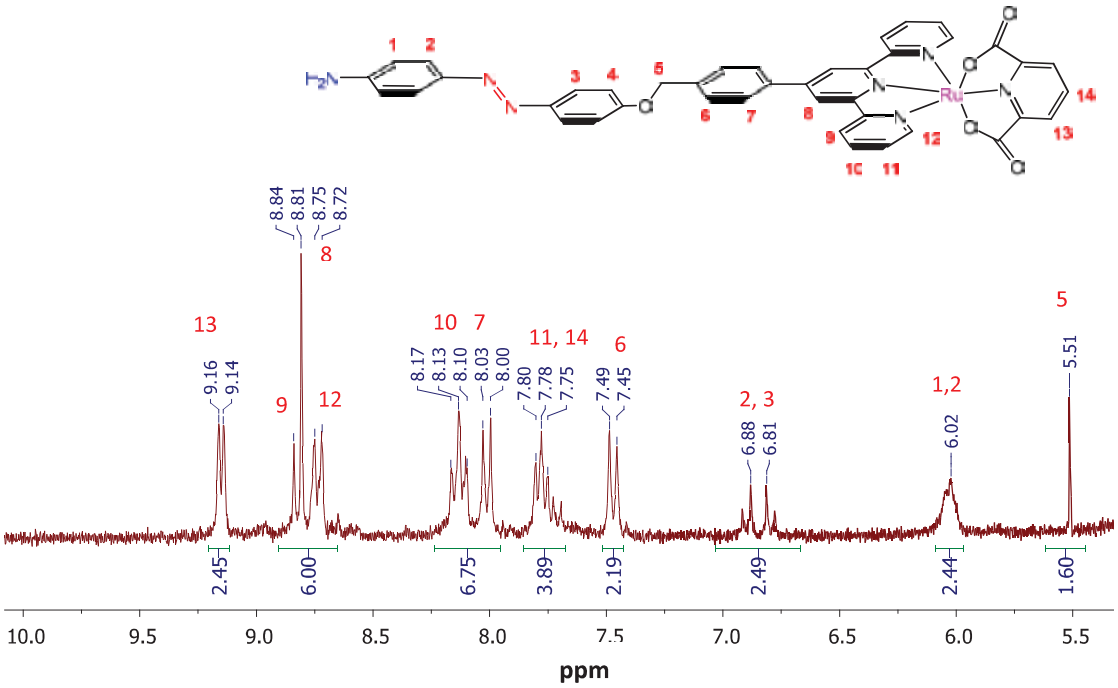


Figura 14: *RMN-^{1}H en la zona aromática del complejo **(9)** registrado en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

4.2.2.2 Electroquímica

Las propiedades electroquímicas de los complejos presentados en este capítulo se han evaluado mediante el uso de las técnicas electroquímicas habituales. Las voltamperometrías cíclicas (CV) han resultado ser útiles como herramientas para establecer la esfera de coordinación de los nuevos complejos de Ru **(1)PF$_6$-(6)PF$_6$** y **(7)-(11)**, así como evaluar el potencial redox de todos ellos.

4.2.2.1 Propiedades electrónicas de los complejos (1)PF$_6$-(6)PF$_6$

Se han evaluado las características electroquímicas de los complejos de rutenio tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]^{PF6} (**(1)PF$_6$-(6)PF$_6$)**, y las de sus intermedios sintéticos. Éstas se reportan tanto en la **Tabla 2** como en la **Información Suplementaria (S XXVIII-XXX).**

Todos los experimentos se han realizado en una disolución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAP), que actúa como electrolito inerte, en diclorometano, utilizando un electrodo de carbono como electrodo de trabajo, y los potenciales obtenidos se referencian respecto al electrodo normalizado de hidrógeno (NHE). En el caso del complejo **(5)PF$_6$**, se utilizó acetona en vez de diclorometano, en el intento de aumentar la solubilidad del complejo y obtener una voltamperometría de mejor calidad.

Tabla 2: *Potenciales redox del proceso Ru(III)/(II) en V (vs. NHE) de los complejos* ***(1)PF$_6$ - (6)PF$_6$****, junto con el complejo* ***[RuCl(terpy)(bpy)]$^+$*** *con fines comparativos, registrados a una velocidad de barrido de 100 mV/s.*

Entrada	Complejo	Epa (V)	Epc (V)	ΔE (V)	$E_{1/2}$ (V)
1	*[RuCl(terpy)(bpy)]$^+$* [(a)]	1.100	0.993	0.107	**1.046**
2	*[RuCl(L1)(bpy)]$^+$ (1)PF$_6$*	1.200	1.071	0.129	**1.135**
3	*[RuCl(C1)(bpy)$^+$ (2)PF$_6$*	1.301	1.082	0.219	**1.192**
4	*[RuCl(L3)(bpy)]$^+$ (3)PF$_6$*	1.007	0.904	0.103	**0.955**
5	*[RuCl(L6)(bpy)]$^+$ (4)PF$_6$*	1.095	0.905	0.190	**1.005**
6	*[RuCl(L4)(bpy)]$^+$* [(b)] *(5)PF$_6$*	1.105	0.965	0.140	**1.035**
7	*[RuCl(L5)(bpy)]$^+$ (6)PF$_6$*	1.191	1.079	0.112	**1.134**

a) Datos del complejo [Ru^{II}Cl(terpy)(bpy)]$^+$ obtenidos a 100 mV/s en una disolución ACN + 0.1M TBAP.[31]

b) Los datos se obtuvieron a 100 mV/s en una solución de acetona + 0.1M TBAP.

En todos los casos la CV presenta una única onda quasi reversible entre 0.96 y 1.14 V correspondiente al proceso Ru(III)/Ru(II) y que se corresponden con los valores esperados para complejos de Ru con un entorno de coordinación definido por cinco nitrógenos y un átomo de cloro[6,28,32]. La existencia de un solo proceso redox se ve confirmada por la DPV, donde en todos los casos se aprecia un único proceso anódico. En la **Figura 15** se muestran, a modo de ejemplo, la CV y la DPV del complejo **(1)PF$_6$**, así como la ecuación del proceso redox observado.

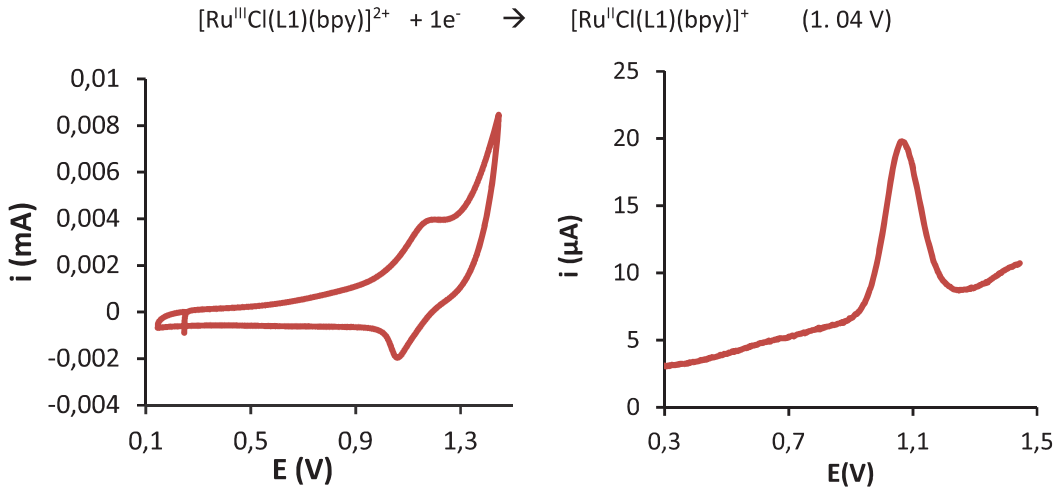


Figura 15: *CV y DPV del complejo* ***(1)PF$_6$*** *registrados en DCM + 0.1M TBAP a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Electrodo de trabajo:* Glassy carbon, *potenciales referenciados vs. NHE.*

IV

Si comparamos los valores de $E_{1/2}$ de la **Tabla 2** del complejo **(1)PF$_6$** y de su precursor nitroderivado **(2)PF$_6$** (entradas 2 y 3), se puede observar un ligero desplazamiento de la onda hacia potenciales más altos para el caso del complejo **(2)PF$_6$** . La presencia del grupo *p*-nitrofenilo aumenta el carácter electro-aceptor del ligando **C1** (Cap. 3), dificultando así la oxidación del centro metálico.

El efecto sobre el comportamiento electroquímico de incrementar la longitud de las terpiridinas funcionalizadas añadiendo el grupo bencil-éter, es relativamente pequeño, menos de 0.1 V, tal y como se aprecia en los valores de $E_{1/2}$ de **(3)PF$_6$** y **(4)PF$_6$** (entradas 4 y 5, respectivamente) o de **(5)PF$_6$** y **(6)PF$_6$** (entradas 6 y 7, respectivamente). Este pequeño desplazamiento puede explicarse por la ruptura de la comunicación electrónica que se da entre el grupo azobenceno y los orbitales no enlazantes del Ru (electrones d de tipo transferencia metal-ligando (MLCT)) en los complejos **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$**, que estabiliza los estados de oxidación más bajos del Ru. A igualdad de longitud de la terpiridina funcionalizada, la naturaleza del grupo de anclaje presente en el ligando tampoco altera el valor de $E_{1/2}$, tal y como se observa al comparar los valores de **(3)PF$_6$** y **(5)PF$_6$** (entradas 4 y 6, respectivamente) o de **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$** (entradas 5 y 7, respectivamente).

4.2.2.2 Propiedades electroquímicas de los complejos (7)-(11)

Las características electroquímicas de los compuestos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] **(7)-(11)** también se han investigado mediante el uso de técnicas de CV y DPV, y los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 3**. Todos los experimentos se han llevado a cabo en una solución de 0.1M TBAP en dimetilformamida, a no ser que se indique específicamente lo contrario. En comparación con la anterior familia de complejos, [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF$_6$, que contienen un ligando neutro (bpy), éstos presentan de manera generalizada valores de potenciales redox Ru(III)/(II) más bajos (aprox. 0.2V de diferencia) debido al efecto del ligando diánionico *pydic*, que logra estabilizar los estados de oxidación altos reduciendo así el potencial necesario para lograr la oxidación.

Tabla 3: *Potenciales redox del proceso Ru(III)/(II) en V (vs. NHE) de los complejos* ***(7)-(11)****, junto con el respectivo complejo* ***[Ru(terpy)(pydic)],*** *registrados a una velocidad de barrido de 100 mV/s.*

Entrada	Complejo	Epa (V)	Epc (V)	ΔE (V)	$E_{1/2}$ (V)
1	*[Ru(terpy)(pydic)]* [(a)]	0.848	0.785	0.063	**0.817**
2	*[Ru(L1)(pydic)]* *(7)*	0.889	0.779	0.110	**0.834**
3	*[Ru(L3)(pydic)]* *(8)*	0.768	0.666	0.102	**0.717**

4	*[Ru(L6)(pydic)] (9)*	0.891	0.747	0.144	**0.819**
5	*[Ru(L4)(pydic)] (10)*	0.876	0.704	0.172	**0.790**
6	*[Ru(L5)(pydic)] (11)*	0.871	0.731	0.102	**0.801**

[a] Datos obtenidos a 100 mV/s en una solución de DCM + 0.1M TBAP. Potenciales referenciados vs. NHE

En la **Figura 16** se pueden observar CV y DPV obtenidos en diclorometano para el complejo **(7)** [Ru(L1)(pydic)], donde se observa una única onda reversible a $E_{1/2}$ = 0.82 V, la cual se asigna a la siguiente reacción redox:

$$[Ru^{III}(L1)(pydic)]^{+} + 1e^{-} \rightarrow [Ru^{II}(L1)(pydic)] \quad (0.82\ V)$$

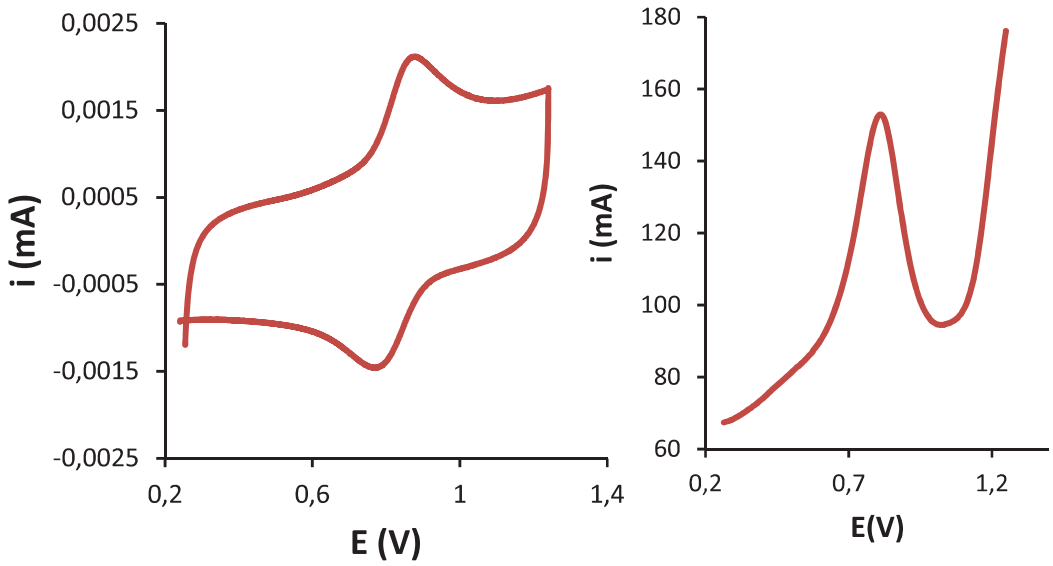


*Figura 16: CV y DPV del complejo **(7)** realizados en DCM + 0.1M TBAP a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se ha utilizado* Glassy carbon *como electrodo de trabajo y potenciales referenciados respecto NHE.*

El mismo comportamiento electroquímico se ha observado para el resto de los compuestos **(8)-(11)**: una única onda reversible entorno los 0.7 – 0.8 V (vs. NHE) (**Tabla 3**) que se corresponde con los potenciales registrados para complejos de Ru coordinados a cuatro nitrógenos y dos óxigenos aniónicos (provenientes de grupos carboxilato).[30] No se han observado diferencias destacables entre ellos, solo que **(7)** muestra el menor valor de potencial de la serie (entrada 2), seguido por los complejos azobencénicos de estructura rígida **(8)** y **(10)** (entradas 3 y 5), donde la comunicación electrónica estabiliza los estados de oxidación más elevados del Ru, respecto a los compuestos **(9)** y **(11)** (entradas 4 y 6, respectivamente). Las CV y DPV de estos complejos se pueden consultar en las **Figuras SXXXI-XXXIII** de la **Información Suplementaria**.

4.2.2.3 Espectroscopia de UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de los complejos de Ru que contienen una unidad azobencénica **(3)PF_6-(6)PF_6** y **(8)-(11)**, se han registrado en solución como una técnica adicional para su caracterización. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, usando cubetas de cuarzo de 1 cm de longitud, en disoluciones 10^{-5} M en MeOH de los complejos **(3)PF_6-(6)PF_6** y 10^{-5} M en DMF para los complejos **(8)-(11)**.

4.2.2.3.1 Complejos tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6

En la **Figura 17,** se muestra el espectro de UV-Vis del compuesto de Ru **(6)PF_6**, como muestra del grupo de complejos de este apartado. En él se observan tres bandas diferentes: la primera, marcada en verde en la **Figura 17**, y con un máximo entorno los 330 nm, está asociada a las transferencias electrónicas de spin (π->π*) entre los ligandos terpiridina y bipirdina (LLCT). El desplazamiento batocrómico hacia longitudes de onda mayores del máximo de absorción de estos ligandos respecto sus formas libres corrobora la coordinación al centro metálico[28]. Además, estas bandas tienen asociadas una de menor energía que aparece en la región visible del espectro[33,34] (400-800 nm) pero que se superpone con las provenientes de las transferencias de tipo metal-ligando (MLCT), mucho más intensas. La segunda banda del espectro, marcada en rosado en la **Figura 17**, corresponde al grupo azobenceno, con un máximo de 360 nm, que se encuentra en su isómero trans, el más estable. Igual que en el caso anterior, también presenta una banda de menor intensidad en la zona del visible (λ_2) que pertenece a la transición n→ π^*, prohibida por simetría[35,36], la cual también suele estar solapada también por las MLCT. Finalmente, en azul, se marcan las bandas MLCT, que con un máximo entorno los 500 nm, están asociadas a la interacción electrónica entre los orbitales d del Ru y los orbitales vacíos n-π de la terpiridina.

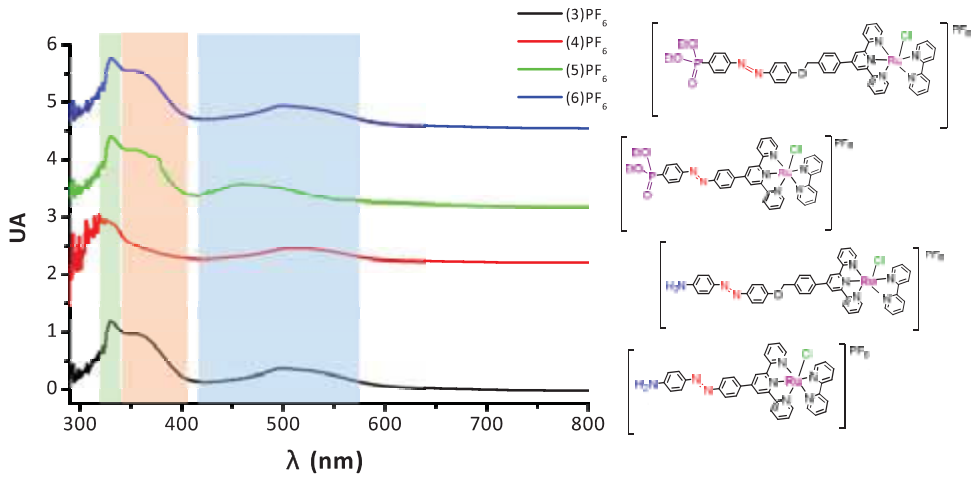


Figura 17: *Espectro de UV-Vis de los complejos* ***(3)PF_6-(6)PF_6*** *en MeOH entre 320 y 800 nm. Los espectros muestran unidades arbitrarias con fines comparativos. UA = unidades arbitrarias.*

Los máximos de absorción y los coeficientes de extinción molar asociados a los complejos estudiados se presentan en la **Tabla 4**. El resto de los espectros UV-Vis se muestran en la **Figura SIXLI** de la **Información Suplementaria.**

Tabla 4: *Datos espectroscópicos UV-vis de los complejos* ***(3)PF$_6$ – (6)PF$_6$****. Condiciones: DCM, 10^{-5} M, cubeta de 1 cm de longitud.*

Complejo de Ru	λ_1 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_2 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_3 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])
(3)PF$_6$	344 ($1{,}2\cdot10^5$)	371 ($1\cdot10^5$)	512 ($4\cdot10^4$)
(4)PF$_6$	323 ($8\cdot10^4$)	368 ($7\cdot10^4$)	508 ($3\cdot10^4$)
(5)PF$_6$	348 ($1{,}2\cdot10^5$)	373 ($1\cdot10^5$)	499 ($4\cdot10^4$)
(6)PF$_6$	329 ($1{,}3\cdot10^5$)	355 ($1\cdot10^5$)	496 ($4\cdot10^4$)

No se observan grandes diferencias entre los espectros electrónicos de los complejos **(3)PF$_6$-(6)PF$_6$**. Los compuestos con ligandos terpiridina flexibles **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$** muestran señales a longitudes de onda ligeramente menores que sus homólogos rígidos **(3)PF$_6$** y **(5)PF$_6$**, así como los que contienen un grupo fosfonato tienen λ mayores que los que contienen un grupo amina como punto de anclaje.

IV

4.2.2.3.2 Complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Los espectros obtenidos para los compuestos de Ru **(8)-(11)** se muestran en la **Figura 18**.

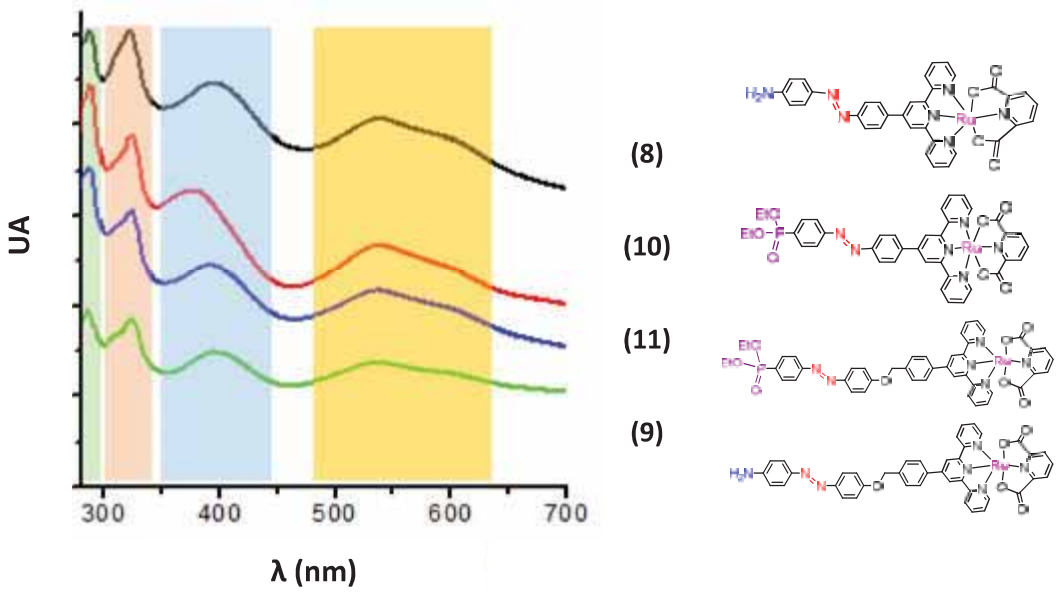


Figura 18: *Espectro de UV-Vis de los compuestos de Ru* ***(8), (9), (10)*** *y* ***(11)*** *entre 260 y 800 nm registrado en DMF. UA= unidades arbitrarias.*

Estos compuestos exhiben cuatro bandas diferenciadas. Las dos primeras, marcadas en verde y rosado con un máximo entorno a los 280 y 340 nm, respectivamente, corresponden a las transferencias de tipo ligando-ligando (π->π*) de los ligandos terpiridina (*terpy-F*) y dipicolínico (*pydic*), donde su desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, en comparación al ligando libre, corrobora la formación del complejo molecular[30,33]. Este hecho también se confirma por la presencia de una banda ligeramente desdoblada a 550-580 nm, marcada en naranja, que se asocia a las transferencias de carga metal-ligando (MLCT): d → π*(dipicolina) y d → π*(terpiridina)[37]. Finalmente, una banda a 380-400 nm, marcada en azul, esta originada por la transición π–π* correspondiente al grupo azobenceno. En este caso, la intensidad de esta indica que los compuestos se encuentran en su estado fundamental, el isómero trans[36].

En la **Tabla 5**, se muestran los máximos de absorción y los coeficientes de extinción molar asociados a los complejos estudiados.

***Tabla 5**: Datos espectroscópicos de los complejos **(8) – (11).** Condiciones: DMF, 10^{-5} M, cubeta de 1 cm de longitud.*

Compuesto Ru	λ_1 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_2 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_3 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_4 [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])
(8)	285 ($2.2\cdot10^5$)	336 ($1.7\cdot10^5$)	396 ($1.1\cdot10^5$)	530 ($9\cdot10^4$)
(9)	290 ($9\cdot10^4$)	338 ($8\cdot10^4$)	386 ($4.5\cdot10^4$)	529 ($4\cdot10^4$)
(10)	289 ($2.2\cdot10^5$)	340 ($1.7\cdot10^5$)	399 ($1.1\cdot10^5$)	527 ($9\cdot10^4$)
(11)	291 ($2.2\cdot10^5$)	341 ($1.7\cdot10^5$)	402 ($1\cdot10^5$)	532 ($8\cdot10^4$)

A parte de una ligera tendencia entre los compuestos que contienen fosfonatos como grupo de anclaje a presentar valores ligeramente mayores de longitud de onda, no se llegan a observar diferencias destacables entre los complejos estudiados, al igual que en el caso de sus equivalentes [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6 (ver **Sección 4.2.2.3.1**).

4.2.3 Estudios de foto-isomerización

Se ha estudiado la foto-isomerización *cis-trans* de los complejos con grupos azobencenos sintetizados en este capítulo, con el fin de establecer su capacidad para comportarse como foto-interruptores moleculares. Para ello, los diferentes complejos se han irradiado durante un determinado periodo de tiempo con luz ultravioleta (λ = 365 nm) con el fin de generar el isómero *cis* **(Figura 19).** La evolución de las muestras irradiadas se ha monitorizado mediante

espectroscopia de UV-Vis.[36,38] Adicionalmente, el proceso se ha monitorizado también mediante espectroscopia de RMN, facilitando así su evaluación y cuantificación.

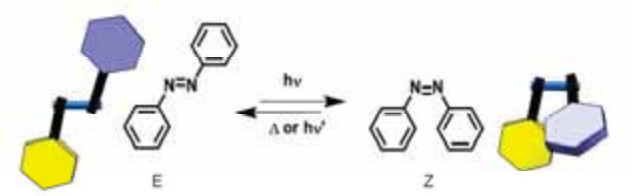


Figura 19: Proceso de foto-isomerización de los azobencenos

4.2.3.1 Foto-isomerización de los complejos tipo (3)PF_6-(6)PF_6

Los complejos **(3)PF_6-(6)PF_6** se han irradiado con luz UV (365 nm) durante una hora en una solución 10^{-5} M en DCM. La evolución de cada muestra se ha analizado registrando el espectro UV-Vis a diferentes intervalos, tal como se muestra en la **Figura 20** para el complejo **(6)PF_6**, como ejemplo representativo. En la **Información Suplementaria (SIXLII)** se pueden consultar el resto de ensayos de foto-isomerización.

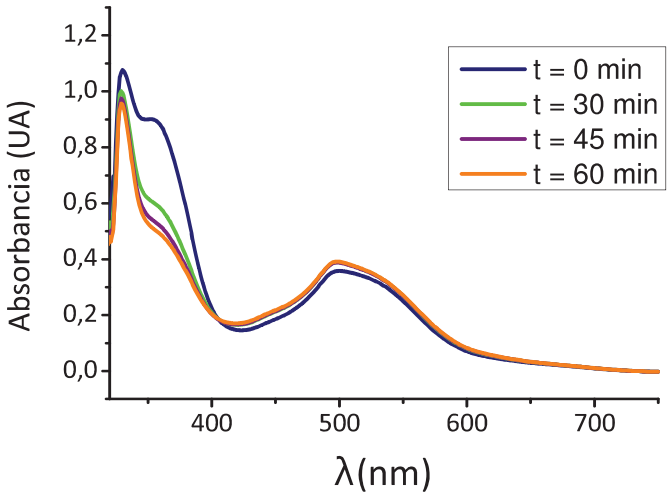


*Figura 20: Espectros UV-Vis entre 300 y 750 nm del proceso de foto-isomerización trans → cis del compuesto **(6)PF_6** (10^{-5} M) a diferentes tiempos de irradiación.*

En el caso del complejo **(6)PF_6** la transformación del isómero *trans* en *cis* se evidencia por una notable disminución de la banda de absorción a 355 nm correspondiente a la transición π→π* del grupo azo combinado con un ligero incremento en la banda centrada a 496 nm que indica la foto-generación del isómero *cis*, tal y como se describió para el ligando **L5** libre (**Capítulo 3**). Este incremento viene dado por la aparición de una banda de menor coeficiente de absorción asociada a este isómero entorno a los 450 nm, la cual queda solapada por la MLCT d → π*. A partir de una hora de irradiación no se observan cambios adicionales significativos en el espectro, lo que indica que se ha alcanzado el estado foto-estacionario.

IV

El mismo comportamiento se observa para el complejo **(4)PF$_6$**, pero no para los complejos **(3)PF$_6$** y **(5)PF$_6$**, en los cuales no se observa formación alguna del isómero *cis* mediante irradiación con luz UV. En los ligandos libres (**L3** y **L6**) se atribuyó este comportamiento a la presencia del sustituyente *p*-aminofenil en el grupo azo. En el caso de los complejos no parece ser esta la causa, puesto que el complejo **(5)PF$_6$** contiene -P=O(OEt)$_2$ como grupo de anclaje. Cabe suponer que en estos casos la conjugación electrónica extendida del ligando terpiridínico, una vez coordinado al núcleo metálico, bloquea electrónicamente la transformación *trans-cis*.

Igual que en el caso de los ligandos libres (**L5** y **L6**), se han realizado estudios del proceso de isomerización inverso, es decir, de la isomerización *cis*→ *trans* una vez irradiada la muestra a λ = 355 nm hasta alcanzar el estado foto-estacionario e irradiar seguidamente con luz UV a λ = 255 nm para acelerar el proceso de relajación hacia el isómero *trans*. Mediante el estudio de la evolución de la absorción correspondiente a la transición π→π* del grupo azo (λ ≈ 360 nm) se ha podido confirmar que el proceso responde a una cinética de primer orden y calcular las constantes de velocidad del proceso. Como ejemplo, se muestra en la **Figura 21**, el gráfico de la evolución de la absorbancia vs. tiempo de la foto-isomerización *cis*→*trans* del complejo **(6)PF$_6$**, así como la representación de la expresión de la cinética de primer orden para el cálculo de la constante de velocidad.

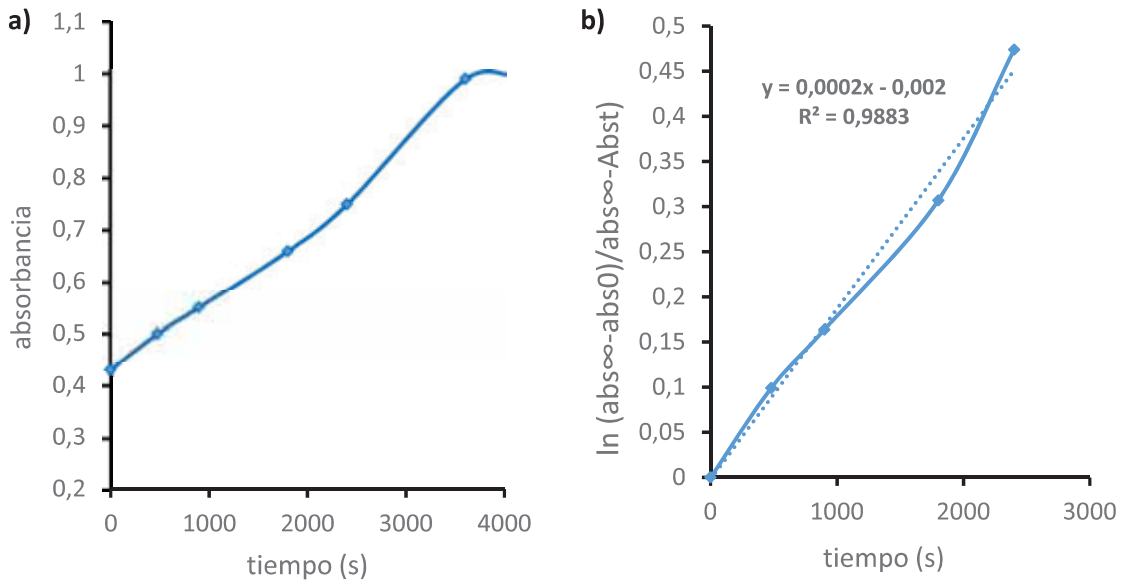


Figura 21: *Isomerización cis-> trans del complejo* ***(6)PF$_6$*** *(10^{-5} M en DCM) irradiando a λ= 255 nm . a) Absorbancia en la banda a λ= 356 nm vs. tiempo. b) Representación gráfica del ln(Abs_∞-A_0/ Abs_∞-A_t) vs tiempo (s).*

El mismo estudio cinético se realizó para el complejo **(4)PF$_6$**. Los datos cinéticos extraídos de las gráficas, constantes de velocidad y tiempos de vida media de la especie *cis*, se muestran en la **Tabla 6**. En **Información Suplementaria (SIXLVII-SIXLIVIII)** pueden encontrarse las gráficas y cálculos realizados para su obtención.

Tabla 6: *Datos cinéticos de los complejos **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$** para el proceso de fotoisomerización cis → trans.*

Complejo de Ru	$\Delta A_{\pi\rightarrow\pi^*}$ *	k (s^{-1})	$\tau_{1/2}$(s)
(4)PF$_6$	0,15	$7 \cdot 10^{-4}$	990
(6)PF$_6$	0,40	$2 \cdot 10^{-4}$	3465

* $\Delta A_{\pi\rightarrow\pi^*}$ = Absorbancia a $\lambda=\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$ (isómero trans) – Absorbancia a $\lambda= \lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$ (isómero cis)

Observando los datos de la **Tabla 6**, se evidencia que el isómero *cis* del complejo **(6)PF$_6$** es más estable que el correspondiente al compuesto **(4)PF$_6$**. Este comportamiento concuerda con la naturaleza del azobenceno que contienen estos complejos. Como ya se comentó anteriormente, los aminoazobencenos, como el que contiene el complejo **(4)PF$_6$,** se caracterizan por presentar procesos de foto-isomerización más rápidos que el de los azobencenos substituidos con otros grupos funcionales (**Capítulo 3**). Esta es la razón por la cual se acorta notablemente el tiempo de vida media de su isómero *cis*.[36,39]

IV

4.2.3.2 Estudios por RMN de la foto-isomerización de los complejos (4)PF$_6$ y (6)PF$_6$

El proceso de foto-isomerización puede seguirse también mediante ^{1}H-RMN, dado que la isomerización *trans-cis* altera la simetría molecular y modifica los desplazamiento químicos de los protones, especialmente de los más cercanos al grupo azo. Para ello se han registrado los espectros iniciales correspondientes a los complejos en configuración *trans* y los mismos espectros después de irradiar las muestras con luz UV durante un periodo de tiempo determinado para asegurar la transición a isómero *cis*. En estos estudios, siempre nos referiremos al isomero *cis*, como el máximo porcentaje posible que se logra alcanzar (estado foto-estacionario), y no al isómero puro. Este comportamiento generalmente ocurre en los compuestos azobencénicos, en que no existe una conversión completa entre los dos isómeros, sino que siempre existe una parte en equilibrio estre las dos especies. En la **Figura 22** se muestra el estudio realizado para el complejo **(6)PF$_6$**, donde aparece en negro el espectro registrado inicialmente para el isómero *trans* y en rojo el mismo espectro después de la aplicación de la luz ultraviolada durante 2h y que corresponde al isómero *cis.*

Los cambios más significativos se aprecian en la señal entorno a los 5.4 ppm, asociada a los protones del grupo -CH_2, y a 7.1 ppm, asociada al ligando 2,2'-bipiridina, donde aparece un nuevo doblete y el triplete inicial se transforma en cuadruplete. Este cambio sugiere un pliegue en la molécula, de manera que el anillo aromático más externo del azobenceno se encuentra cerca de del ligando 2,2'-bipiridina.

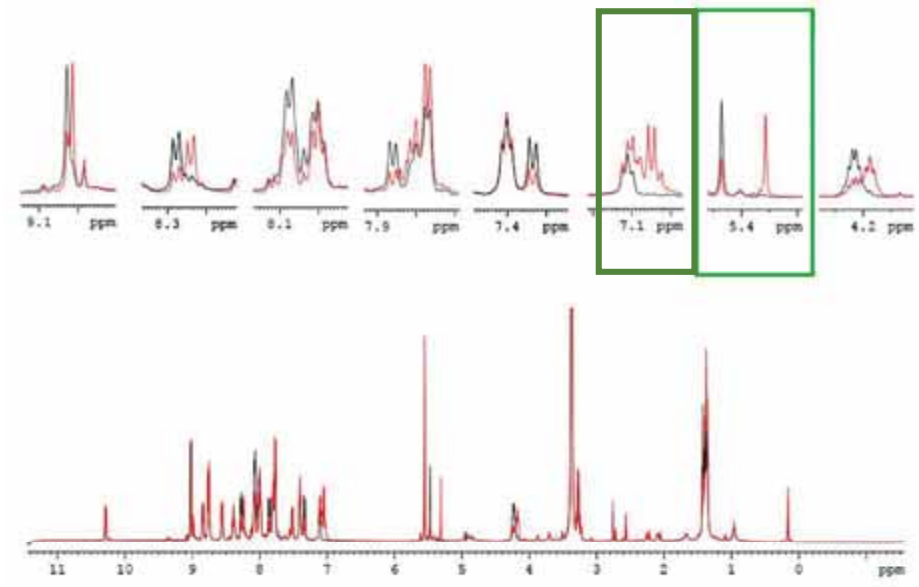


Figura 22: *Espectro de RMN-^{1}H del complejo* ***(6)PF$_6$*** *(500MHz, Acetona-d$_6$, 298K) registrado en un tubo de cuarzo. En negro se muestran las señales de protón del isómero trans y en rojo las del isómero cis, en referencia al grupo azobenceno.*

Dado que el complejo **(6)PF$_6$** incorpora en su estructura molecular un grupo fosfonato, el proceso de foto-isomerización también puede seguirse por resonancia magnética de ^{31}P. Después de irradiar el complejo con luz UV durante dos horas, como en los experimentos anteriores, se obtuvo el espectro de ^{31}P{^{1}H}-RMN que se presenta en la **Figura 23**. Este espectro muestra dos singuletes, uno mayoritario a 16,6 ppm asociado al isómero *cis* fotogenerado, y otro a 16,8 ppm correspondiente al isómero *trans* remanente.

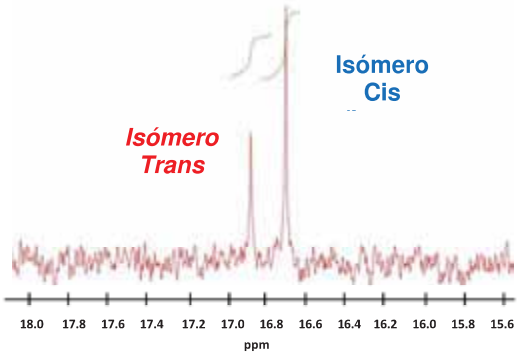


Figura 23: *Espectro RMN-^{31}P desacoplado de protón del complejo molecular* ***(6)PF$_6$*** *realizado en Acetona-d$_6$ a 400 MHz después de dos horas de exposición a la luz UV.*

Una solución del complejo **(6)PF$_6$**, la cual se irradió previamente con luz UV (365 nm) durante el mismo tiempo que anteriormente, y que se encuentra en el estado foto-estacionario para el isómero *cis* (se observa en la **Figura 22**), se deja alcanzar estado estacionario (isómero *trans*) mediante relajación espontanea en la oscuridad. Durante este tiempo se registraron espectros de ^{1}H-RMN cada minuto, durante un período de 15 horas. El resultado se muestra en la **Figura 24**.

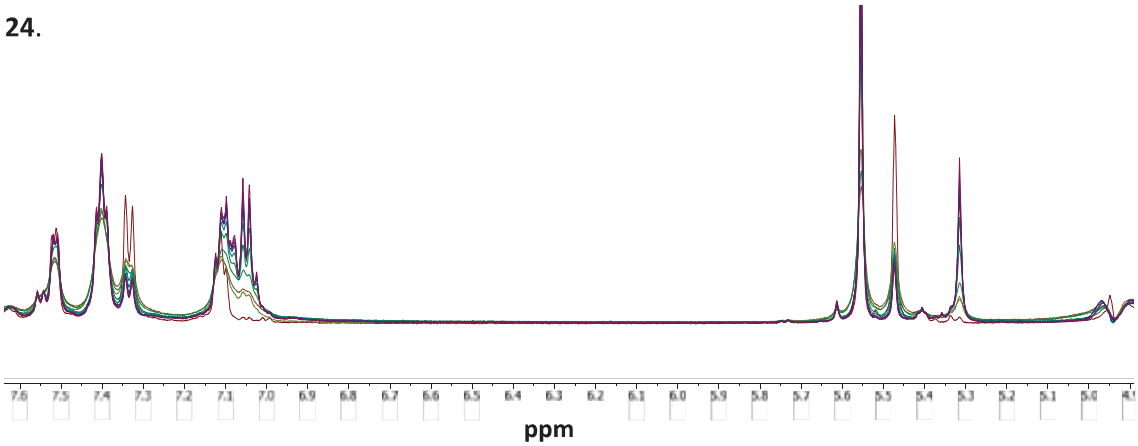
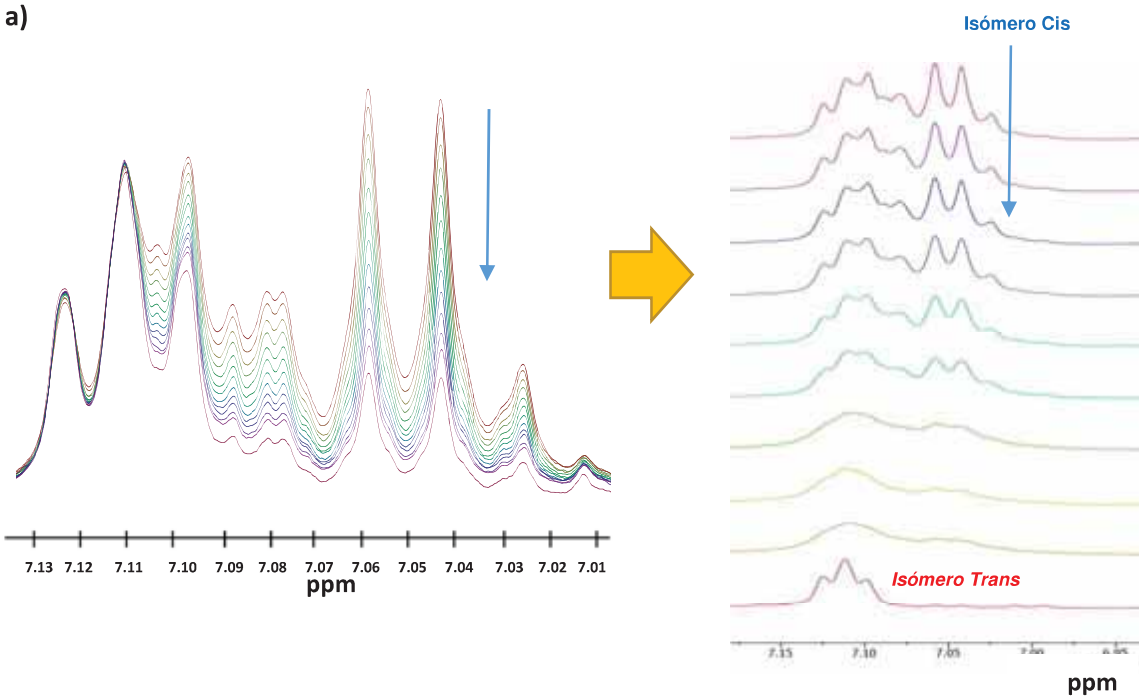


Figura 24: *Espectros de RMN-^{1}H de **(6)PF$_6$** (acetona-d$_6$, 500 MHz, región entre 7.6 y 4.5 ppm) durante el proceso de relajación térmica cis → trans.*

El proceso de isomerización *cis-trans* puede seguirse perfectamente centrando la atención en las regiones del espectro donde los cambios son más acentuados: entre 7.1-7.0 ppm y entre 5.6-5.2 ppm (**Figura 25**).

a)



IV

b)

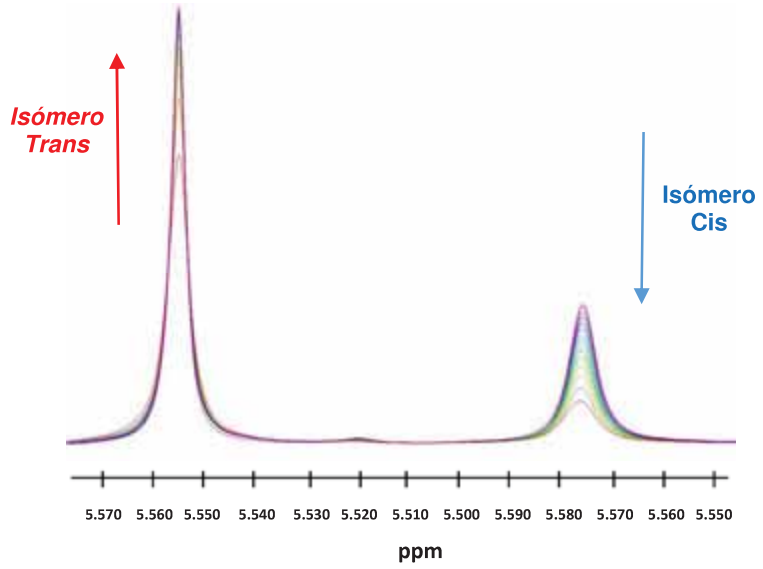


*Figura 25: Espectros de RMN-^{1}H de **(6)PF$_6$** (acetona-d$_6$, 500MHz) durante el proceso de relajación térmica cis → trans. a) Región aromática entre 7.1-7.0 ppm y b) Región alifática*

La evolución de estas dos señales frente al tiempo (mediante el estudio de sus integrales) permite generar el gráfico de la **Figura 26** donde se representa el porcentaje de isómeros *cis* y *trans* presentes en la muestra durante el proceso inicial de irradiación (λ = 360 nm) de 2 h, que promueve la transición *trans* → *cis* y la posterior relajación espontanea *cis* → *trans.*

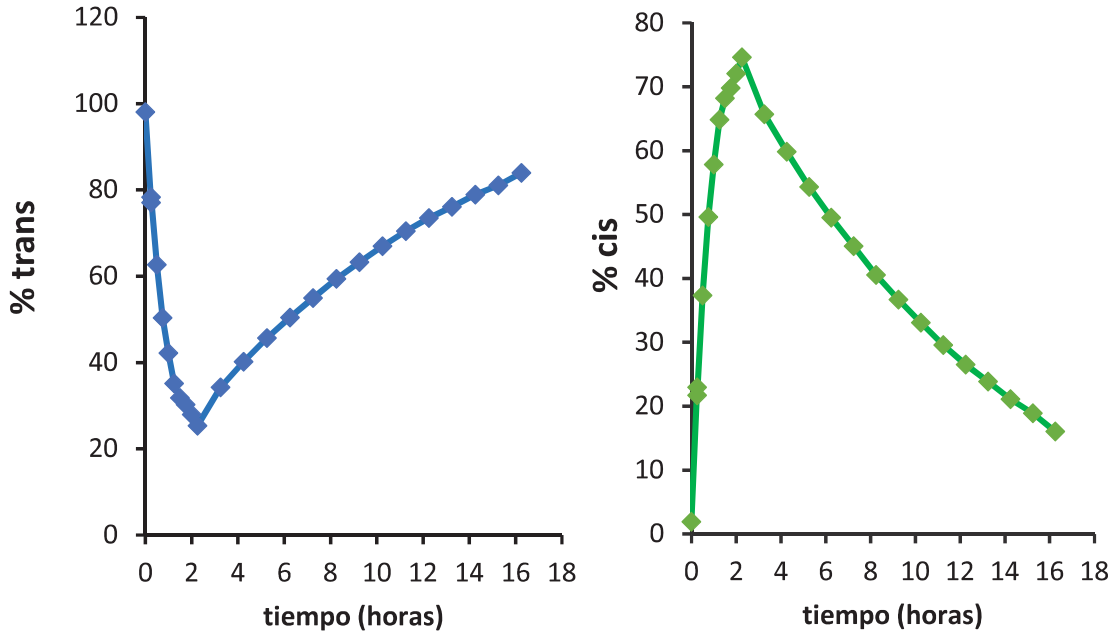


Figura 26: Porcentaje de isómero trans (azul) y de cis (verde) presentes vs. tiempo para la isomerización trans → cis (primeras dos horas) y cis → trans (de 2h a 16 h)

Observando los gráficos anteriores se puede observar que la irradiación del isómero *trans* inicial del complejo **(6)PF$_6$** durante 2 h promueve la formación del isómero *cis* en un 80%, con un 20% de *trans* remanente. El proceso de relajación posterior en la oscuridad genera de nuevo el isómero *trans* en un 80 %, quedando un 20 % en forma *cis*.

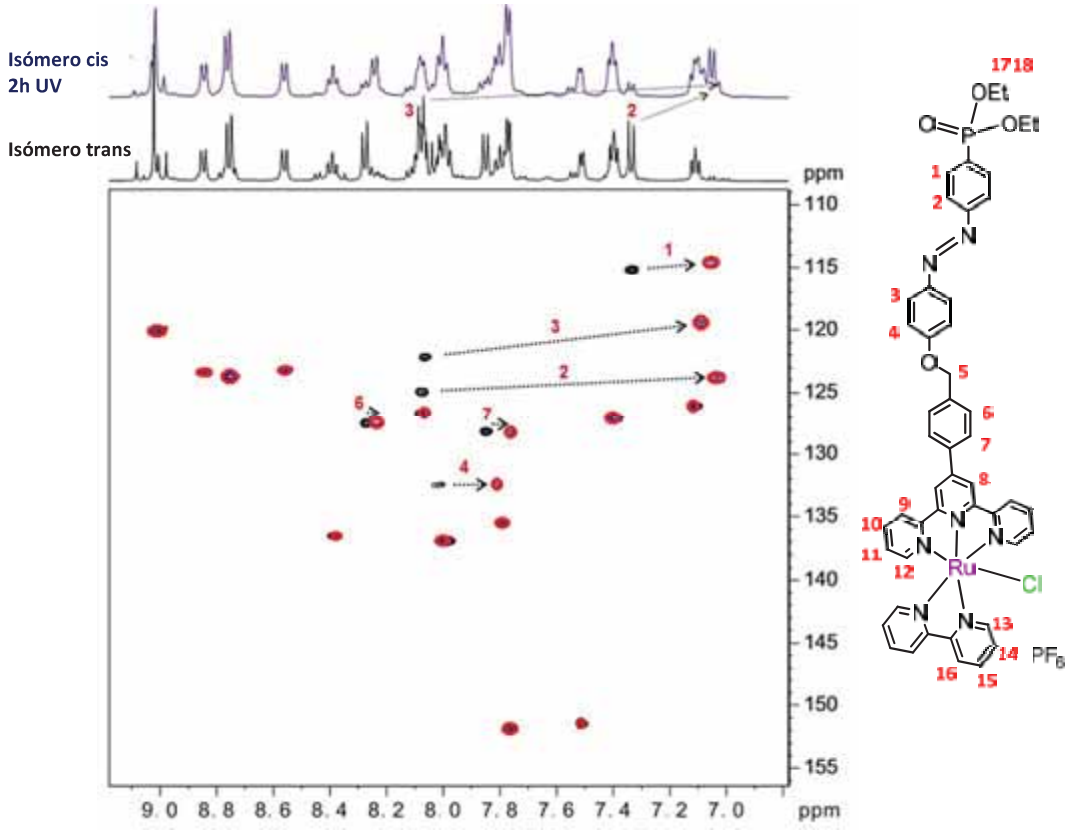


Figura 27: *Experimento 2D-HSQC registrado en Acetona-d$_6$ (500 MHz, 298K) del isómero trans del complejo **(6)PF$_6$** (negro) y su correspondiente isómero cis (azul-rojo).*

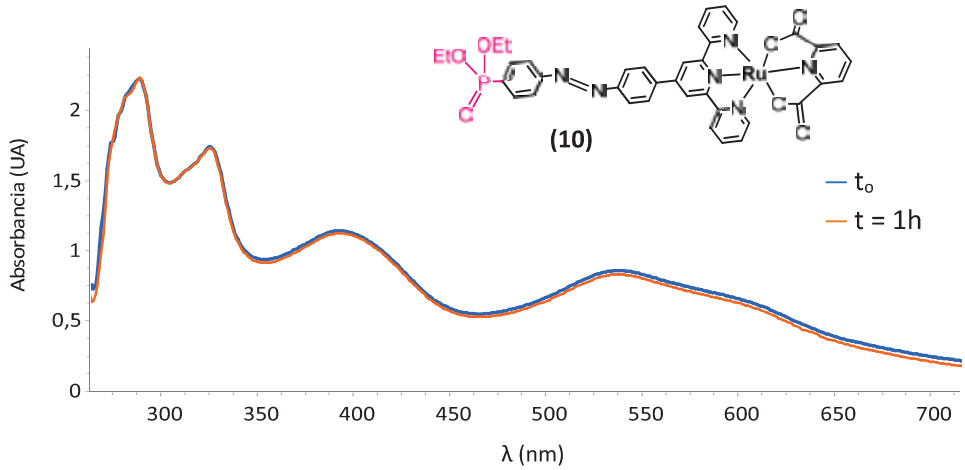
Otras técnicas de RMN que se han utilizado para seguir este proceso, son los experimentos bidimiensionales ^{1}H-^{13}C{^{1}H} como el HSQC. Esta técnica nos permite comprender como afecta la isomerización del grupo azobenceno al conjunto de la estructura molecular. En la **Figura 27** se muestran, de forma combinada, los experimentos 2D-HSQC de los isómeros *cis* y *trans* del azobenzeno en el complejo **(6)PF$_6$**, a fin de observar cómo se ven afectados los desplazamientos de carbonos y protones en un isómero respecto al otro. El efecto más acusado se observa para los protones 2 y 3, que son los más cercanos al grupo azo, y que sufren un desplazamiento de en torno a 1 ppm. Los protones 1 y 4, que pertenecen también a los anillos azobencénicos, se ven igualmente afectados, pero en menor medida, al estar situados más lejos del grupo azo. Los protones 6 y 7 también se ven ligeramente desplazados, puesto que cuando se adopta la configuración *cis*, dichos protones se ven afectados por la cercanía del anillo aromático que contiene el grupo fosfonato.

4.2.3.3 Foto-isomerización de los complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Tal y como se ha realizado para los complejos de tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]^{PF6}$, también se han llevado a cabo estudios de foto-isomerización de los complejos de Ru **(8)-(11)** en disolución y solo algunos de ellos se han mostrado activos en las condiciones experimentales usadas. También en este caso existen diferencias entre los complejos que presentan en su estructura un sistema π totalmente conjugado, **(8)** y **(10)**, y los que no, **(9)** y **(11)**. En el caso de los sistemas conjugados, independientemente de si el grupo de anclaje es una amina o un fosfonato, no se ha apreciado cambios en su espectro de UV-Vis después de exposición prolongada a la luz UV.

A modo de ejemplo de este comportamiento diferenciado, en la **Figura 28** se muestra el espectro UV-Vis de las soluciones 10^{-5} M en DMF de los complejos **(10)** y **(11)**, ambos con fosfonato como grupo de anclaje, antes y después de ser irradiados con luz UV (λ = 365 nm) durante una hora. Los espectros de los complejos **(8)** y **(9)** pueden consultarse en la **Información Suplementaria (Figura SIXLVI).**

a)



b)

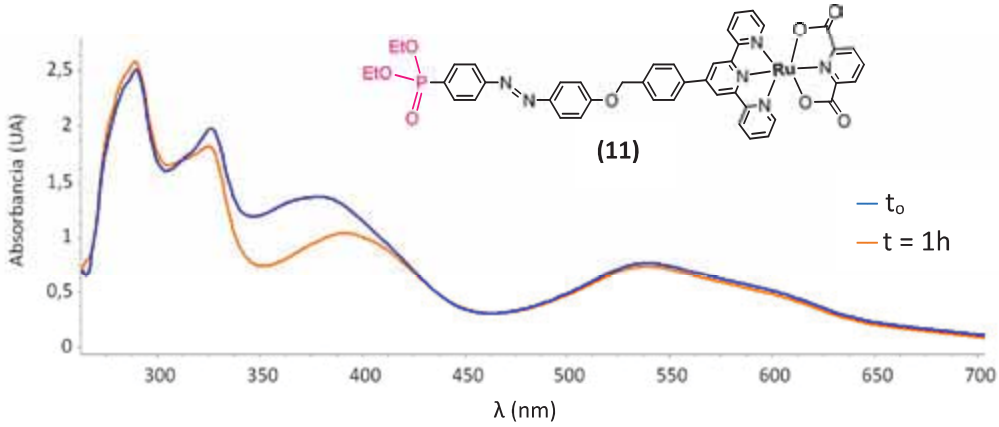


Figura 28: *Proceso de foto-isomerización trans → cis para los complejos de Ru a)* ***(10)*** *y b)* ***(11)*** *realizados en una solución 10^{-5} M en DMF.*

Mientras que en el caso del complejo **(10)**, (**Figura 28a**), no se observa ningún proceso de isomerización, aún y con exposiciones largas a la luz UV, en el caso de su homologo más flexible, el complejo (**11)**, se detecta la aparición del isómero *cis* de forma clara ya después de una hora de irradiación. La clave para explicar esta marcada diferencias de comportamiento parece ser el diferente grado de comunicación electrónica entre los orbitales *d* del metal y los del grupo azobenceno, lo que provoca el *quenching*. Esta teoría ha sido postulada en la literatura por H. Nishihara y col., a partir de un estudio de foto-isomerización *cis/trans* de complejos de Ru y Rh con terpiridinas funcionalizadas con azobencenos.[35] Estos autores observaron que en el caso de los complejos de Ru(II) el proceso de foto-isomerización se veía bloqueado mientras que esto no ocurría en el caso de los complejos de Rh(III), donde se daba con normalidad. A partir de la combinación de espectroscopia de absorción transitoria y estudios teóricos el estudio concluye que los orbitales *d* del Ru y los π-π* del grupo azo son muy cercanos en energía, lo que implica que el proceso de isomerización se vea frenado por la transferencia de energía procedente de la capa MLCT del metal (**Figura 29b)**. En cambio, en el caso del Rh, estos orbitales moleculares se encuentran lo suficientemente lejos energéticamente el uno del otro como para que la isomerización no se vea afectada **(Figura 29a).**

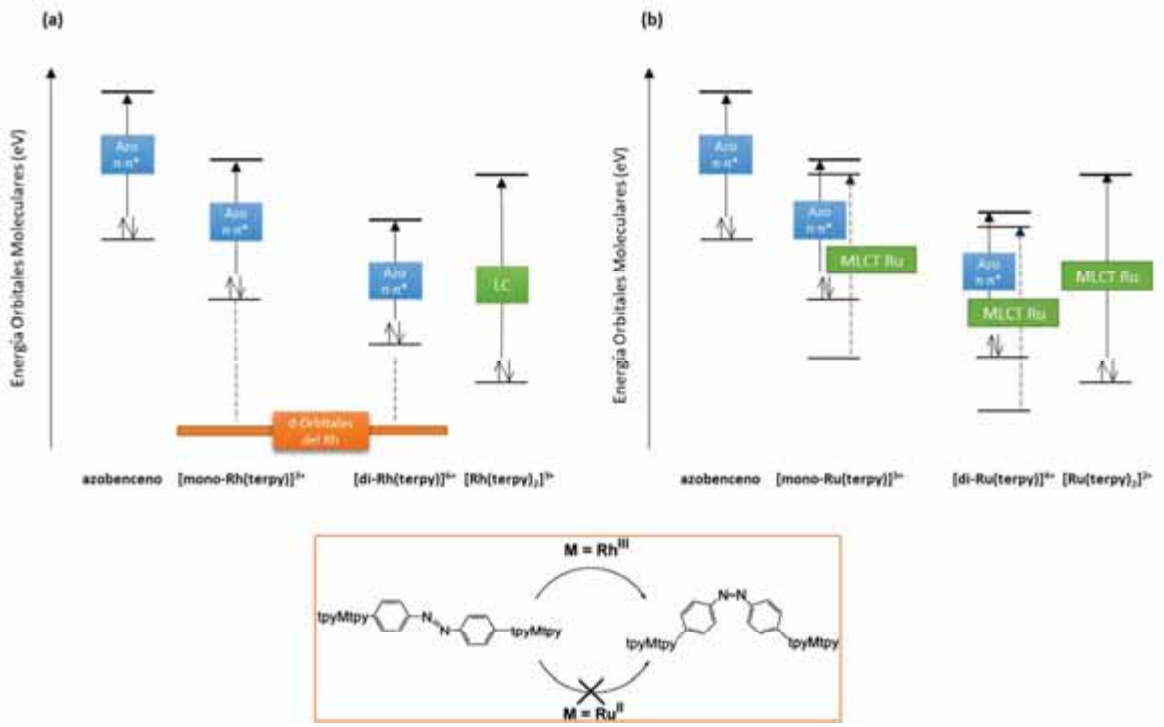


Figura 29: Diagrama de orbitales moleculares de los complejos funcionalizados con terpiridinas azobencénicas de a) rodio b) rutenio, reeditado desde de Inorg. Chem., ***2001***, 40 (19), pp 4986–4995

Nuestros resultados prueban pues que la existencia de conjugación electrónica generalizada en a través del sistema π del ligando terpiridínico con las bandas MLCT del Ru, se ve favorecida cuando el azobenceno se encuentra en su forma *trans*, lo que incrementa su estabilidad y bloquea la transición al isómero *cis*. Cuando dicha conjugación se rompe por efecto de la presencia del grupo -CH_2-O-, disminuye la estabilidad del isómero *trans* y es posible la foto-isomerización, puesto que ya no existe la comunicación electrónica con las bandas MLCT del centro metálico. Por lo tanto, se evidencia que los sistemas sintetizados con una estructura rígida, tanto los de tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]^{PF6}$, no son buenos candidatos para actuar como foto-interruptores, igual que sucedía con sus equivalentes de tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]. Es por ello que nos centraremos en estudiar la foto-isomerización de los sistemas no conjugados: **(9)** y **(11).**

Para ello se han realizado estudios del proceso de isomerización inverso, es decir, de la isomerización *cis*→ *trans* una vez irradiada la muestra a λ = 360 nm hasta alcanzar el estado fotoestacionario e irradiar seguidamente con luz UV a λ = 254 nm para acelerar el proceso de relajación hacia el isómero *trans*. Mediante el estudio de la evolución de la absorción correspondiente a la transición π→π* del grupo azo (λ ≈ 360 nm) se ha podido confirmar que el proceso responde a una cinética de primer orden y calcular las correspondientes constantes de velocidad. Como ejemplo, se muestra en la **Figura 30** el gráfico de la evolución de la absorbancia vs. tiempo de la foto-isomerización *cis*→*trans* del complejo **(11)**, así como la representación de la expresión de primer orden para el cálculo de la constante de velocidad.

a)

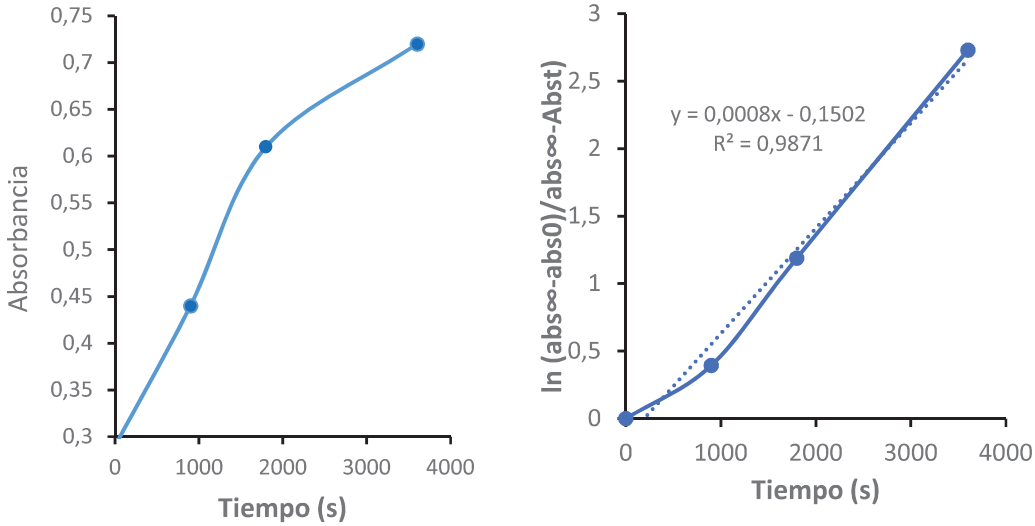


Figura 30: *Seguimiento del proceso de isomerización cis-> trans irradiando a una λ= 254 nm a una disolución 10^{-5} M en DMF del complejo **(11)**. a) Gráfica de absorbancia en la banda (λ= 356 nm) vs. tiempo. b) Representación gráfica del ln(Abs_{∞}-A_0/ Abs_{∞}-A_t) vs tiempo (s).*

El mismo estudio cinético se realizó para el complejo **(9)** y los datos cinéticos extraídos de las gráficas, las constantes de velocidad y tiempos de vida media calculados de los isómeros *cis* de ambos complejos, se muestran en la **Tabla 7.** En el capítulo de **Información Suplementaria (SIXLVI-SIXLIVIII)** pueden encontrarse las gráficas y cálculos realizados para su obtención.

Tabla 7: *Datos cinéticos de los complejos* ***(9)*** *y* ***(11)*** *para el proceso de foto-isomerización cis → trans. *$\Delta Abs_{\pi\rightarrow\pi^*}$ = Absorbancia $\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$* (antes de irradiar a isómero cis) - *Absorbancia $\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$* (después de irradiar a isómero cis).

Ligando	$\Delta Abs_{\pi\rightarrow\pi^*}$ *	k (s^{-1})	$\tau_{1/2}$(s)
(9)	0,09	$1 \cdot 10^{-4}$	693
(11)	0,26	$9 \cdot 10^{-5}$	770

Igual que en el caso anterior, los compuestos que contienen azobencenos *normales* (R= $P(O)OEt_2$) presentan tiempo de vida media del isómero *cis* más altos que los que contienen esqueletos de tipo aminoazobenceno.

4.2.5 Epoxidación Catalítica de Alquenos

La capacidad para oxidar alquenos a sus correspondientes epóxidos se ha estudiado para todos los complejos de Ru sintetizados en este capítulo, así como para sus compuestos híbridos en TiO_2 o soportes de carbono. Tal y como se ha explicado en la Introducción de esta tesis doctoral (Cap. 1), los complejos de Ru pueden catalizar procesos oxidativos a través de diferentes mecanismos y especies activas según los ligandos que formen su esfera de coordinación y los oxidantes de sacrificio utilizados en cada caso. Así, los complejo tipo $[RuCl(terpy)(bpy)]PF_6$ catalizan la formación de epóxidos a través de grupos transferibles de oxígeno, utilizando ioduros hipervalentes o persulfatos como co-oxidantes[23,24,40] Por otro lado, los complejos tipo [Ru(terpy)(pydic] epoxidan dobles enlaces mediante la transferencia de grupos peroxo al utilizar peróxidos o alquilhidroxoperóxidos como oxidantes de sacrificio [2–5,13,15,41,42].

4.2.5.1 Epoxidación de alquenos en medio homogéneo catalizada por complejos $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]PF_6$.

Se ha evaluado la capacidad catalítica de los complejos $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]PF_6$ sintetizados en este capítulo en la epoxidación de olefinas, escogiendo *cis*-β-metilestireno como substrato modelo, dado que como se ha explicado en la parte introductoria, la selectividad cis/trans en los procesos de epoxidación es un factor importante. Como agente oxidante, se ha escogido el

ioduro hipervalente (diacetoxiyodo)benceno, $PhIOAc_2$ (**Figura 31)**. La evolución de las reacciones catalíticas se ha monitorizado mediante cromatografía de gases (GC) y los productos generados se han identificado por comparación de sus tiempos de retención respecto a los de los correspondientes compuestos puros comerciales.

Figura 31: *Epoxidación del alqueno cis-β-metilestireno con diacetiodobenceno ($PhIOAc_2$) y un catalizador molecular de Ru*

Las reacciones catalíticas se han realizado en 1,2-dicloroetano desgasado con N_2 siguiendo las condiciones detalladas en la **Tabla 8,** extraídas de trabajos anteriores del grupo de investigación,[43] y utilizando (diacetoxiyodo) benceno como agente oxidante**.** La cantidad de catalizador de Ru es de 2.5 mmoles y la relación molar Cat:Sust:Ox es de 1:100:200. Se añaden 5 mmoles de agua al medio de reacción 2h antes del inicio de la catálisis para promover la formación *in situ* de la especie PhIO a partir de la reacción de $(PhIOAc)_2$[43] y la transformación del cloro-complejo inicial (Ru-Cl) al correspondiente aquo-complejo (Ru-H_2O). Esta transformación en el mismo medio de reacción en aquo-complejo de los compuestos Ru-Cl, y posteriormente en la especie oxidada Ru^{IV}=O, se ha demostrado para las mismas reacciones de epoxidación en trabajos anteriores del grupo de investigación[44–47] y nos permite utilizarlos directamente, ahorrando así un paso de sintético.

Tabla 8: *Condiciones experimentales de la reacción de epoxidación para los complejos moleculares de Ru tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)PF_6*

	Reactivos	**Cantidad (mmol)**
Substrato	*cis*-β-metilestireno	2.5
Oxidante	$PhIOAc_2$	5
	H_2O destilada	5
Cat. de Ru	**(1)PF_6 – (6)PF_6**	0.025
Patrón Interno	Bifenilo	1
Disolvente	1,2-dicloroetano	12.6

Después de un periodo de incubación, en el que se genera las especies antes explicadas, al mantener durante 2h a temperatura ambiente de la mezcla de reacción: catalizador (0.025

mmol), oxidante (5 mmol), patrón interno (1 mmol) y agua destilada (5 mmol) en 1 mL de 1,2-dicloroetano (12.6 mmol) previamente desgasado con N_2. Una vez pasado este período, se añade *cis*-β-metilestireno (2.5 mmol) a la mezcla y se recogen muestras a diversos tiempos de reacción, las cuales se analizan por cromatografía de gases.

En la **Tabla 9** se muestran los resultados obtenidos para el conjunto de complejos estudiado al final de la catálisis, es decir, cuando se observa una estabilización de la conversión. El correspondiente *cis*-epóxido (óxido de 1-fenil-propileno) se ha detectado por GC como producto mayoritario en todos los casos. Como subproductos, también se han detectado benzaldehído y *trans*-epóxido en menor cantidad.

Tabla 9: *Epoxidación catalítica de cis-β-metilestireno para los complejos moleculares con estructura [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6*

Entrada	Complejo	Conversión %	Rendimiento (%)			Tiempo (horas)	TON
			cis-Epóxido	*trans-Epóxido*	*Benzaldehído*		
1	**[RuCl(terpy)(bpy)]PF_6**	100	14	2	2	68	126
2	**(1)PF_6**	100	31	1	2	5	320
3	**(3)PF_6**	100	30	1	3	5	322
4	**(4)PF_6**	100	40	1	3	22	420
5	**(5)PF_6**	100	32	1	4	5	366
6	**(6)PF_6**	100	48	2	5	22	477

TON= (mmol de *cis*-epóxido final/mmol Ru-cat). TON máx: 1000

En la **Figura 32** se muestra, con fines comparativos, la cinética de la epoxidación catalítica del alqueno para el conjunto de complejos de Ru estudiados en la presente sección.

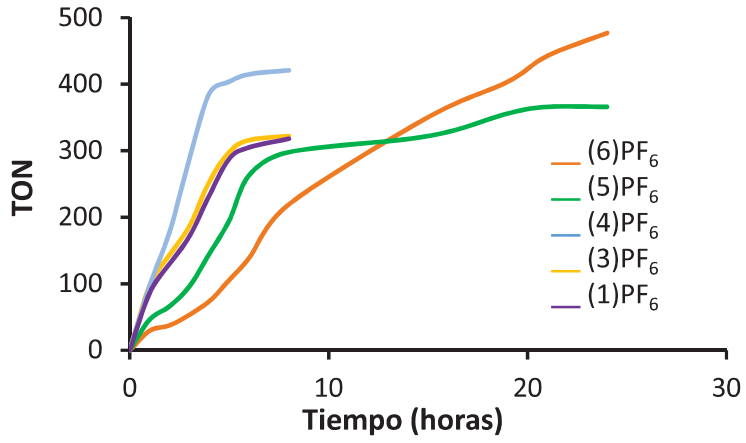


Figura 32: *Gráfico de la evolución vs. tiempo del TON asociado a la generación de cis-epóxido.*

Todos los sistemas estudiados, ofrecen una mejora substancial sobre el compuesto no funcionalizado (entrada **1**). Todos alcanzan la conversión completa del substrato (100 %), siendo, según los datos descritos en la **Tabla 9** y el gráfico en la **Figura 34**, el complejo **(4)PF$_6$** (entrada **4**, **Tabla 9)** el que consigue la máxima conversión en menor tiempo. Por otro lado, **(6)PF$_6$** (entrada **6**, **Tabla 9**), aunque presenta la cinética más lenta, es el complejo que alcanza el TON más alto de los cinco sistemas estudiados. Son pues, los sistemas con terpiridinas flexibles (**(6)PF$_6$** y **(4)PF$_6$)** los que mejor resultado dan en términos de rendimiento y TON, con un valor de TON de 420 (44% de rendimiento) y 477 (55% rendimiento), respectivamente, de un máximo de 1000 TON. Los compuestos que contienen terpiridinas rígidas (**(3)PF$_6$** y **(5)PF$_6$)** (**entradas 3** y **5**), obtienen valores de TON algo menores, 322 TON con un rendimiento del 34% para el compuesto **(3)PF$_6$** (entrada 3) y de 366 TON (37% de rendimiento) para el compuesto **(5)PF$_6$**, los cuales obtienen resultados similares a **(1)PF$_6$** (entrada **2**): 320 TON y un rendimiento del 34 %.

Respecto a la selectividad del proceso, la selectividad hacia el *cis*-epóxido vs. otros productos de la rotura del doble enlace C-C es moderada, detectando en los experimentos pequeñas cantidades de benzaldehído, y la cual sugiere la formación de otras especies no detectadas por GC, tales como ácidos o dioles. Dentro de la propia reacción de epoxidación, la selectividad hacia el epóxido *cis* respecto al *trans* es muy alta, siendo prácticamente cuasi-estereoselectiva en todos los casos, alcanzando el mejor resultado para el complejo **(6)PF$_6$**, seguido de **(4)PF$_6$**, los cuales no contienen ligandos terpiridínicos con un sistema π- conjugado. Los compuestos de las entradas **2**, **4** y **5** exhiben, igual que en el caso de los valores de TON y rendimiento, valores muy similares entre ellos.

4.2.5.2 Epoxidación de alquenos en medio homogéneo catalizada por complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]

Se han evaluado las habilidades catalíticas de los complejos sintetizados tipo [RuCl(terpy-F)(pydic)] en la epoxidación de olefinas, usando medios y condiciones similares a las descritos para los complejos de tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF$_6$. Las reacciones catalíticas realizadas se llevaron a cabo siguiendo las condiciones expuestas en la **Tabla 10**, las cuales han sido extraídas de la literatura, de los trabajos previos del grupo de Beller.[2] Tal y como se ha comentado en el capítulo introductorio (**Cap. 1**), aunque Nishiyama y col. utilizaron el catalizador **[RuCl(terpy-F)(pydic)]** en la epoxidación del *cis*-β-metilestireno junto con PhIOAc$_2$ como agente oxidante,[23] fueron Beller y col., que mediante el uso de oxidantes más suaves y más respetuosos con el medio ambiente, como el H_2O_2 y el tBuOOH,[2,5,15] los que obtuvieron unas condiciones óptimas, que son las que se han seleccionado para la realización de los experimentos de la **Tabla 11**.

Finalmente, cabe recalcar que, en el caso de la anterior familia de compuestos, [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6, el uso de este tipo de oxidantes no es posible porque no son capaces de alcanzar el estado de oxidación Ru(IV), que es la especie activa para la epoxidación. Así pues, el uso de estos catalizadores abre la posibilidad de utilizar vías más sostenibles y limpias para la obtención de époxidos.

Las reacciones se llevaron a cabo en alcohol tert-amilíco con el fin de prevenir la formación de subproductos derivados de la propia oxidación del disolvente por el uso de peróxidos o de la reacción del epóxido formado y el disolvente. Todos los experimentos se dejaron evolucionar durante 16 h, tal y como se describe en el protocolo descrito en la literatura,[5] y se pararon añadiendo agua y un reductor (Na_2SO_3). Después de extraer los productos presentes en la fase orgánica por extracción líquida, la cantidad final de *cis*-époxido, *trans*-epóxido y benzaldehído derivados de la reacción fueron determinadas a partir de GC. Los resultados más remarcables para cada complejo de Ru estudiado se representan en la **Tabla 11.**

Tabla 10: *Condiciones experimentales de la reacción de epoxidación para los complejos moleculares de Ru tipo [Ru(terpy-F)(pydic)]*

	Reactivos	**Cantidad (mmol)**
Substrato	*cis*-β-metilestireno	2.5
Oxidante	Sol. aq de H_20_2 al 30 %	5
Ru-cat	**(7)-(11)**	0.025
Patrón Interno	Bifenilo	1
Disolvente	alcohol tert-amílico	9.2

La reacción se realiza en un tubo Schlenk de 10 ml, en el cual se agita bajo atmosfera inerte una solución del complejo de Ru en alcohol tert-amilíco (9 mL) durante 10 min. Después se añaden el sustrato (0.5 mmol) y el bifenilo (91 mg, 1 mmol), y seguidamente la solución de H_2O_2 30% (170 µL, 1.5 mmol) en alcohol tert-amilíco (830 µL, 9.2 mmol) durante un periodo de 12 h con una bomba de jeringa (volumen final de 1 mL). La adición lenta del oxidante evita tanto la degradación del catalizador, como la del sustrato y asegura la reproducibilidad del método. Después de dicho periodo de tiempo, las reacciones se paran añadiendo 1 mL de una solución acuosa al 10% de Na_2SO_3, que elimina la H_2O_2 en exceso, y la mezcla se extrae tres veces con 5 mL de acetato de etilo. Las muestras se analizaron y se determinaron por cromatografía GC-FID.

Tabla 11: *Resultados de la epoxidación catalítica de cis-β-metilestireno para los complejos* ***(7)*** *-* ***(11)****, junto los los obtenidos para el complejo [Ru(terpy-F)(pydic)].*

Entrada	Complejo	Conversión %	Rendimiento (%)			TON
			Cis-Epóxido	*Trans-Epóxido*	*Benzaldehído*	
1	**[Ru(terpy)(pydic)]**	100	80	0	0	161
2	**(7)**	22	21	0	1	57
3	**(8)**	12	12	0	0	34
4	**(9)**	100	83	1	1	167
5	**(10)**	27	27	0	0	57
6	**(11)**	49	47	1	1	97

Ratio (cat:sustr:ox:PI): 1:200:600:176. Tiempo final: 16h

En los resultados presentados en la **Tabla 11**, se puede observar que hay una clara selectividad hacia la generación de *cis*-epóxido en todos los casos. Esta tendencia se observa tanto en los casos donde las conversiones son relativamente altas (complejos **(9)** y **(11),** entradas **4** y **6,** respectivamente) como cuando estas son bajas (complejos **(7)**, **(8)** y **(10),** entradas **2, 3** y **5,** respectivamente). Cabe destacar también, que la presencia de *trans*-epóxido o benzaldehído es muy escasa o prácticamente nula en todos los casos, por lo que la reacción es muy selectiva hacia la epoxidación del doble enlace y no hacia su rotura, y que a diferencia de lo observado para los complejos tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6 utilizando $PhI(OAc)_2$ como oxidante de sacrificio, en 1,2-dicloroetano como disolvente, la adición lenta de H_2O_2 en alcohol tert-amílico genera cantidades menores de subproductos no analizables por cromatografía de gases.

Del conjunto de sistemas catalíticos estudiados, sólo dos llegan al 100 % de conversión del sustrato: el complejo modelo **[Ru(terpy)(pydic)] (**entrada **1)** y el complejo **(9) (**entrada **4).** Estos dos complejos son también los que presentan valores de TON mayores (160-170 de un máximo de 200) y mejores rendimientos (80 y 85 %, respectivamente para las entradas **1** y **4**). Sin embargo, el complejo **(11),** siendo su estructura casi idéntica a la del complejo **(9),** muestra una conversión claramente inferior, con un TON para el epóxido *cis* de en torno a 100. Esta disminución en la capacidad catalítica se atribuye a la menor solubilidad del complejo **(11)** en el medio de reacción observada durante los ensayos catalíticos.

En los complejos con estructura más rígida, como **(8)** y **(10),** la conversión decae drásticamente. Los dos complejos muestran una buena solubilidad en alcohol tert-amílico, similar a la del complejo "flexible" **(9)**. La disminución en la actividad catalítica parece estar relacionada en

estos casos con los efectos electrónicos producidos por la comunicación entre los orbitales del grupo azobenceno y el centro metálico. Los potenciales de onda media disminuyen en los complejos **(8)** y **(10)** en aprox. 0.1 mV respecto a los correspondientes complejos flexibles **(9)** y **(11)** (ver **Tabla 3** en la Sección **4.2.2.2**), hecho que puede derivar en una menor capacidad oxidante de los primeros y, consecuentemente, disminuir su capacidad catalítica en reacciones de epoxidación.

4.3 Conclusiones

Durante este capítulo se ha estudiado la síntesis de dos nuevas familias de complejos mononucleares de rutenio, a partir de las terpiridinas funcionalizadas obtenidas en el Capítulo 3 **(L1-L6)**, y se han estudiado sus propiedades fotoquímicas, electroquímicas y catalíticas. Estos nuevos complejos se dividen en dos grupos, según su entorno de coordinación: los basados en **[RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6 ((1)PF_6-(6)PF_6)** y los de tipo **[Ru(terpy-F)(pydic)] ((7)-(11))**.

Los complejos **(3)PF_6-(6)PF_6** y **(8)-(11)** contienen un grupo azobenceno en su estructura con la finalidad de aplicarlo como foto-interruptor. Cabe destacar que todos ellos son complejos nuevos, y que no se han reportado previamente en la literatura. Éstos se han caracterizado junto con sus intermedios mediante técnicas espectroscópicas como 1D y 2D RMN y UV-Vis, además de electroquímicas.

Además, se han realizado estudios de foto-isomerización por aplicación de luz UV a los complejos de Ru que contienen una unidad de azobenceno en su estructura. Durante la realización de estos estudios se observó que los complejos con una terpiridina rígida y π-conjugada, como **L3** o **L4**, **(3)PF_6**, **(5)PF_6**, **(8)** y **(10)**, no mostraban evolución hacia su isómero *cis*, incluso a exposiciones largas de luz UV. Sin embargo, sí que se observó dicha evolución en los complejos con una estructura más flexible y no totalmente conjugada, con los ligandos **L5** y **L6**, **(4)PF_6**, **(6)PF_6**, **(9)** y **(11)**. Para estos complejos la foto-isomerización del azobenceno transcurrió normalmente. La causa de este diferente comportamiento enfrente a este fenómeno es la existencia de comunicación electrónica entre los orbitales π del grupo azobenceno y los orbitales no enlazantes del centro de Ru (MLCT), que inhiben el proceso, tal y como se avala por estudios previos en la literatura.[35] Es por ello que, cuando se utilizan ligandos terpiridina no conjugados, como en el caso de **(4)PF_6**, **(6)PF_6**, **(9)** y **(11)**, esta conexión se rompe y la foto-isomerización *cis/trans* vuelve a ser posible.

A modo de aplicación, los complejos de Ru sintetizados en este trabajo se han evaluado como catalizadores moleculares en la epoxidación del alqueno *cis*-β-metilestireno como sustrato modelo. En el caso de los complejos tipo [RuCl(terpy-F)(bpy)]PF_6, el oxidante utilizado es el (diacetoxiyodo) benceno, y en el caso de los complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)], el oxidante escogido es el peróxido de hidrógeno.

Los complejos **(4)PF_6** y **(6)PF_6** son los que presentan unos mejores resultados en el caso de la utilización del (diacetoxiyodo) benceno, $PhI(OAc)_2$, como oxidante, alcanzando un 40% y un 48% de cis-epóxido con un TON de 420 y 477, respectivamente, de un máximo de 1000, en un tiempo que va de 8 a 24h. Respecto a los complejos de Ru en los que se utilizó H_2O_2 como oxidante, el

complejo sin modificar **[Ru(terpy)(pydic)],** junto con **(9)** y **(11)** son los que logran unos mejores resultados, con un 80%, 83% y 48% de rendimiento de *cis*-epóxido, respectivamente, y unos valores de TON de 167, 168 y 97, respectivamente, de un máximo de 200, en 16 horas. Cabe notar que los complejos más activos, de los sintetizados en esta tesis doctoral, **(9)** y **(11)**, son los que incluyen terpiridinas sin un sistema π-conjugado, **L5** y **L6**, y que la selectividad hacia la formación del isómero *cis* es muy alta en todos casos. Finalmente, la diferencia de potencial observada (de aprox. menos 0.1 V) entre los compuestos con un sistema π-conjugado, **(8)** y **(10)**, respecto a los que no lo tienen **(9)** y **(11)**, explicaría su menor capacidad oxidante, y con ello su menor capacidad catalítica.

4.4 Parte experimental

4.4.1 Instrumentación y materiales

Todos los reactivos comerciales utilizados en este trabajo se han adquirido en Sigma-Aldrich, Scharlau, ACROS, Alfa Aesar o Cymit Química. Todos los disolventes orgánicos utilizados son de grado sintético y se han obtenido en Scharlab y Sigma-Aldrich. Los experimentos de CV y DPV se han realizado en un potenciostato BioLogic modelo 150-SP. Los espectros de RMN se han registrado en los espectectrómetros Bruker de 250MHz, 360MHz and 400MHz pertenecientes al *Servei de Resonància Magnètica Nuclear* de la Universidad Autonóma de Barcelona (UAB) y los experimentos de UV-VIS se llevaron a cabo en un espectrofotómetro HP8453 y en cubeta de 1 cm de longitud. Los análisis de espectroscopia de masas (MS-ESI) y de análisis elemental (AE) se han realizado en el *Servei d'Analisi Química* de la Universidad Autonóma de Barcelona (UAB). Finalmente, la cantidad de cis-epóxido y otros subproductos provenientes de los estudios catalíticos de epoxidación se han obtenido mediante cromatografía de gases en un equipo HP/5890 series II con detector de llama FID, y con una columna Agilent J&W GC (30 m x 0.320 mm x 0.25 µm) HP-5. Las muestras (1 µL) son inyectadas manualmente con una jeringa Hamilton 701 en el modo de inyección con split (ratio: 1:100). Como gas portador se usa Helio con una presión de 69.6 kPa, un flujo de 2.1 ml/min y una velocidad de 35 cm/sec. Para permitir la suficiente separación de los compuestos de interés, la temperatura inicial es de 80 ºC durante 2 minutos, y a partir de ese momento se incrementa continuamente hasta los 140 ºC a una velocidad de 10 ºC/min donde se mantiene durante 3 minutos, para finalmente subir la temperatura hasta 280 ºC a una velocidad de 30 ºC/min. La temperatura del inyector y del detector es de 250 ºC y 280 ºC, respectivamente. El software para la obtención y tratamiento de los cromatogramas es el HP GC ChemStation. La identificación de los productos de reacción se realiza mediante la comparación con los tiempos de retención de los productos puros inyectados en las mismas condiciones. Para el tratamiento de los datos obtenidos de los cromatogramas, se realizaron rectas de calibrado a partir de soluciones patrón de concentración conocida para cada producto participante en la reacción y el patrón interno, representando el área de pico del producto/ área PI vs. concentración producto/ concentración PI. De esta manera, mediante interpolación del área experimental en las rectas se obtiene la cuantificación de los productos.

4.4.2 Síntesis

4.4.2.1 Síntesis del complejo mononuclear de Ru^{II} (1)PF_6

Método 1: En un tubo especial de 10 ml para microondas se mezclan en etanol absoluto (5 mL) el precursor $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ (196.04 mg, 0.32 mmol, 0.5 eq) junto con 2,2'-bipiridina (100 mg, 0.64 mmol, 1 eq) y LiCl (54.30 mg, 1.28 mmol, 2 eq), bajo agitación. La mezcla de reacción se deja reaccionar a 120 W durante 30 min. Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, se añade 4'-p-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina **L1** (207.50 mg, 0.64 mmol, 1 eq), y se deja reaccionar otra vez a 120 W durante 30 min, bajo agitación. Una vez se llega a temperatura ambiente, el crudo de reacción se filtra a través de Celite© y se le añade gota a gota una solución saturada de NH_4PF_6 para forzar la precipitación del complejo. El sólido violeta rojizo que precipita se filtra por placa porosa, se lava con etanol (2x5mL) y éter dietílico (2x5mL) y se seca bajo vacío. Finalmente se purifica por columna (Al_2O_3 neutra, MeOH:DCM (1:99)), obteniéndose de la segunda fracción el complejo puro en forma de sólido violeta oscuro. (Rendimiento: 34%, 41.5 mg de **(1)PF_6**)

Método 2: En un matraz de fondo redondo, se dispersa el complejo **(2)PF_6** $[RuCl_3$(**terpyNO_2**)] (59.4 mg, 0.09 mmol, 1 eq) en etanol absoluto (30mL) junto con un exceso de LiCl (13.53 mg, 0.32 mmol, 3.5 eq) a temperatura ambiente y bajo atmosfera de nitrógeno. A la mezcla se le añade trietilamina (TEA) (25 µL, 0.18 mmol, 2 eq) y se deja reaccionar durante 20 minutos a temperatura ambiente. Una vez la mezcla se ha vuelto violeta oscuro, se añade 2,2'-bipiridina (14.25 mg, 0.09 mmol, 1 eq) y se lleva la reacción a reflujo durante 4 horas, también bajo condiciones inertes. Finalmente, se filtra la reacción en caliente y se reduce su volumen a la mitad con la ayuda del rotavapor. En este punto, se añade gota a gota una solución saturada de NH_4PF_6 que fuerza la precipitación del complejo en forma de sólido violeta, el cual se filtra, se lava con agua (2x5mL) y éter dietílico (2x10mL) y se seca al vacío. (65% de rendimiento, 36.9 mg de **(1)PF_6**.)

^{1}H NMR (360 MHz, CD_3CN) δ(ppm)= 10.37 (d, J=7.0Hz, 1H), 8.89 (d, J=8.3Hz, 2H), 8.82 (d, J=7.7Hz, 2H), 8.62 (d, J=8.3Hz, 2H), 8.38 (t, J=8.6Hz, 2H), 8.14-7.95 (m, 6H), 7.83 (d, J=5.0Hz, 4H), 7.69 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.95 (d, J=6.7Hz, 2H), 5.33 (Banda ancha, 2H); **^{13}C NMR (101 MHz, CD3CN) δ(ppm)=** 159.3, 158.1, 157.6, 156.5, 152.7, 152.2, 152.0, 146.4, 136.6, 136.3, 135.2, 128.5, 126.9, 126.7, 126.2, 124.0, 123.6, 123.4, 123.2, 119.7, 118.3, 114.5. **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 1,036 V vs NHE. **MS-ESI (MeOH):** m/z: 617.08 (M^++1). **Análisis Elemental:** 52,46 %C, 5.13% H, 8.54 %N (*teórico* para $[C_{31}H_{24}ClF_6N_6PRu]\cdot(CH_3Ch_2)_2O)_3$); 52,00 %C, 4,53% H, 8,79 %N (*experimental*); **FT-IR (ATR) =** 2920.57 (Ar-NH_2), 2851.19 (Ar-NH_2), 1594, 83 (C-N). Ver **Información Suplementaria** para más información.

IV

4.4.2.2 Síntesis del precursor [Ru(terpyNO_2)Cl_3)]

En un matraz Schlenk de 250 mL, se disuelven en 100 mL de EtOH absoluto el ligando terpyNO_2 **(5)** (500 mg, 0.76 mmol) y el precursor de rutenio $RuCl_3 \cdot H_2O$ (397.8 mg, 1.53 mmol). La mezcla marrón se refluye durante 3 horas bajo atmosfera inerte, se enfría a temperatura ambiente y se deja en el congelador a -33ºC durante una noche para forzar la precipitación del complejo. El sólido marrón obtenido se recoge por filtración en placa porosa, se lava con metanol frío y con éter dietílico. Se obtienen 550 mg de [$RuCl_3$(**terpyNO_2**)] con un rendimiento del 78%. **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 0.28 V vs. NHE. Ver **Información Suplementaria** para más información.

4.4.2.3 Síntesis del complejo (3)PF_6

En un matraz de fondo redondo se dispersa en metanol seco (30 mL) el complejo precursor [$RuCl_3$(**L3**)] (59.4 mg, 0.09 mmol, 1 eq) junto con un exceso de LiCl (13.53 mg, 0.32 mmol, 3.5 eq) a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte. A la mezcla se le añade trietilamina (TEA) (25 µL, 0.18 mmol, 2 eq), dejándola reaccionar durante 20 minutos. Una vez la solución se ha vuelto violeta oscuro, se le añade la 2,2'-bipiridina (14.25 mg, 0.09 mmol, 1 eq) y la mezcla de reacción se refluye durante 4 horas bajo atmósfera inerte. Una vez acabado, se filtra en caliente y se evapora a mitad de volumen en el rotavapor. A la solución se le añade entonces gota a gota una solución saturada de NH_4PF_6 que hace precipitar un sólido violeta, el cual se filtra y se lava con agua fría (2x5mL) y éter dietílico (2x10mL), para finalmente secarse al vacío. (49% de rendimiento, 36.9 mg de **(3)PF_6**).

^{1}H NMR (360 MHz, MeOD) δ(ppm)= 10.23 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.81 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 8.75 – 8.59 (m, 3H), 8.58 – 8.46 (dd, 2H), 8.40 – 8.10 (m, 1H), 8.10 – 7.84 (m, 4H), 7.72 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.53 – 7.39 (dd, 2H), 7.43 – 7.29 (m, 2H), 7.24 (dd, J = 8.6 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 6.2 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 8.1 Hz, 2H). **^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ(ppm)=** 159.3, 159.1, 157.7, 156.5, 152.2, 152.0, 150.9, 146.5, 136.7, 136.3, 135.2, 128.5,127.0, 126.7, 126.3, 124.0, 123.6, 123.4, 123.2, 118.3, 114.5. **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 1.032 V vs NHE. **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 344 (π→π*, trpy-bpy), 371(π→π*, azo), 512 (n→π* azo + MLCT). Ver **Información Suplementaria** para más información.

4.4.2.4 Síntesis de los complejos (4)PF_6, (5)PF_6 y (6)PF_6

Estos complejos de rutenio se han sintetizado utilizando la misma metodología que en el caso de **(3)PF_6**. Para el caso de la obtención de **(4)PF_6** se ha utilizado el ligando terpiridina **L6**, para el complejo **(5)PF_6** se ha utilizado a **L4**, y finalmente para el complejo **(6)PF_6** se ha utilizado el ligando **L5**.

(4)PF_6: Rendimiento: 38 % **^{1}H-RMN (360 MHz, Acetona-d_6) δ(ppm)=** 10.37 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 9.09 (m, 3H), 8.88 (dd, J = 19.3, 7.9 Hz, 4H), 8.63 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.41 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 8.35 – 8.07 (m, 4H), 8.02 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.67 – 7.37 (m, 3H), 7.10 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 5.35 (s, 2H). **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 1.103 V vs. NHE. **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 323 (π→π*, trpy-bpy), 368 (π→π*, azo), 508 (n→π* azo + MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

(5)PF_6: Rendimiento: 24 %. **^{1}H-RMN (400 MHz, MeOD-d_4) δ(ppm)=** 10.26 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 9.10 (m, 3H), 8.88 (dd, J = 19.3, 7.9 Hz, 3H), 8.63 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.41 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 8.35 (dd, J = 7.8 Hz, 4H), 8.10 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 8.07-7.99 (m, 10H), 7.95 – 7.54 (m, 6H), 7.67 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.41 – 7,33 (m, 5H), 7.10 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 5.35 (s, 2H), 4.19-4.11 (m, 4H), 1.32-1.30 (m,6H). **^{31}P {^{1}H}-RMN (400 MHz, MeOD-d_4):** δ= -19.85 ppm**. Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 1.035 V vs. NHE. **UV-vis (MeOH) [λ, nm]:** 348 (π→π*, trpy-bpy), 373 (π→π*, azo), 499 (n→π* azo + MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

(6)PF_6: Rendimiento :70% . **^{1}H-RMN (400 MHz, Acetona-d_6 δ(ppm)=** 10.39 (d, 1H), 9.12 (s, 2H), 8.91 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.87 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.41 (t, 1H), 8.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.11 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 8.07 – 7.94 (m, 10H), 7.87 (d, 2H), 7.84 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 5.8, 1.1 Hz, 1H), 7.43 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.13 (t, J = 5.8, 1.1 Hz, 1H), 5.49 (s, 2H), 4.31 – 3.96 (m, 4H), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 6H). **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DCM + 0.1M TBAP) =** 1.110 V vs. NHE. **^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ(ppm)=** 159.2, 159.1, 156.6, 152.2, 152.0, 151.9, 147.5, 137.7, 137.3, 136.2, 133.2, 133.0, 128.7, 127.3, 126.0, 125.6, 125.4, 125.2, 124.3, 123.5, 122.7, 120.3, 116,9. **^{31}P {^{1}H}-RMN (400 MHz, Acetona-d_6):** δ= 16.62 ppm**. MS-ESI (MeOH):** m/z: 948.2 (M^+). **UV-vis (Acertona) [λ, nm]:** 329 (π→π*, trpy-bpy), 355 (π→π*, azo), 496 (n→π* azo + MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

4.4.2.5 Síntesis del complejo (7)

En un matraz de fondo redondo se disuelve en 10 ml de metanol anhidro, y previamente desgasado, el complejo precursor $[Ru(p\text{-cimeno})(Cl)_2]_2$ (71.50 mg, 0.12 mmol, 0.5 eq) junto con la terpiridina **L1** (100 mg, 0.23 mmol, 1 eq) bajo fuerte agitación magnética y en bajo atmosfera de nitrógeno. Después se añade gota a gota sobre la mezcla, el ácido 2,6-piridildicarboxílico disuelto en una solución de NaOH ($8\cdot10^{-2}$ M), y se deja reaccionar a reflujo (80ºC) durante 5h. El precipitado lila que parece se recoge por filtración en placa porosa, se lava con diclorometano frío (2 x1 0mL) y éter dietílico (2 x 5mL) y finalmente se seca a vacío. (Rendimiento: 90%, 36.5 mg de **(7)**).

^{1}H NMR (400 MHz, MeOD) δ(ppm)= 8.76 (s, 2H), 8.47 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.36 – 8.29 (m, 1H), 7.94 – 7.72 (m, 4H), 7.66 (d, J = 10.8 Hz, 2H), 7.45 – 7.34 (m, 2H), 6.79 (d, J = 8.4 Hz, 2H). **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DMF + 0.1M TBAP) =** 0.724V vs. NHE. **MS-ESI (MeOH):** m/z: 592.05 (M^++1). **FT-IR (ATR) =** 3384.17 (Ar-NH_2, banda ancha), 1591, 79 (C=O), 1466, 85 (C-N). Ver **Información Suplementaria** para más información.

4.4.2.6 Síntesis de los complejos (8), (10) y (11)

Estos complejos de rutenio se han sintetizado utilizando la misma metodología que en el caso del compuesto **(7)**. Para la obtención del complejo **(8)** se ha empleado la terpiridina **L3** como ligando, para el compuesto **(10)** se ha utilizado el ligando **L4** y para obtener **(11)**, el ligando **L5.**

(8): (Rendimiento: 78%, 30.5 mg. **^{1}H NMR (360 MHz, MeOD) δ(ppm)=** 8.85 (s, 2H), 8.60-8.49 (m, 4H), 8.37 (m, 1H), 8.07– 8.04 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.67 –7,34 (m, 8H), 7.31 (m, 2H), 6.65 (d, 2H). **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DMF + 0.1M TBAP) =** 0.786 V vs. NHE. **FT-IR (ATR) =** 3439.17 (Ar-NH_2, banda ancha), 1600,52 (C=O), 1476,85 (C-N). **UV-vis (DMF) [λ, nm]:** 285 (π→π*, trpy), 336 (π→π*, pydic), 396 (π→π* azo), 530 (MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

(10): (Rendimiento: 30%, 12 mg). **^{1}H NMR (250 MHz, MeOD) δ(ppm)=** 8.81 (s, 2H), 8.46-8.40 (m, 4H), 8.11 (m, 1H), 8.00– 7.93 (m, 8H), 7.67 (m, 2H), 7.41-7.28 (m, 4 H), 4.21 (m, 4 H), 1.38 (t, 6H). **^{31}P {^{1}H}-RMN (250 MHz, MeOD-d_6):** δ= 12.60 ppm. **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DMF + 0.1M TBAP)** = 0.750 V vs NHE. **UV-vis (DMF) [λ, nm]:** 289 (π→π*, trpy), 340 (π→π*, pydic), 399 (π→π* azo), 527 (MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

(11): Rendimiento: 80%, 27.5 mg. **^{1}H NMR (400 MHz, MeOD)** = δ 8.52 (d, J = 10.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.05- 7.90 (m, 5H), 7.69 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.36 – 7.21 (m, 5H), 4.97 (s, 2H), 4.21 – 4.15 (dd, 4H), 1,40 (t, J = 7.7 Hz, 6H). **^{31}P {^{1}H}-RMN (250**

MHz, MeOD-d_6): δ= 18.60 ppm. **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DMF + 0.1M TBAP) =** 0.802 V vs. NHE. **MS-ESI (MeOH):** m/z: 945.13 (M^++1). **Análisis Elemental:** 54.56 %C, 4,80% H, 8.33 %N (*teórico* para $[C_{45}H_{37}N_6\ O_8Ru]\cdot(H_2O)_7$); 54,19 %C, 4.01% H, 8,42 %N (*experimental*). **FT-IR (ATR) =** 3441.82 (Ar-NH_2, banda ancha), 2359.74 (N=N), 1601,71 (C=O), 1396,54 (C-N), 1229.82 (P=O). **UV-vis (DMF) [λ, nm]:** 291 (π→π*, trpy), 341 (π→π*, pydic), 402 (π→π* azo), 532 (MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

4.4.2.7 Síntesis de (9)

En un balón de fondo redondo se disuelven el $[Ru(p\text{-cimeno})(Cl)_2]_2$ (31.3 mg, 0.05 mmol, 0.5 eq) y el ligando **L6** (56.2 mg, 0.10 mmol, 1 eq) en metanol seco y desgasado (5 mL). Aparte, el ácido piridildicarboxílco se disuelve en metanol (2 ml) en exceso de trietilamina (TEA) (0,1ml) para después añadirse gota a gota a la solución anterior. La solución resultante se deja reaccionar durante 5h a 80ºC, apareciendo un sólido marrón-violeta. Este precipitado se filtra por placa porosa, se lava con diclorometano (2x10mL) y con éter dietílico (2x10mL) para finalmente secarse bajo vacío. (Rendimiento: 70%, 20.4 mg).

^{1}H NMR (400 MHz, MeOD) = δ 9.16 (d, J = 10.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.84- 8.72 (m, 6H), 7.69 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.13 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.80 – 7.75 (m, 4H), 7.49 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.08 (m, 2H), 5.51 (s, 2H). **Ru(II)/Ru(III) $E_{1/2}$ (DMF + 0.1M TBAP) =** = 0.773 V vs. NHE. **UV-vis (DMF) [λ, nm]:** 290 (π→π* trpy), 338 (π→π*, pydic), 386, (π→π* azo), 529 (MLCT d→π*). Ver **Información Suplementaria** para más información.

IV

4.4.3. Epoxidación Catalítica de Alquenos

4.4.3.1 Complejos tipo $[RuCl(terpy\text{-}F)(bpy)]^{PF6}$ que utilizan $PhI(OAc)_2$ como oxidante

Después de un período de incubación de 2h, la cual consiste en mantener a temperatura ambiente una mezcla del catalizador de Ru (0.025 mmol) junto con el oxidante (5 mmol), bifenilo (patrón interno para GC) (1 mmol) y agua destilada (5 mmol) en 1 mL de 1,2-dicloroetano desgasificado previamente con N_2, se añade el sustrato *cis*-β-metilestireno (2.5 mmol) a la mezcla y se recogen alícuotas a diferentes periodos de tiempo. Dichas alícuotas se analizan por cromatografía de GC-FID para cuantificar la cantidad de epóxido generado.

4.4.3.2 Complejos tipo [Ru(terpy-F)(pydic)] que utilizan H_2O_2 como oxidante

En un matraz de 10 mL tipo Schlenk, se disuelve el catalizador de Ru en alcohol tert-amílico desgasificado (9 mL) junto con 68 mg de bifenilo (patrón interno para GC) y se agita a temperatura ambiente y en atmosfera inerte durante 5 minutos. Luego, el sustrato *cis*-β-

metilestireno (0.5 mmol) se añade a la mezcla y seguidamente se adiciona una solución de peróxido de hidrógeno (170 µL al 30 %, 1.5 mmol) en alcohol tert-amílico (830 µL) lentamente en un período de 12 h utilizando un adicionador automático (volumen final de 1 mL). Después, la reacción se para añadiendo 2 mL de Na_2SO_3 acuoso al 10%, y seguidamente se extrae tres veces con 5 mL de acetato de etilo. Las fases orgánicas se juntan y se analizan por cromatografía de gases (GC-FID).

Ç

4.5 Referencias

(1) End, N.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.* **1998**, *105* (5), 589–590.

(2) Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Döbler, C.; Anilkumar, G.; Hugl, H.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Org. Lett* **2005**, *7* (6), 987–990.

(3) Wang, Y.; Duan, L.; Wang, L.; Chen, H.; Sun, J.; Sun, L.; Ahlquist, M. S. G. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 3966–3972.

(4) Srour, H.; Le Maux, P.; Chevance, S.; Simonneauxl, G. *e. Coord. Chem. Rev. Elsevier* **2013**, *257* (21–22), 3030–3050.

(5) Tse, M. K.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Anilkumar, G.; Jiao, H.; Döbler, C.; Spannenberg, A.; Mägerlein, W.; Hugl, H.; Beller, M. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (7), 1855–1874.

(6) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (7), 2310–2312.

(7) Jana, N. K.; Verkade, J. G. *Org. Lett.* **2003**, *5* (21), 3787–3790.

(8) Mello, R.; Alcalde-Aragonés, A.; González Núñez, M. E.; Asensio, G. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (15), 6409–6413.

(9) Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T.; Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T. In *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.

(10) Rebsdat, S.; Mayer, D.; Rebsdat, S.; Mayer, D. In *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2001.

(11) Murray, R. W. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (5), 1187–1201.

(12) Jones, C. W. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*; RSC Clean Technology Monographs; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.

(13) Lane, B. S.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (7), 2457–2474.

(14) Hauser, S. A.; Cokoja, M.; Kühn, F. E. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (3), 552–561.

(15) Tse, M. K.; Döbler, C.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Mägerlein, W.; Hugl, H.; Beller, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (39), 5255–5260.

(16) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Iii, R. C. S.; Victor, S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. **2014**, *256* (1), 2503–2520.

(17) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Benet-Buchholz, J.; Coronado, E.; Batista, V. S.; Sala, X.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10786–10795.

(18) Rau, S.; Walther, D.; Vos, J. G. *Dalt. Trans.* **2007**, *353* (9), 915–919.

(19) Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.

(20) Manner, V. W.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (29), 9874–9875.

(21) Tong, L.; Thummel, R. P. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (11), 6591–6603.

(22) Che, C.-M.; Ho, C.; Lau, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, *15* (8), 1901–1907.

(23) Nishiyama, H.; Motoyama, Y.; Barf, G. A. *Chem. Commun.* **1997**, *102* (19), 1863.

(24) Chatterjee, D.; Sengupta, A.; Mitra, A. *Polyhedron* **2007**, *26* (1), 178–183.

(25) Fung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (22), 7715–7726.

(26) Sala, X.; Maji, S.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (2), 504–516.

(27) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.

(28) Dhiman, R.; Singh, N.; Ugale, B.; Nagaraja, C. M. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39325.

(29) Nielsen, M. L.; Pustinger, J. V; Strobel, J. *J. Chem. Eng. Data* **1964**, *9* (2), 167–170.

(30) Couchman, S. M.; Dominguez-Vera, J. M.; Jeffery, J. C.; McKee, C. A.; Nevitt, S.; Pohlman, M.; White, C. M.; Ward, M. D. *Polyhedron* **1998**, *17* (20), 3541–3550.

(31) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Koivisto, B. D.; Berlinguette, C. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (20), 3135–3142.

(32) Gil-Sepulcre, M.; Böhler, M.; Schilling, M.; Bozoglian, F.; Bachmann, C.; Scherrer, D.; Fox, T.; Spingler, B.; Gimbert-Suriñach, C.; Alberto, R.; Bofill, R.; Sala, X.; Luber, S.; Richmond, C. J.; Llobet, A. *ChemSusChem* **2017**, *10* (22), 4517–4525.

(33) Hu, L.; Lei, N.; Liu, Y.-F.; Zhang, K.-K.; Zuo, J.-L. *Acta chimica Slovenica.*; Slovensko Kemijsko Društvo, **2014**; Vol. 61.

(34) Jakubikova, E.; Chen, W.; Dattelbaum, D. M.; Rein, F. N.; Rocha, R. C.; Martin, R. L.; Batista, E. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (22), 10720–10725.

(35) Yutaka, T.; Mori, I.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Kubo, K.; Furusho, S.; Matsumura, K.; Tamai, N.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (19), 4986–4995.

(36) Merino, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3835–3853.

(37) An, J.; Duan, L.; Sun, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 267–275.

(38) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825.

(39) Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.

(40) Yongmei, Z.; Hongjun, Y. *Open Fuels Energy Sci. J.* **2011**, *4*, 9–11.

(41) Wienhöfer, G.; Schröder, K.; Möller, K.; Junge, K.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352* (10), 1615–1620.

(42) Tse, M. K.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Anilkumar, G.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Döbler, C.; Mägerlein, W.; Hugl, H.; Beller, M. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (7), 1875–1888.

(43) In, J.-H.; Park, S.-E.; Song, R.; Nam, W. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *343*, 373–376.

(44) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Moyano, D.; Benet-Buchholz, J.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A.; Sala, X. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10394–10402.

(45) Aguiló, J.; Francàs, L.; Bofill, R.; Gil-Sepulcre, M.; García-Antón, J.; Poater, A.; Llobet, A.; Escriche, L.; Meyer, F.; Sala, X. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (14), 6782–6791.

(46) Di Giovanni, C.; Poater, A.; Benet-Buchholz, J.; Cavallo, L.; Solà, M.; Llobet, A. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (14), 3898–3902.

(47) Di Giovanni, C.; Vaquer, L.; Sala, X.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4335–4345.

4.6 Información Suplementaria

4.6.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

4.6.1.1 Complejos de Ru tipo *Terpy-F-bpy*

4.6.1.1.1 [RuCl(L1)(bpy)]PF_6 **(1)PF_6**

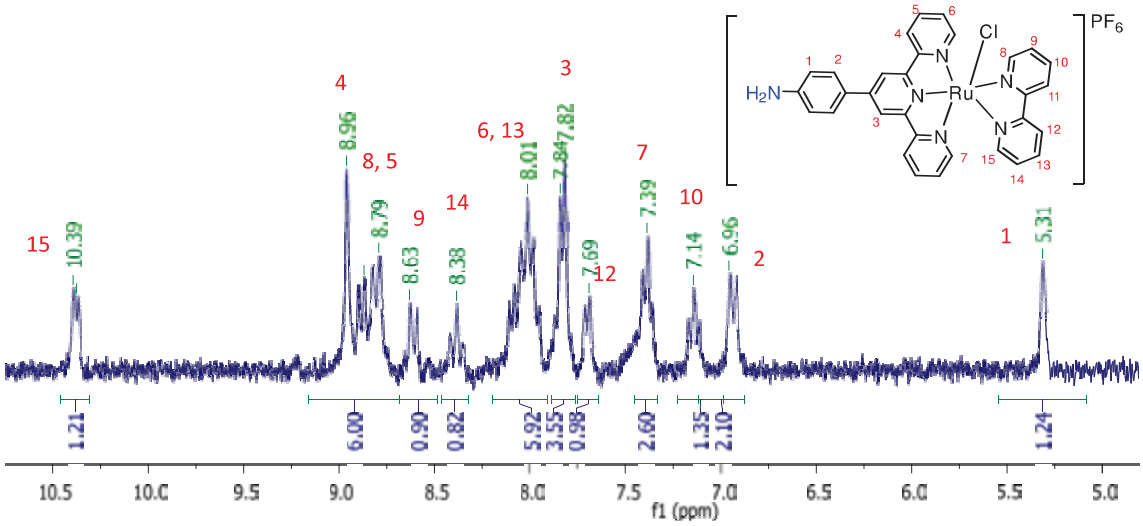


Figura SI: *Espectro RMN-^{1}H en la zona aromática del complejo de Ru* ***(1)PF_6*** *en acetona-d_6 (400 MHz, 298K)*

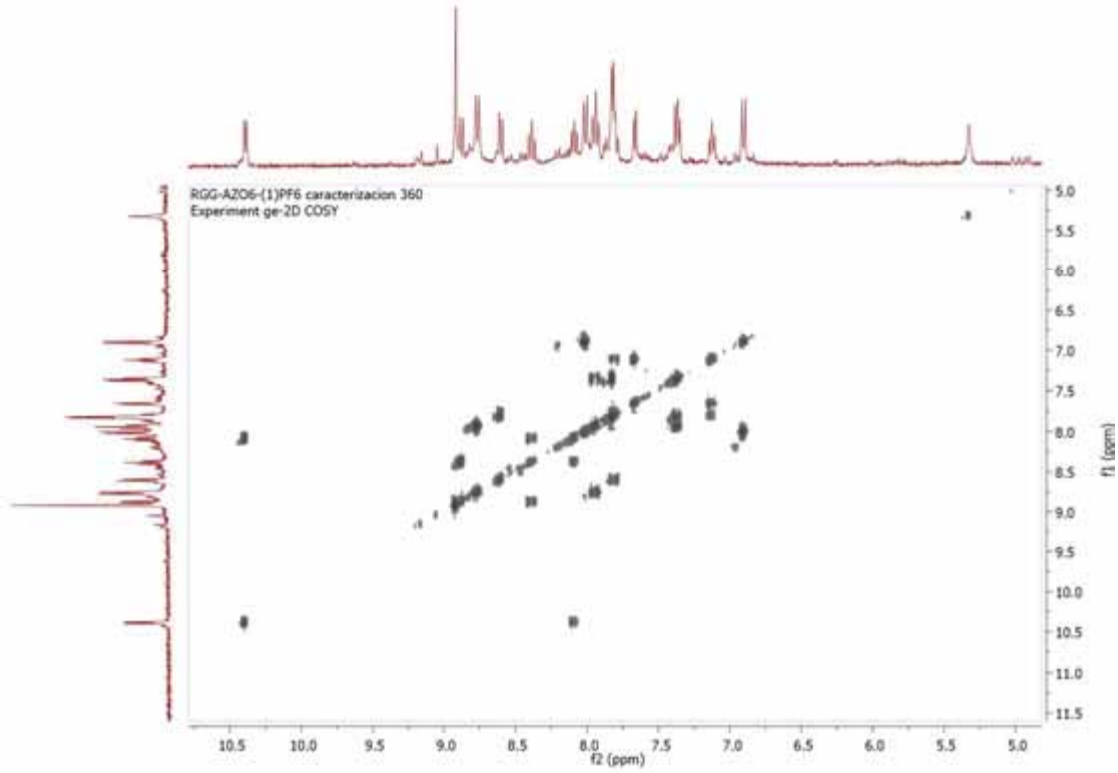


Figura SII: *Espectro 2D-COSY-RMN del complejo de Ru* ***(1)PF_6*** *en acetona-d_6 (400 MHz, 298K)*

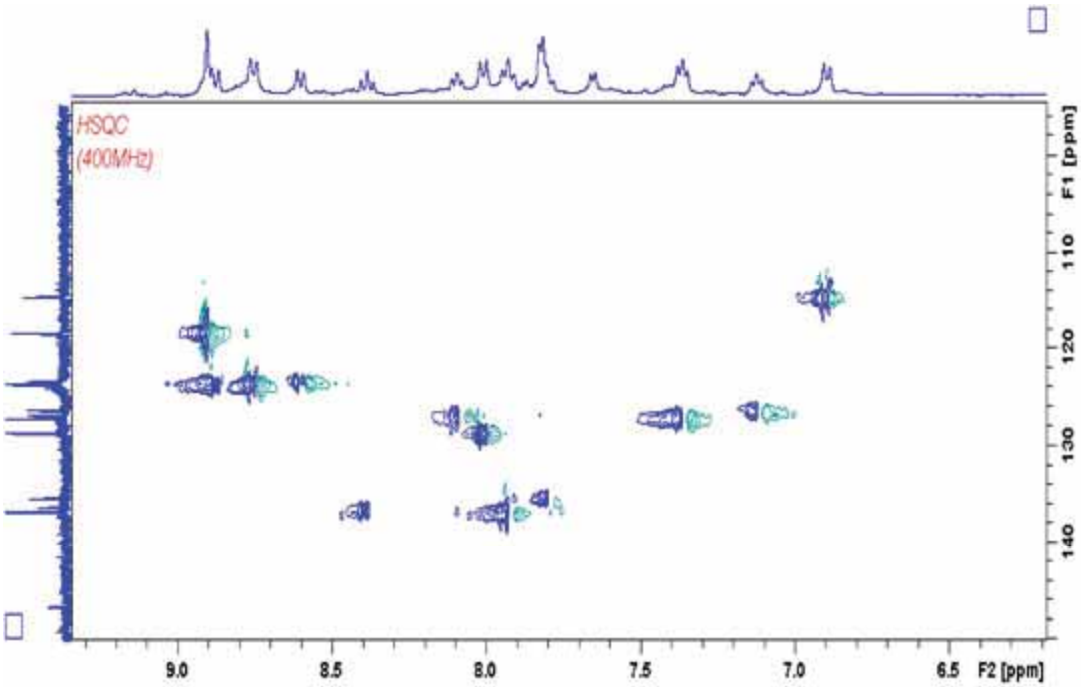


Figura SIII: *Espectro 2D-HSQC-RMN del complejo de Ru* ***(1)PF$_6$*** *en acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

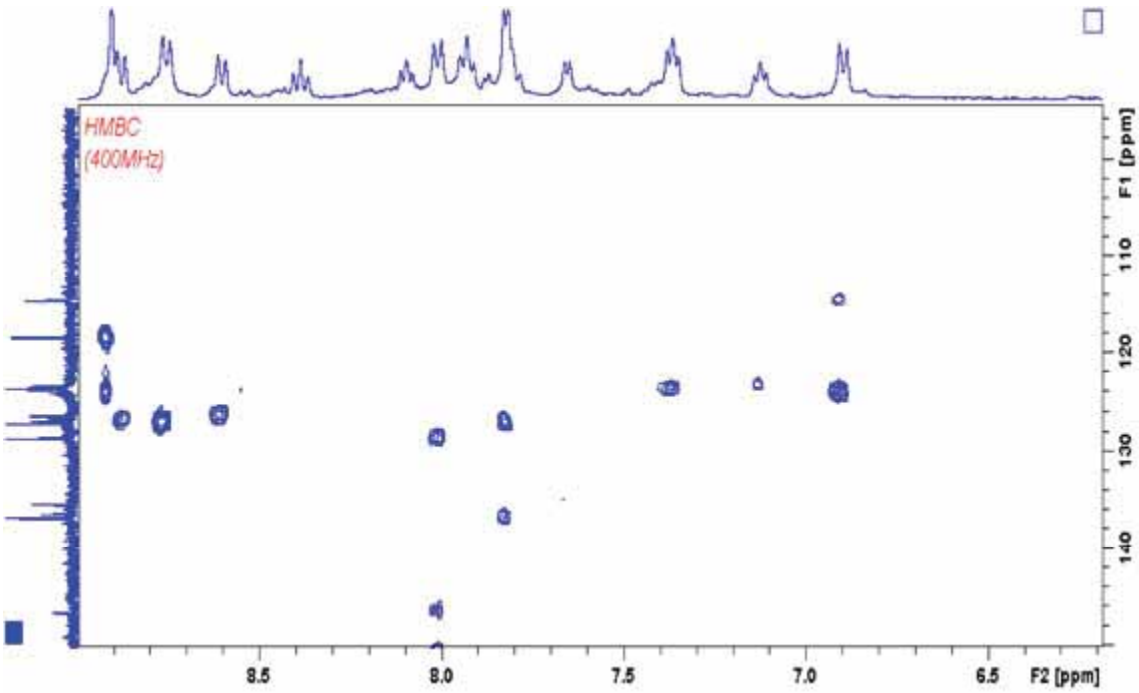


Figura SIV: *Espectro 2D-HMBC-RMN del complejo de Ru* ***(1)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

IV

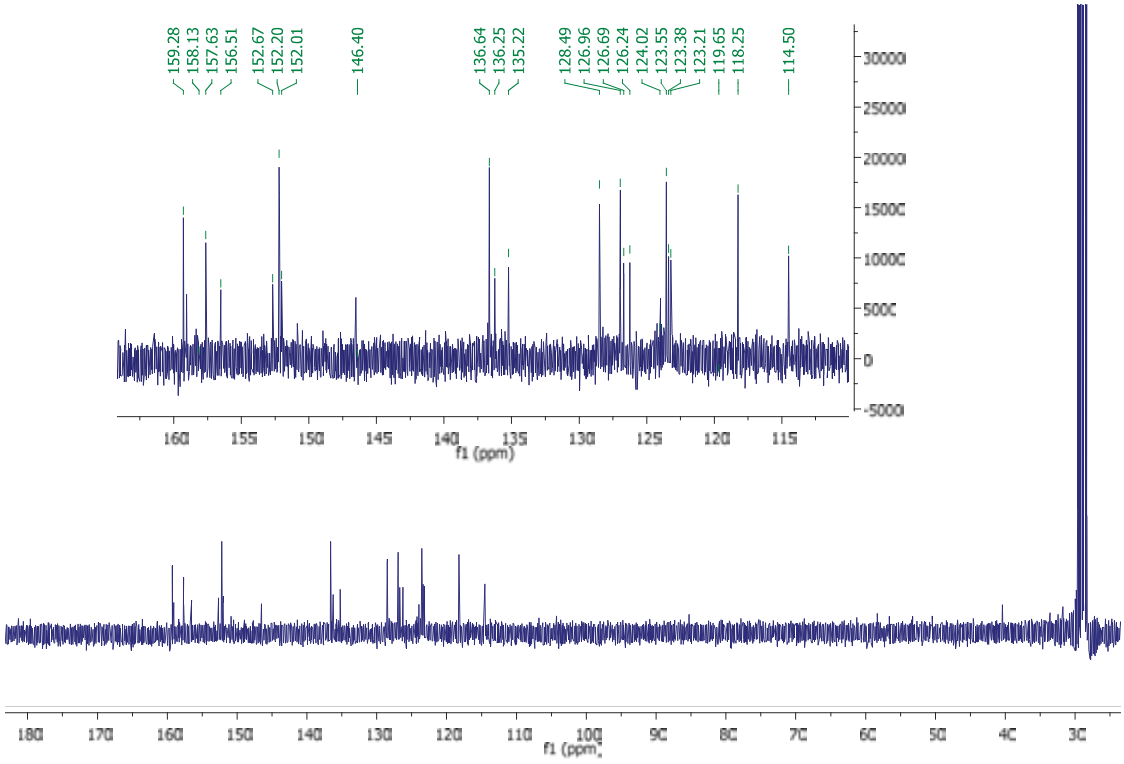


Figura SV: *Espectro ^{13}C-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru* ***(1)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

4.6.1.1.2 [RuCl(L3)(bpy)]PF$_6$ **(3)PF$_6$**

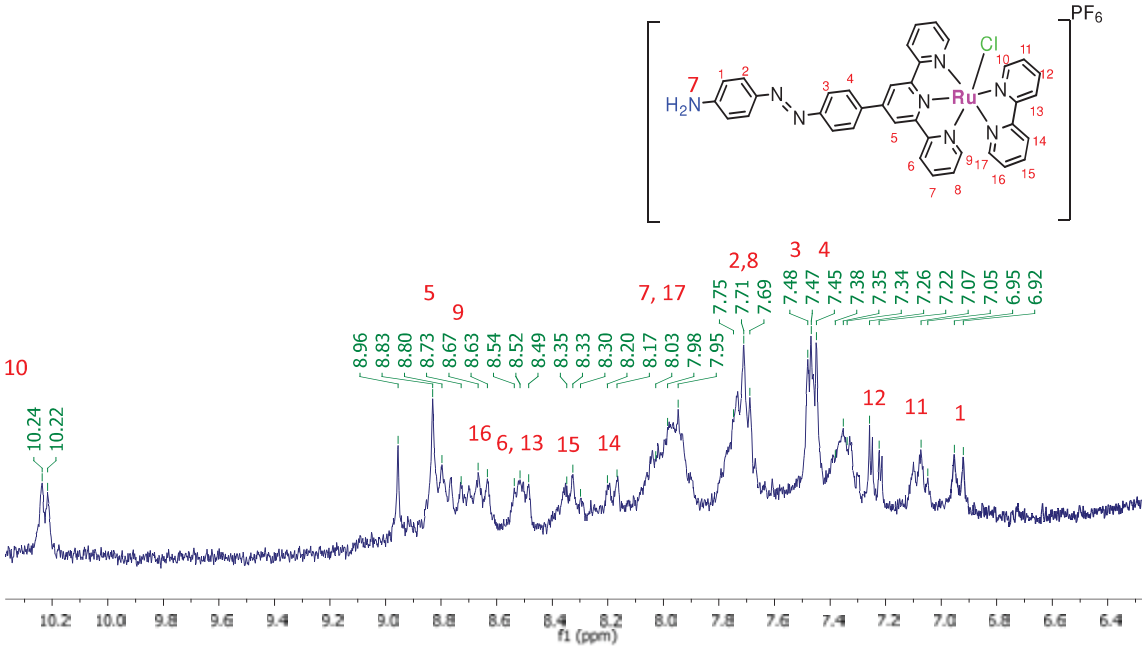


Figura SVI: *Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru* ***(3)PF$_6$*** *en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

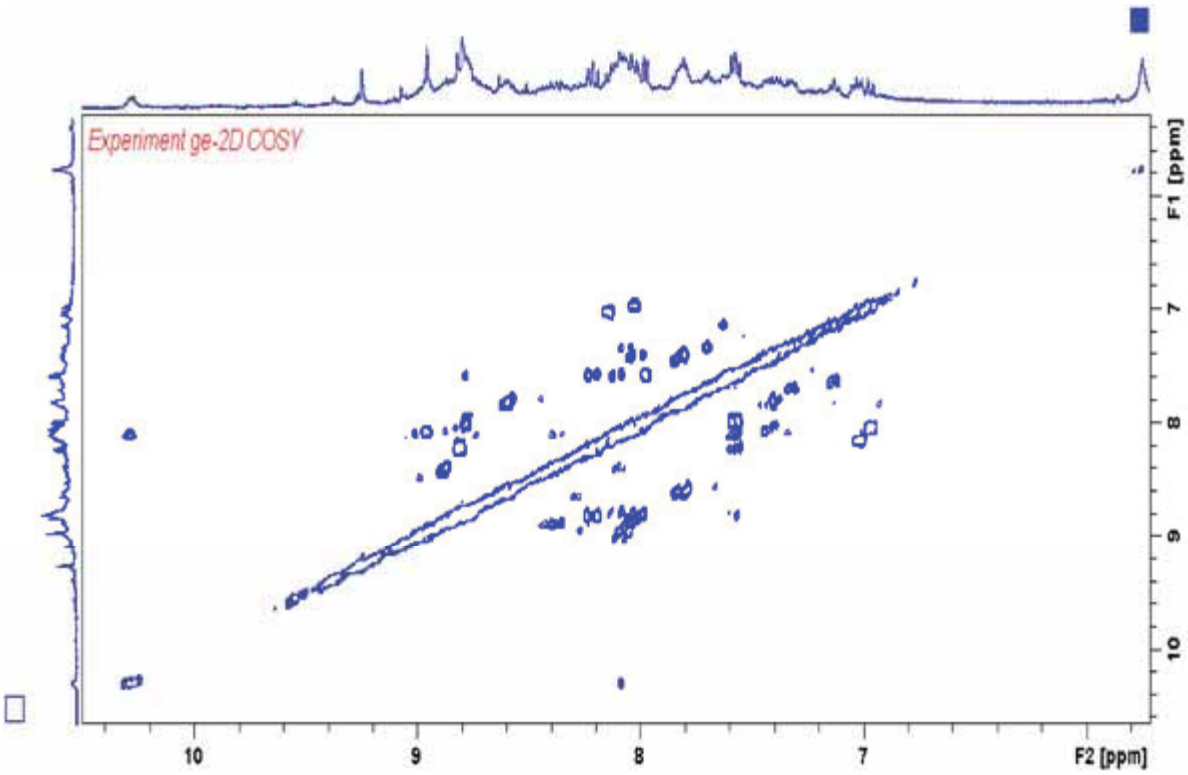


Figura SVII: *Espectro 2D-COSY-RMN del complejo de Ru* ***(3)PF$_6$*** *en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

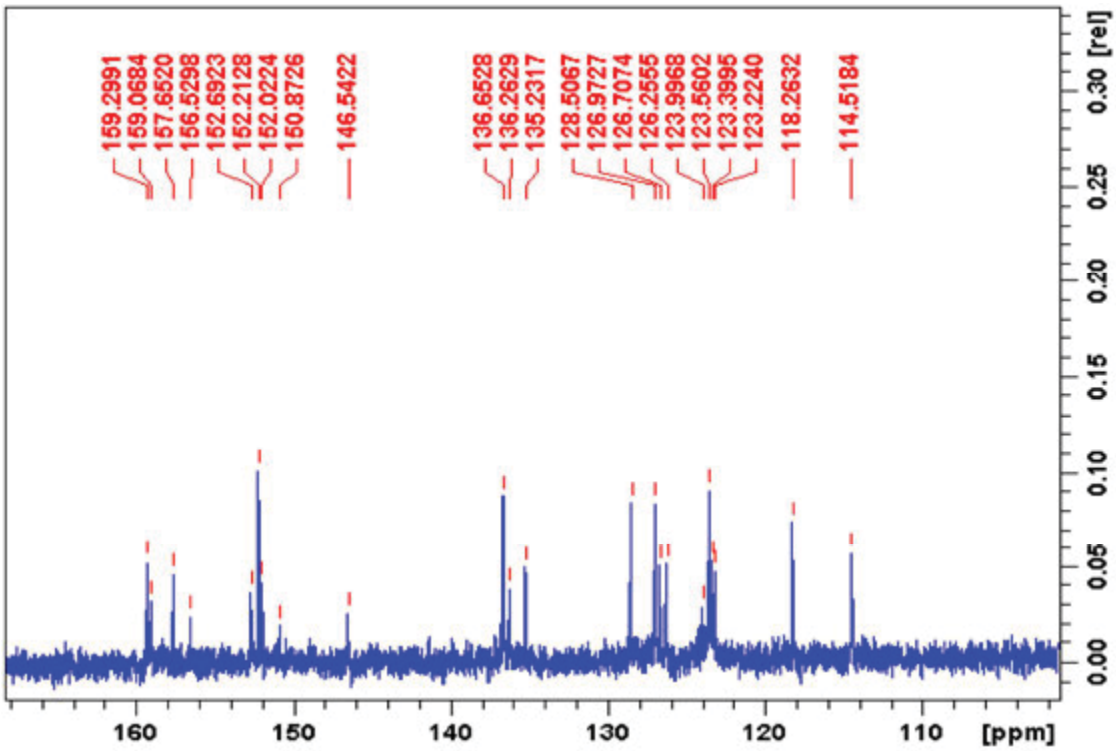


Figura SVIII: *Espectro ^{13}C-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru* ***(3)PF$_6$*** *en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

IV

4.6.1.1.3 [RuCl(L6)(bpy)]PF_6 **(4)PF_6**

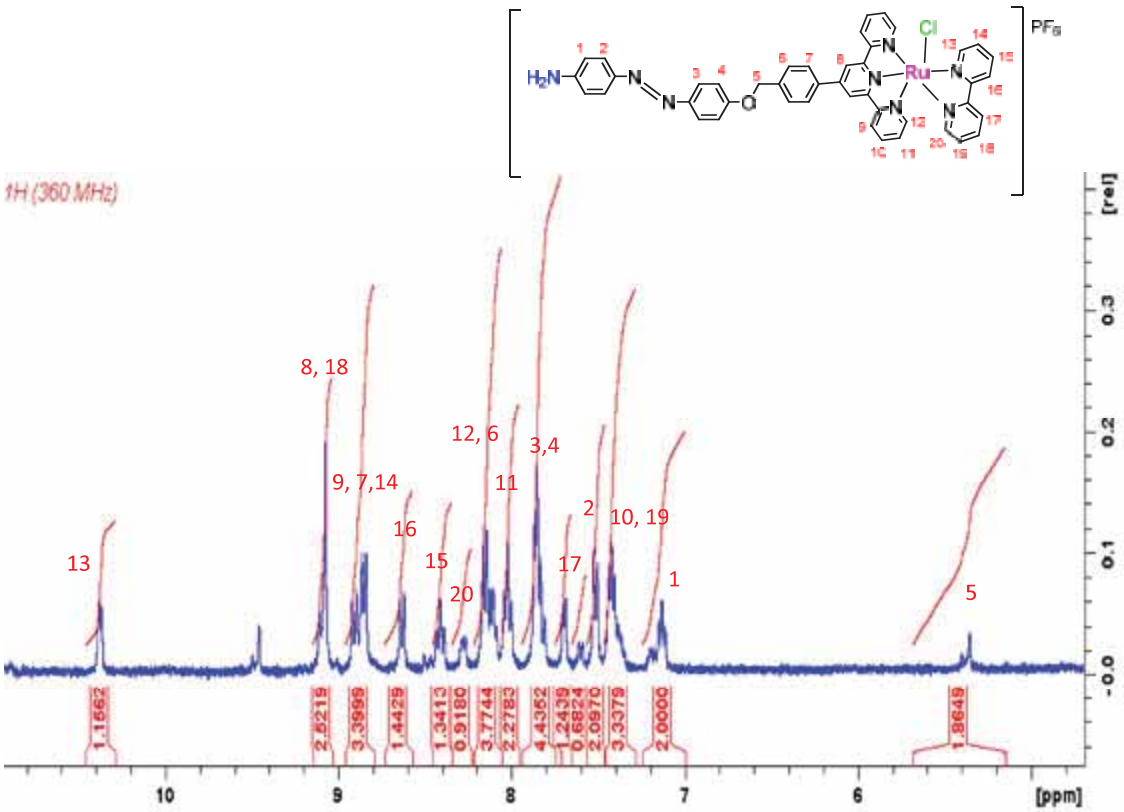


Figura SIX: *Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru* ***(4)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (360 MHz, 298K)*

4.6.1.1.4 [RuCl(L4)(bpy)]PF_6 **(5)PF_6**

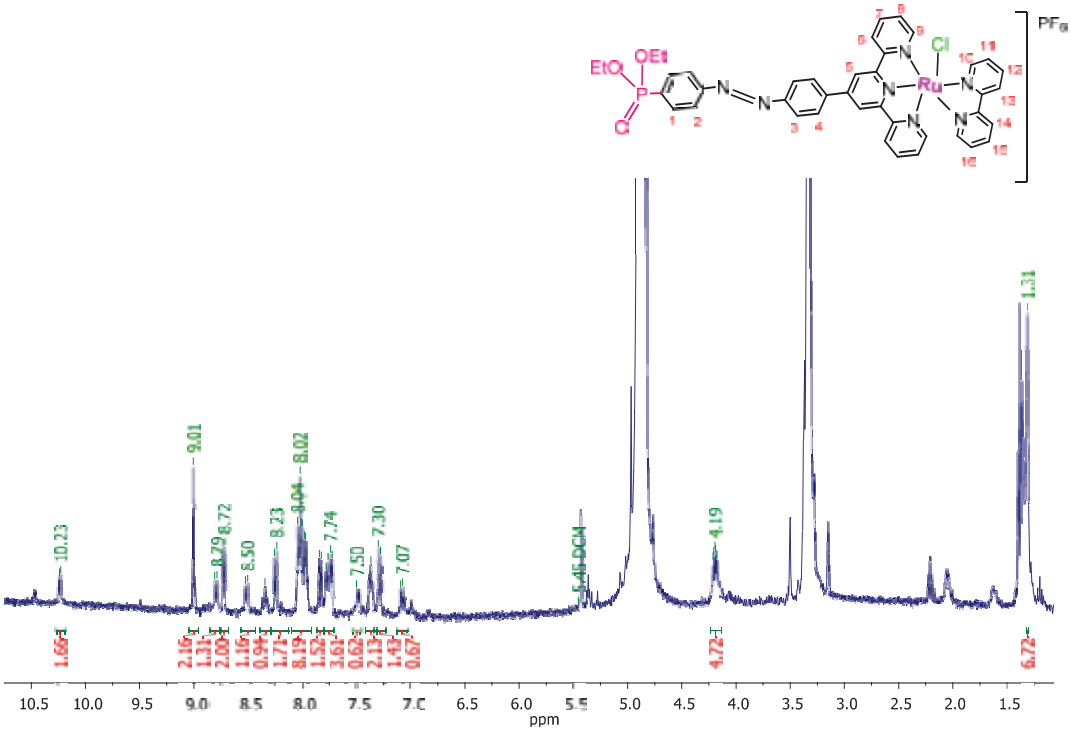


Figura SX: *Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru* ***(5)PF$_6$*** *en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

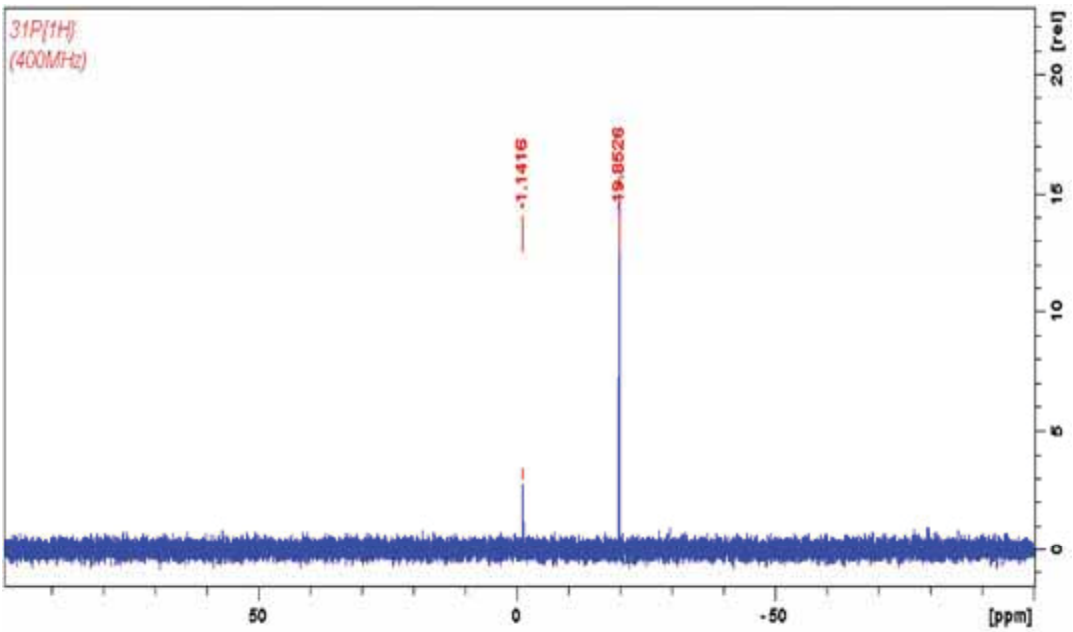


*Figura SXI: Espectro ^{31}P-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru **(5)PF$_6$** en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

4.6.1.1.5 [RuCl(L5)(bpy)]PF$_6$ **(6)PF$_6$**

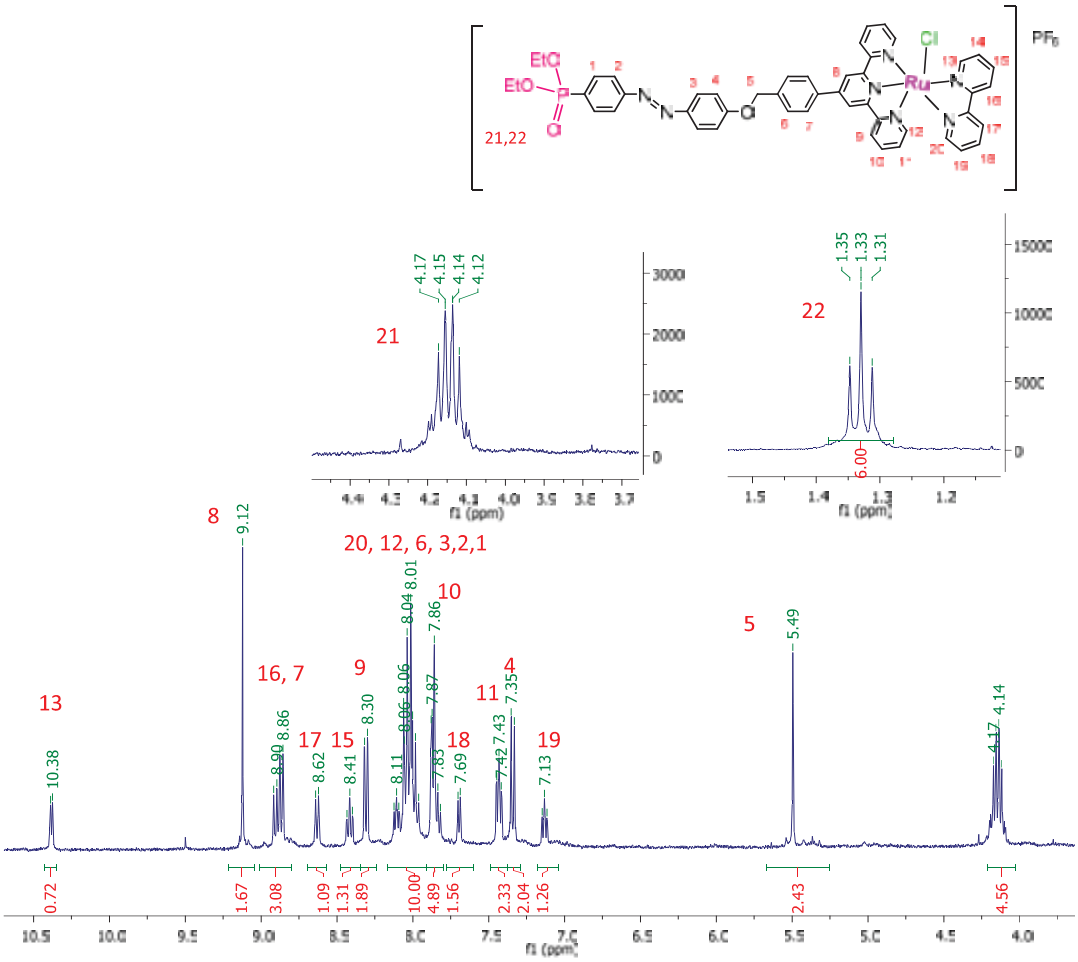


*Figura SXII: Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru **(6)PF$_6$** en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

IV

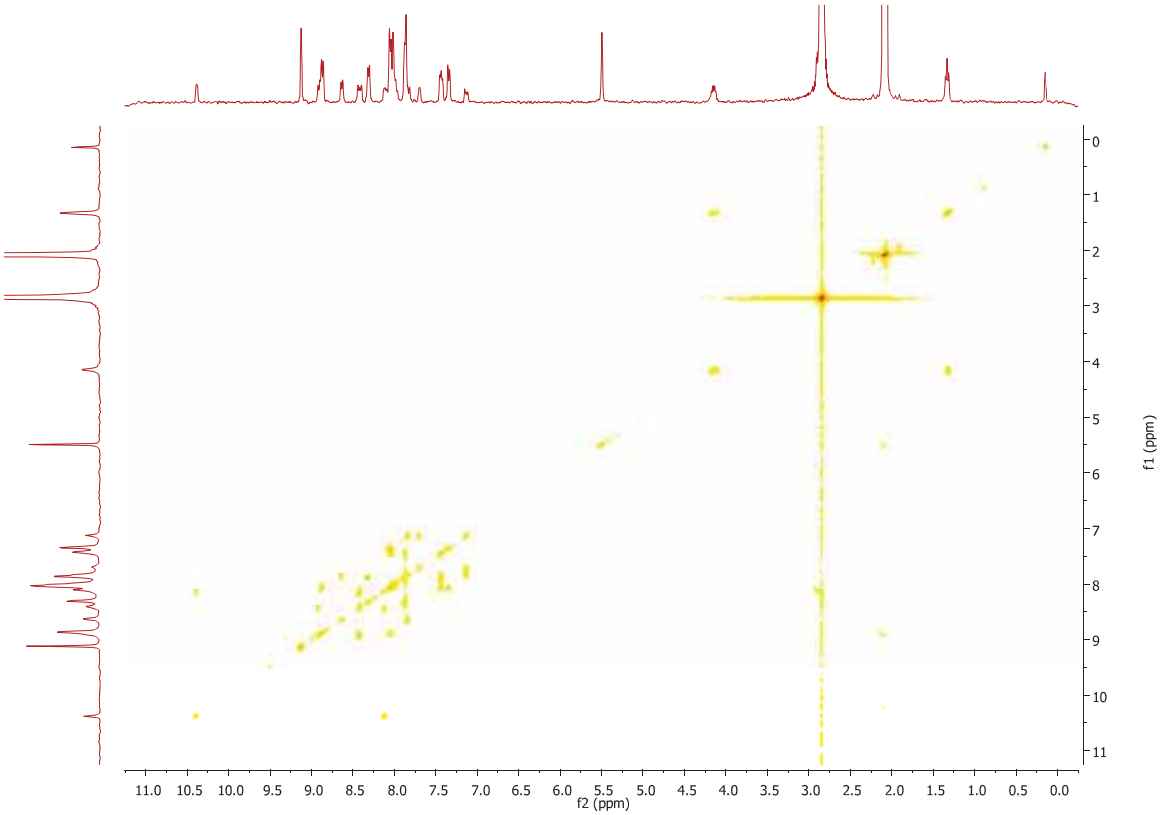


Figura SXIV: *Espectro 2D-COSY-RMN del complejo de Ru* ***(6)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

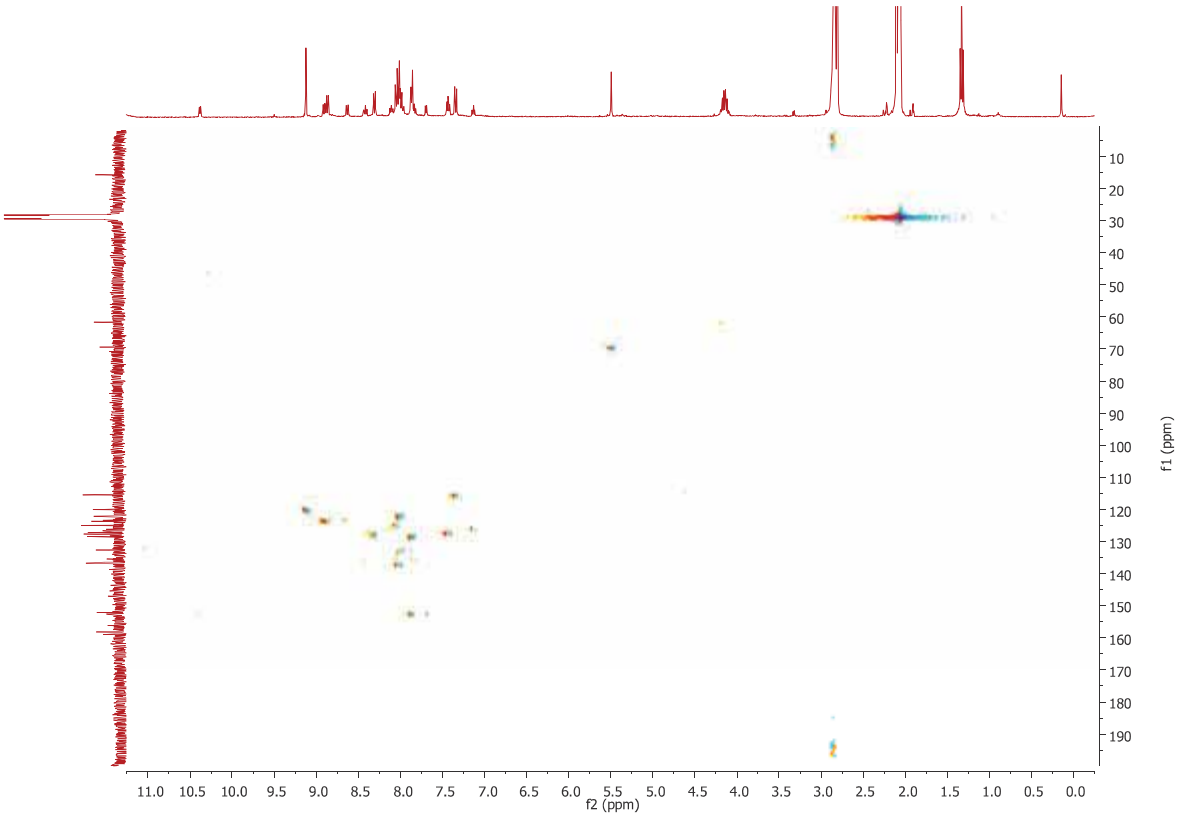


Figura SXV: *Espectro 2D-HSQC-RMN del complejo de Ru* ***(6)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

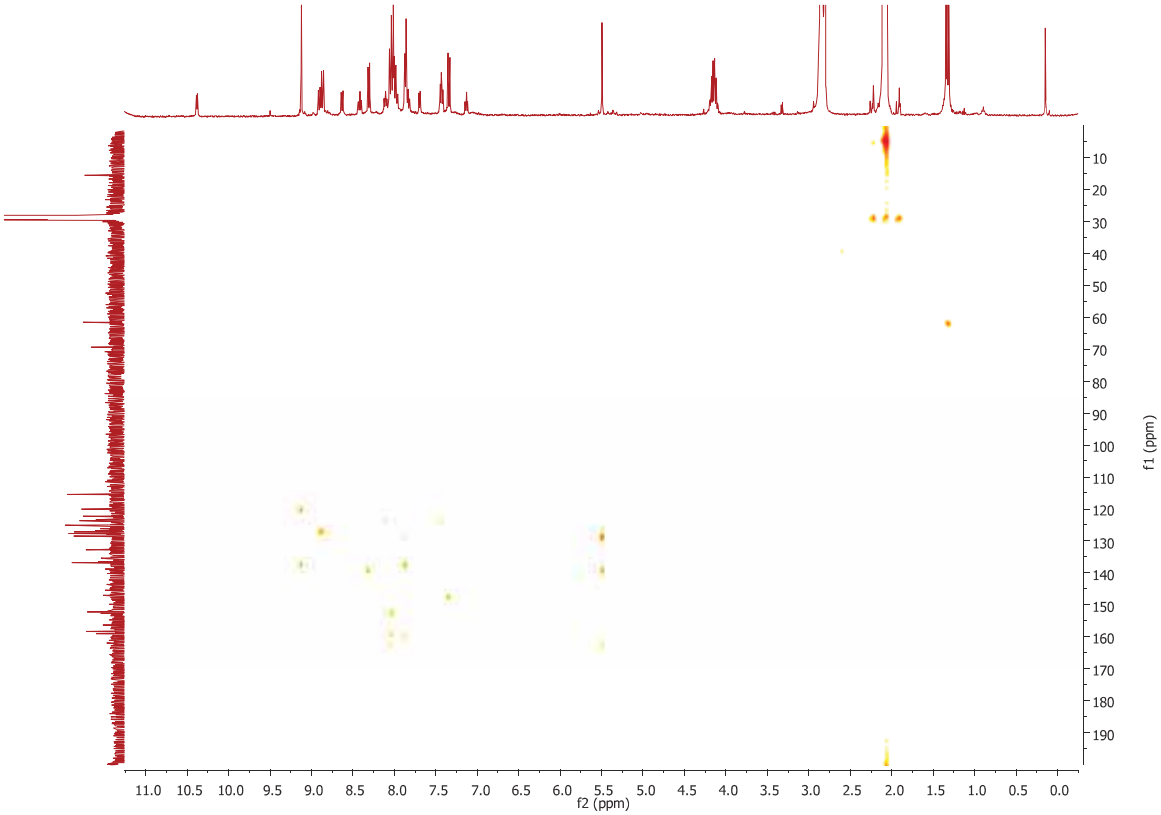


Figura SXVI: *Espectro 2D-HMBC-RMN del complejo de Ru* ***(6)PF₆*** *en Acetona-d₆ (400 MHz, 298K)*

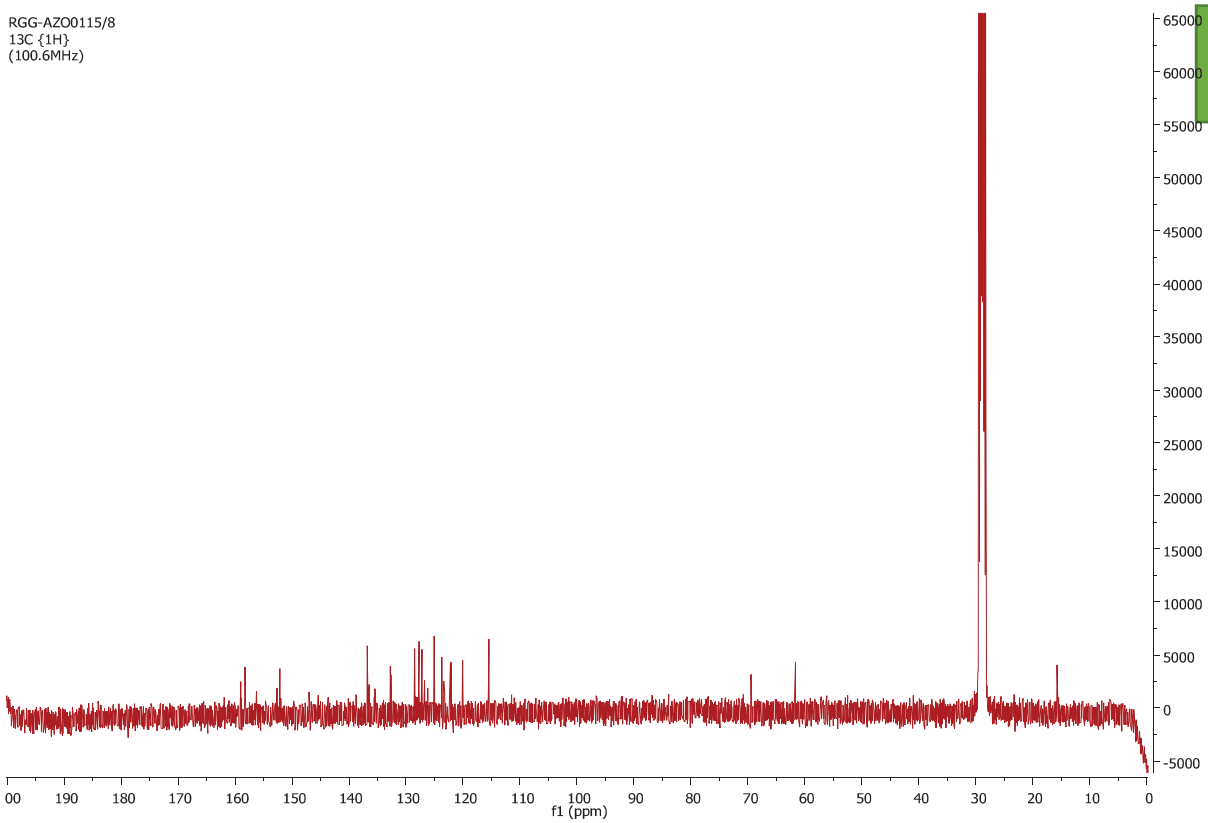


Figura SXVII: *Espectro ^{13}C-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru* ***(6)PF₆*** *en Acetona-d₆ (400 MHz, 298K)*

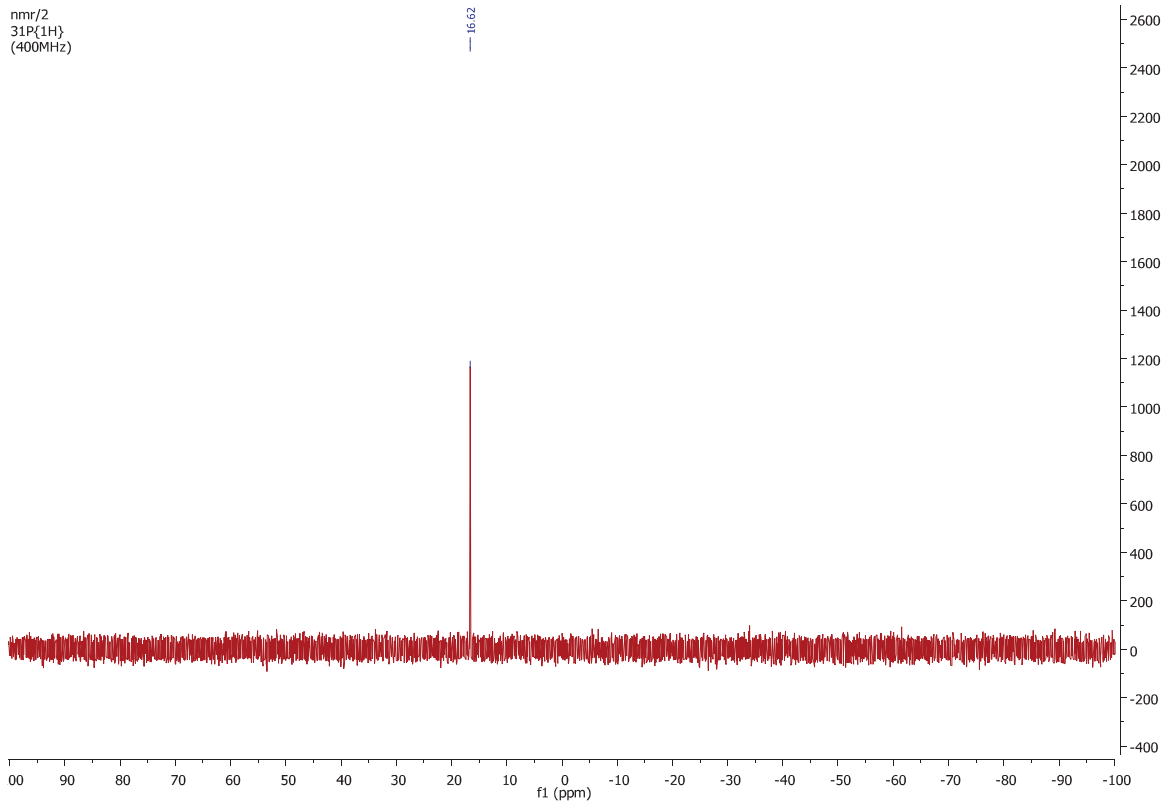


Figura SXVIII: *Espectro ^{31}P-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru* ***(6)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

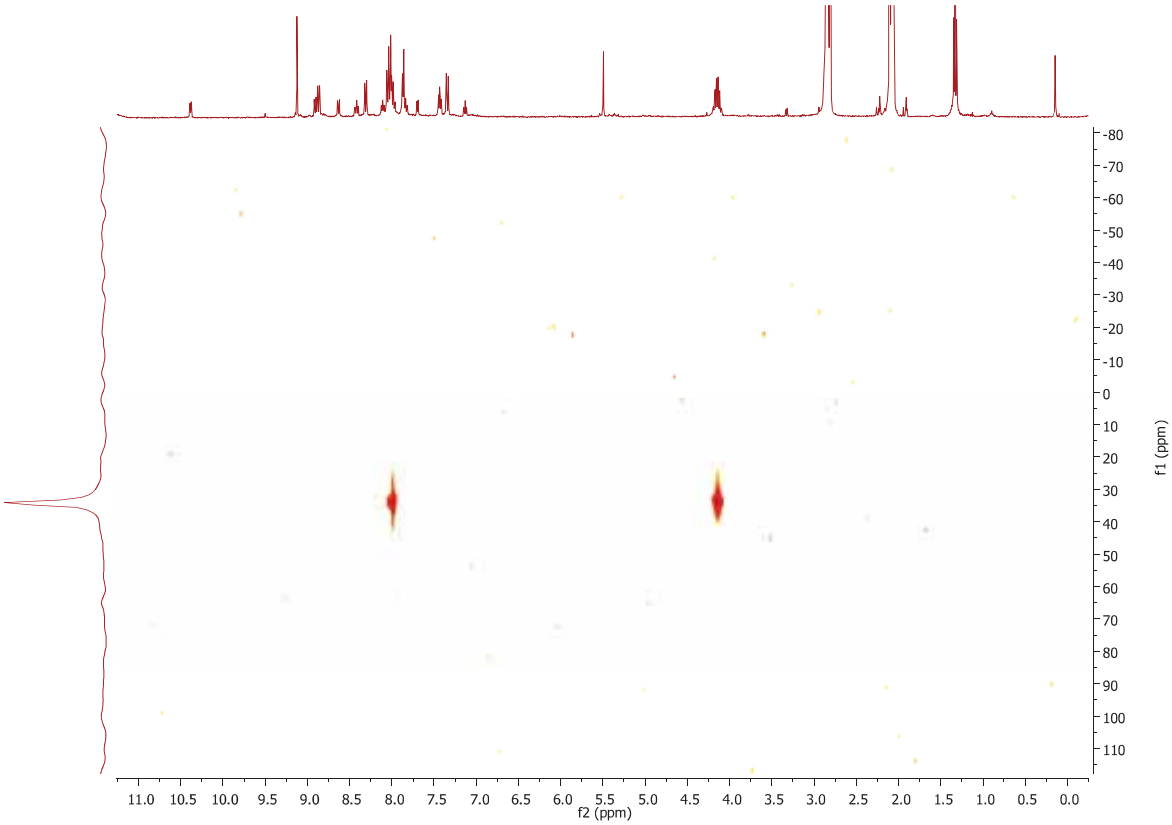


Figura SXIX: *Espectro 2D-^{31}P- HMBC -RMN del complejo de Ru* ***(6)PF$_6$*** *en Acetona-d$_6$ (400 MHz, 298K)*

4.6.1.2 Complejos de Ru tipo *terpy-pydic*

4.6.1.2.1 [Ru(L1)(pydic)] **(7)**

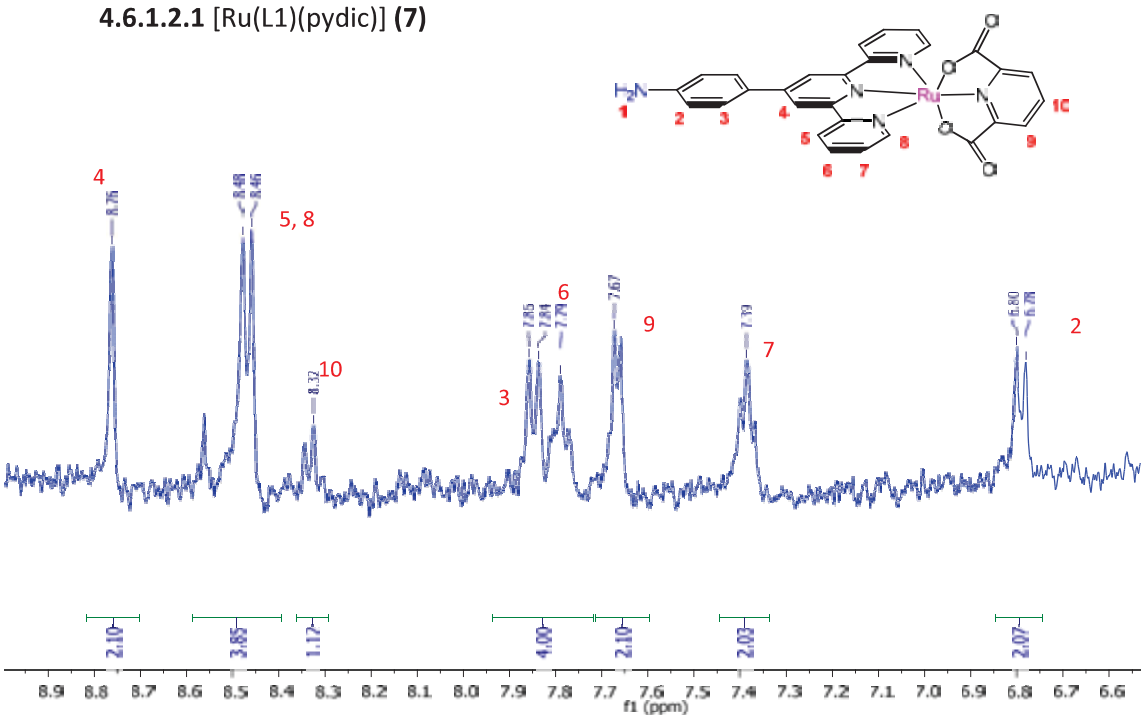


*Figura SXX: Zona aromática del espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru **(7)** en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

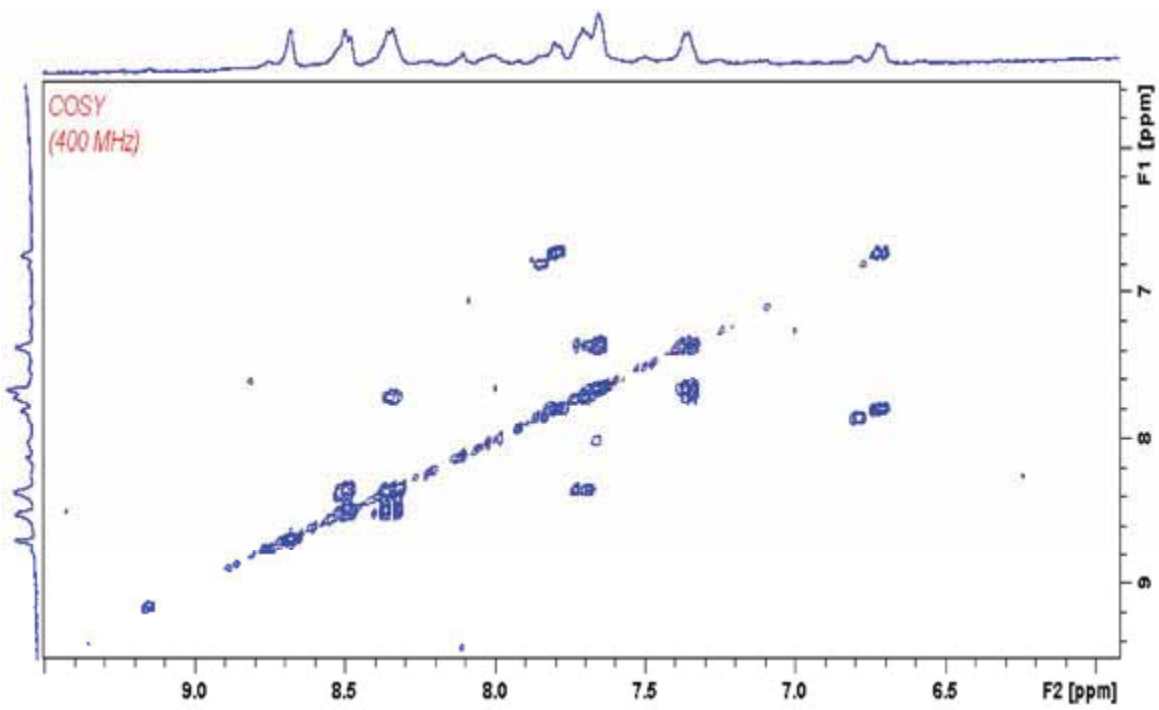


*Figura SXXI: Espectro 2D-COSY-RMN del complejo de Ru **(7)** en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

IV

4.6.1.2.2 [Ru(L3)(pydic)] **(8)**

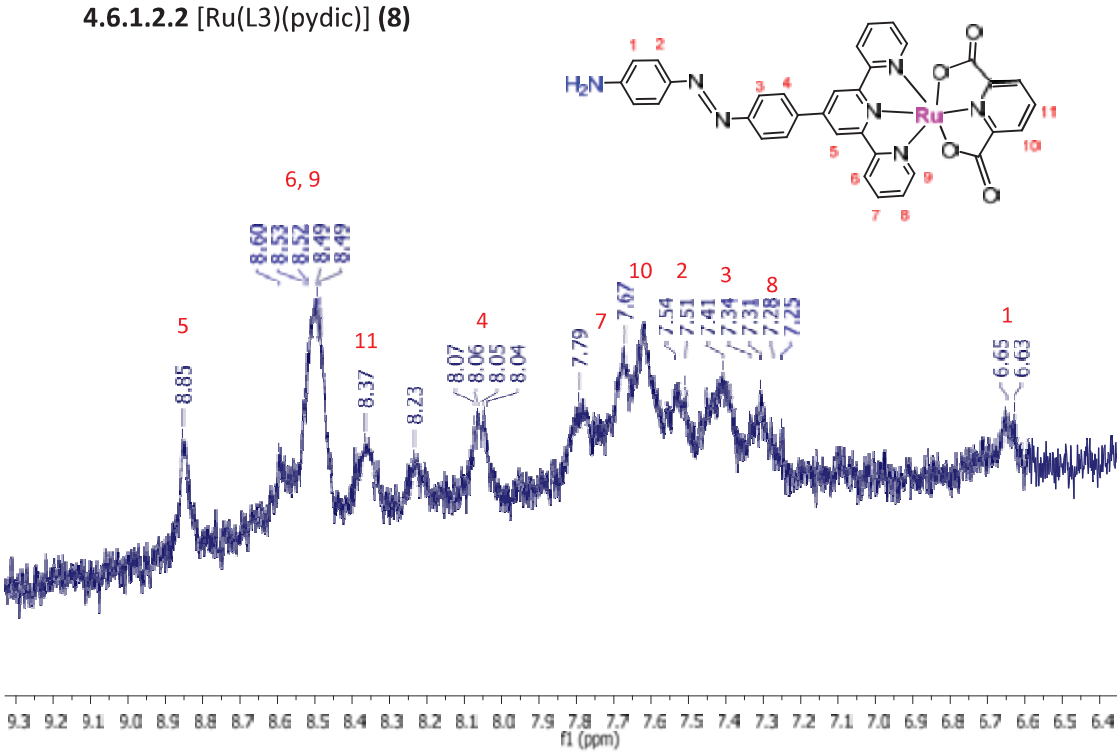


Figura SXXII: *Zona aromática del espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru* ***(8)*** *en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

4.6.1.2.3 [Ru(L6)(pydic)] **(9)**

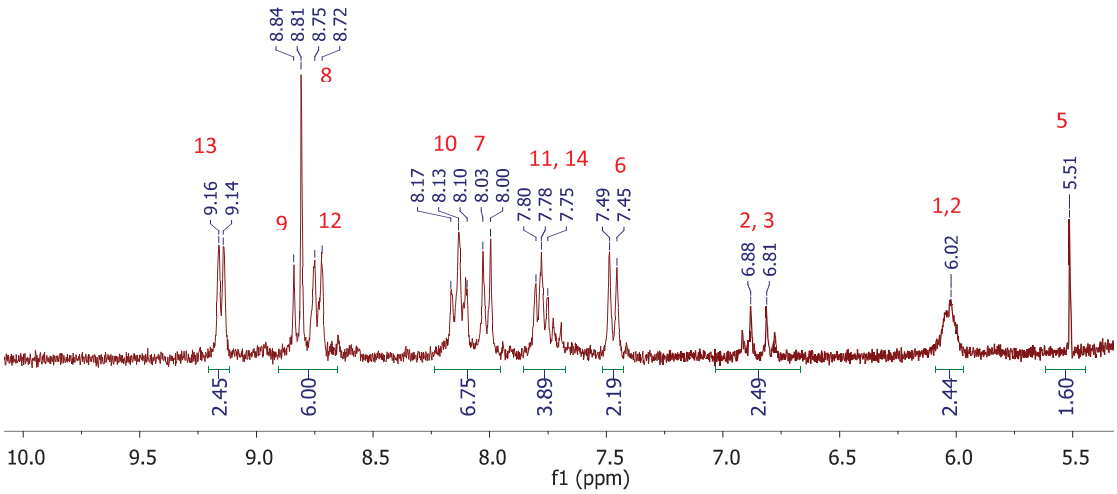


Figura SXXIII: *RMN-^{1}H en la zona aromática del complejo de rutenio* ***(9)*** *en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

4.6.1.2.4 [Ru(L4)(pydic)] **(10)**

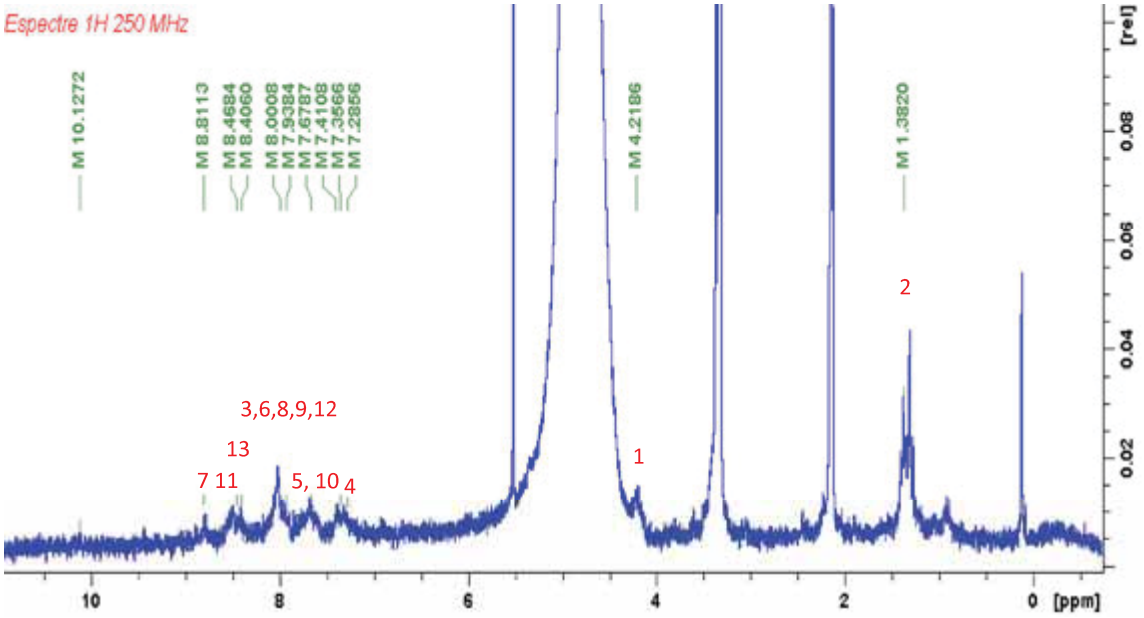


*Figura SXXIV: Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru **(10)** en MeOD-d$_4$ (250 MHz, 298K)*

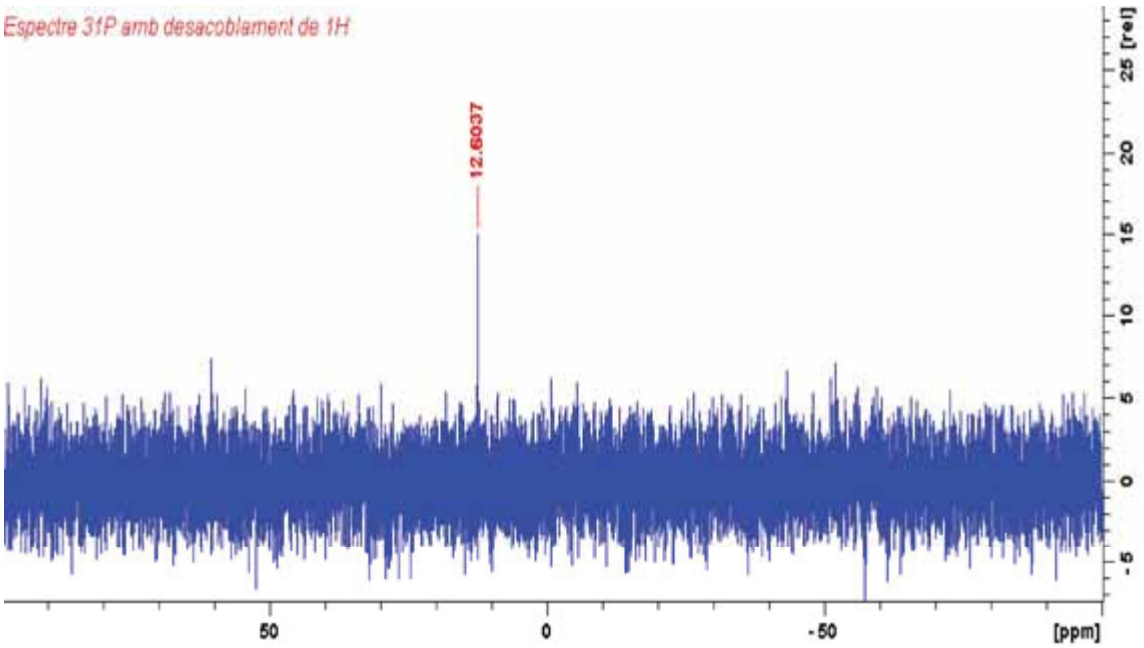


*Figura SXXV: Espectro ^{31}P-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru **(10)** en MeOD-d$_4$ (400 MHz, 298K)*

IV

4.6.1.2.5 [Ru(L5)(pydic)] **(11)**

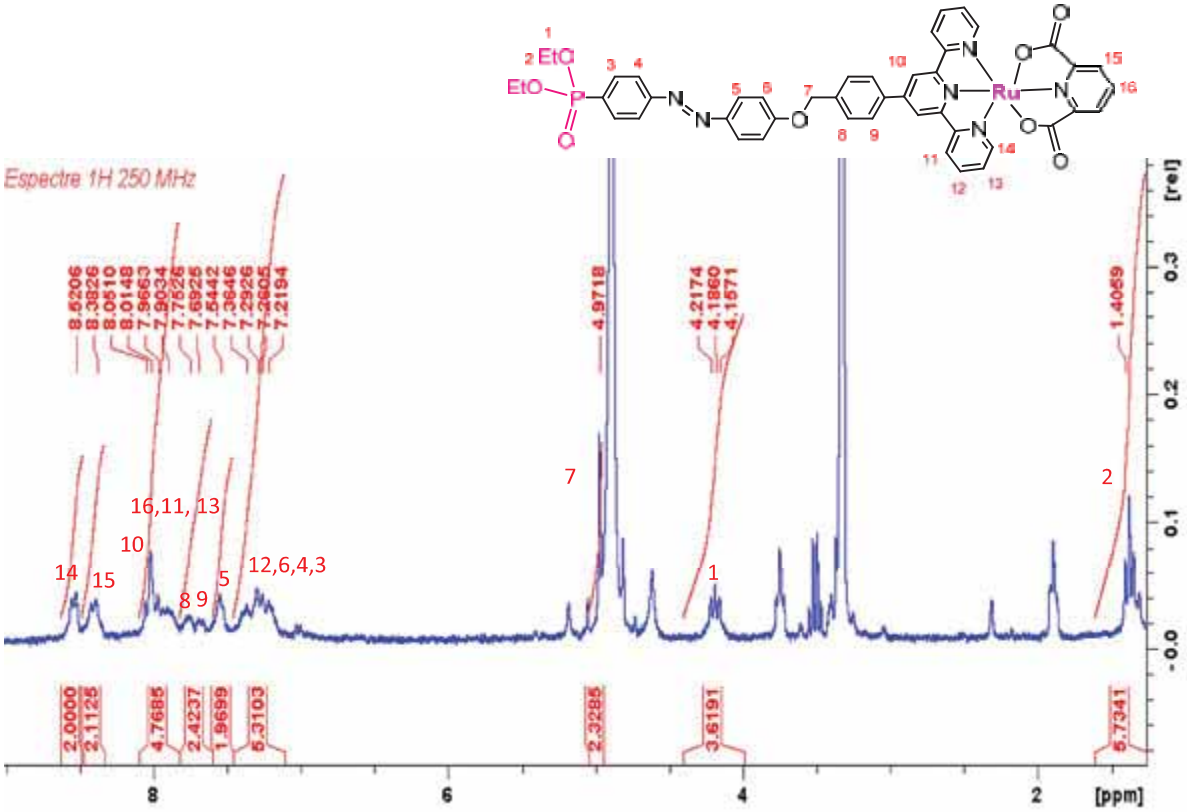


Figura S XXVI: *Espectro RMN-^{1}H del complejo de Ru* ***(11)*** *en MeOD-d_4 (250 MHz, 298K)*

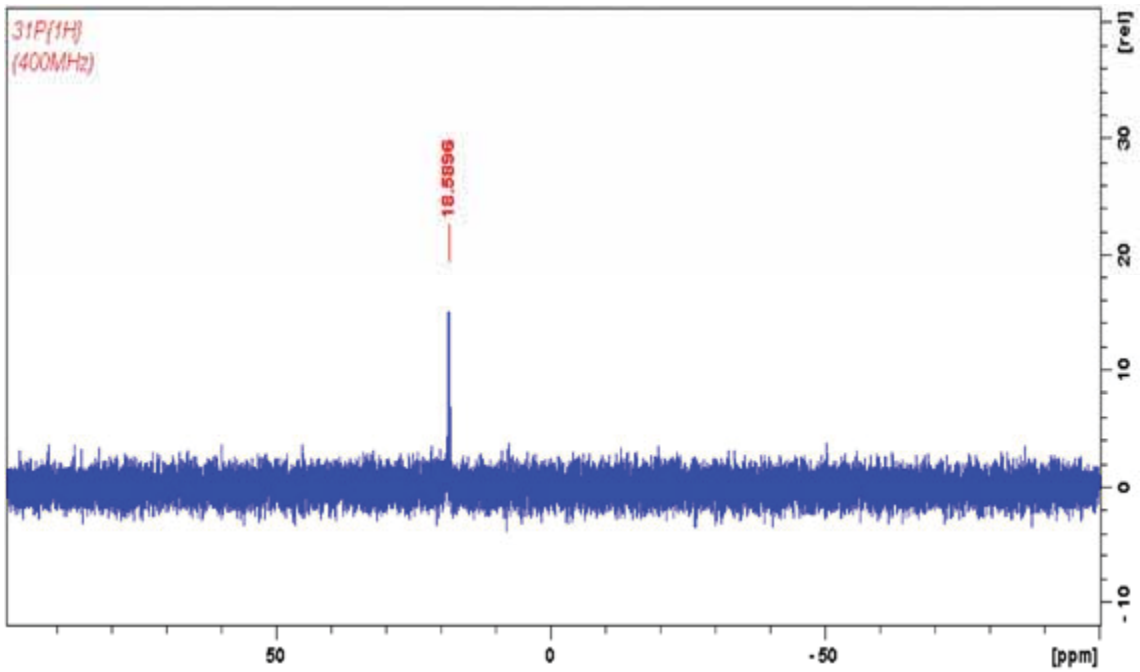


Figura SXXVII: *Espectro ^{31}P-{^{1}H}-RMN del complejo de Ru* ***(11)*** *en MeOD-d_4 (400 MHz, 298K)*

4.6.2 Electroquímica: experimentos de CV

4.6.2.1 Complejos de Ru tipo *Terpy-F-bpy*

4.6.2.1.1 [RuCl(L1)(bpy)]PF_6 **(1)PF_6** y [RuCl(C1)(bpy)]PF_6 **(2)PF_6**

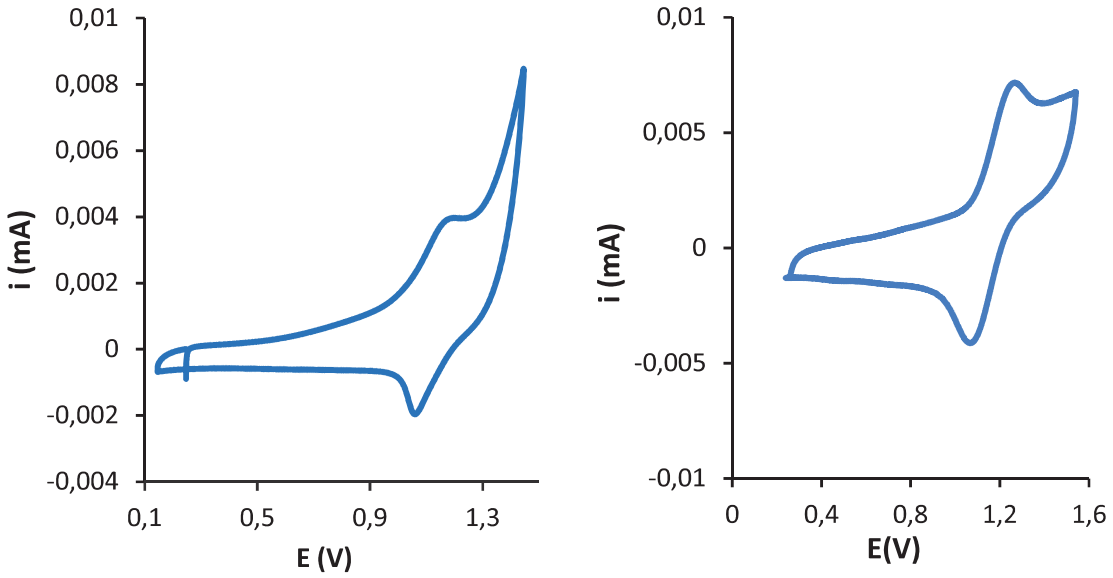


*Figura SXXVIII: CV de los complejos **(1)PF_6** y **(2)PF_6** a 100 mV/s en DCM + 0.1M TBAP. Electrodo de trabajo: Glassy carbon, potenciales referenciados vs. NHE.*

IV

4.6.2.1.2 [RuCl(L3)(bpy)]PF_6 **(3)PF_6** y [RuCl(L6)(bpy)]PF_6 **(4)PF_6**

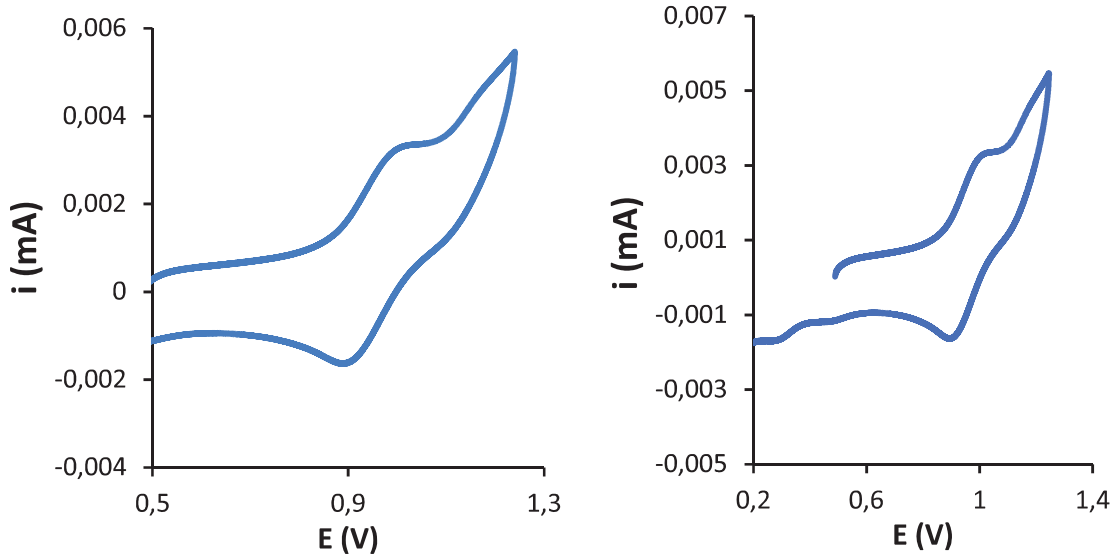


*Figura SXXIX: CV de los complejos **(3)PF_6** y **(4)PF_6** a 100 mV/s en ACN + 0.1M TBAP. Electrodo de trabajo: Glassy carbon, potenciales referenciados vs. NHE.*

4.6.2.1.3 [RuCl(L4)(bpy)]PF_6 **(5)PF_6** y [RuCl(L5)(bpy)]PF_6 **(6)PF_6**

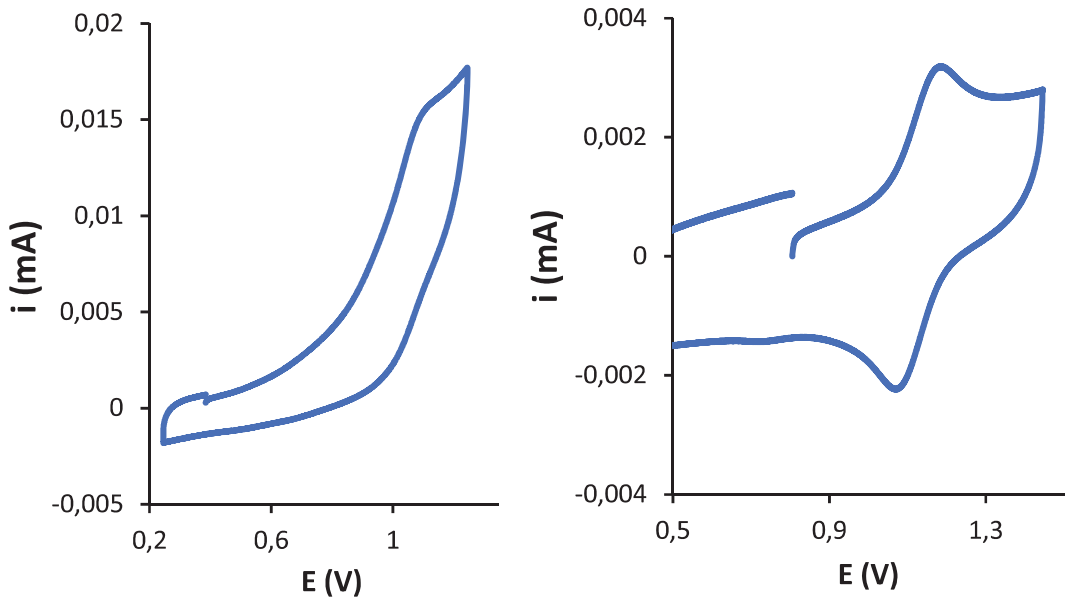


Figura SXXX: *CV de los complejos **(5)PF_6** y **(6)PF_6** a 100 mV/s en ACN + 0.1M TBAP, y DCM + 0.1M TBAP, respectivamente . Electrodo de trabajo: Glassy carbon, potenciales referenciados vs. NHE.*

4.6.2.2 Complejos de Ru tipo *Terpy-pydic*

4.6.2.2.1 [Ru(L1)(pydic)] **(7)** y [Ru(L3)(pydic)] **(8)**

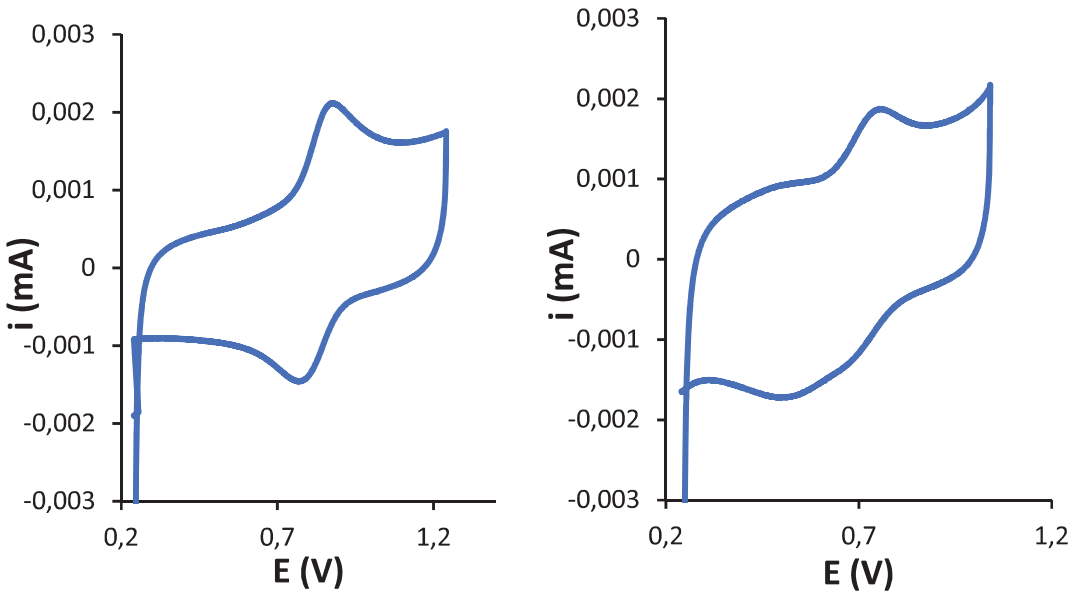


Figura SXXXI: *CV de los complejos de Ru **(7)**, izquierda, y **(8)**, derecha, a 100 mV/s en DMF + 0.1M TBAP. Electrodo de Glassy carbon como electrodo de trabajo. Valores de potencial referenciados a NHE.*

4.6.2.2.2 [Ru(L6)(pydic)] **(9)** y [Ru(L4)(pydic)] **(10)**

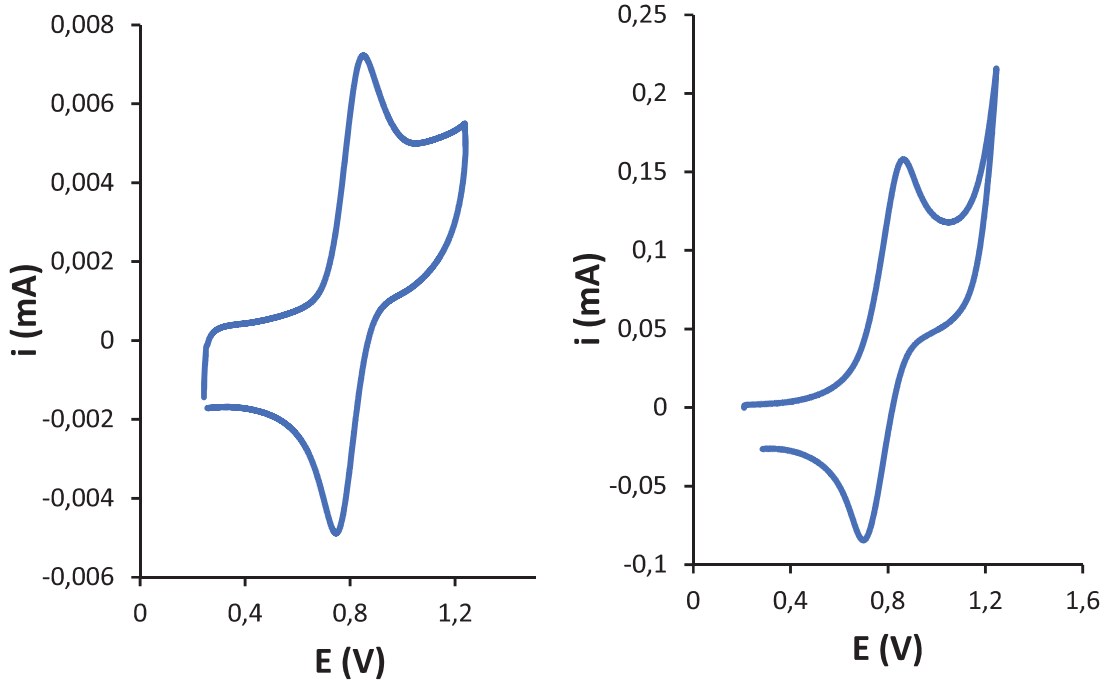


Figura SXXXII: *CV de los complejos de Ru **(9)**, izquierda, y **(10)**, derecha, a 100 mV/s en DMF + 0.1M TBAP. Electrodo de Glassy carbon como electrodo de trabajo. Valores de potencial referenciados a NHE.*

IV

4.6.2.2.3 [Ru(L5)(pydic)] **(11)**

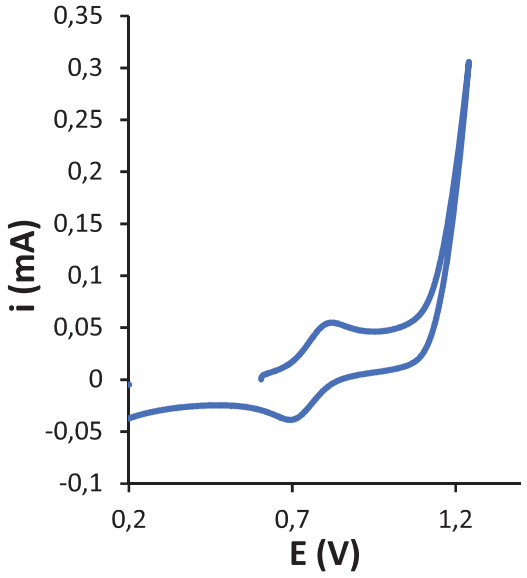


Figura SXXXIII: *CV del complejo de Ru **(11)** a 100 mV/s en DMF + 0.1M TBAP. Electrodo de Glassy carbon como electrodo de trabajo. Valores de potencial referenciados a NHE.*

4.6.3 Espectroscopia de masas (ESI-MS)

4.6.3.1 Complejo mononuclear (1)PF_6

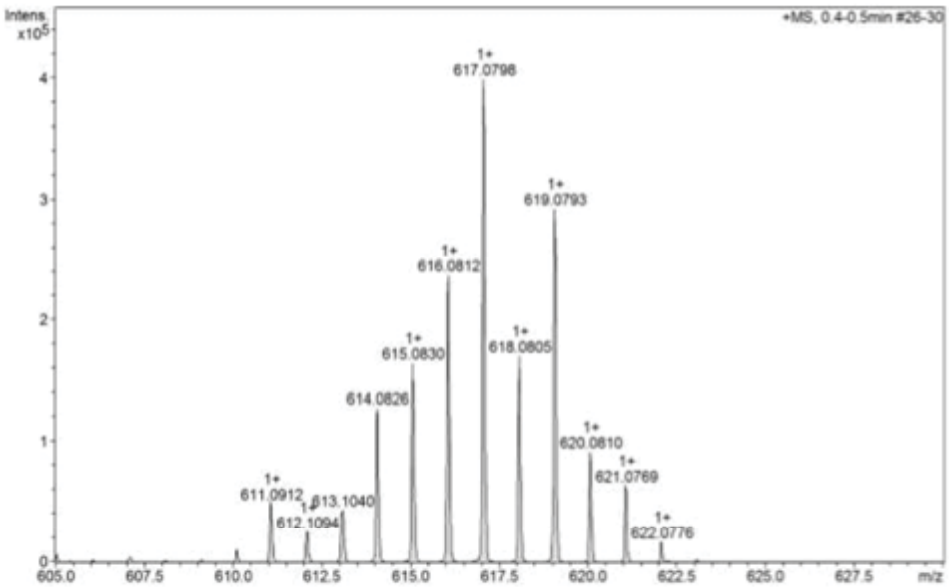
Servei d'Anàlisi Química — **Universitat Autonoma de Barcelona**

Àrea de Cromatografia i Espectrometria de Masses

Registre d'alta resolució

Analysis Info

Analysis Name	18EM010(RGG-(1)PF6-MS_1-C,3_01_22985.d	Acquisition Date	16/01/2018 13:42:48
Method	_FI_low_pos_2016-06-20.m	Operator	SAQ
Sample Name	18EM010(RGG-(1)PF6-MS	Instrument	micrOTOF-Q
Comment	AER-OPR // ESI+ / Dó en MeOH µfiltrada //Rosa Gonzalez		



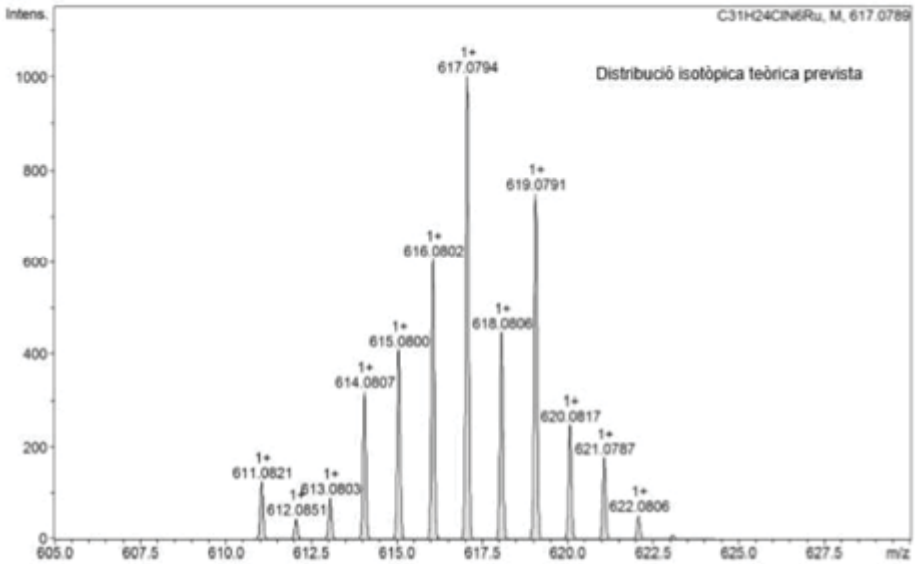
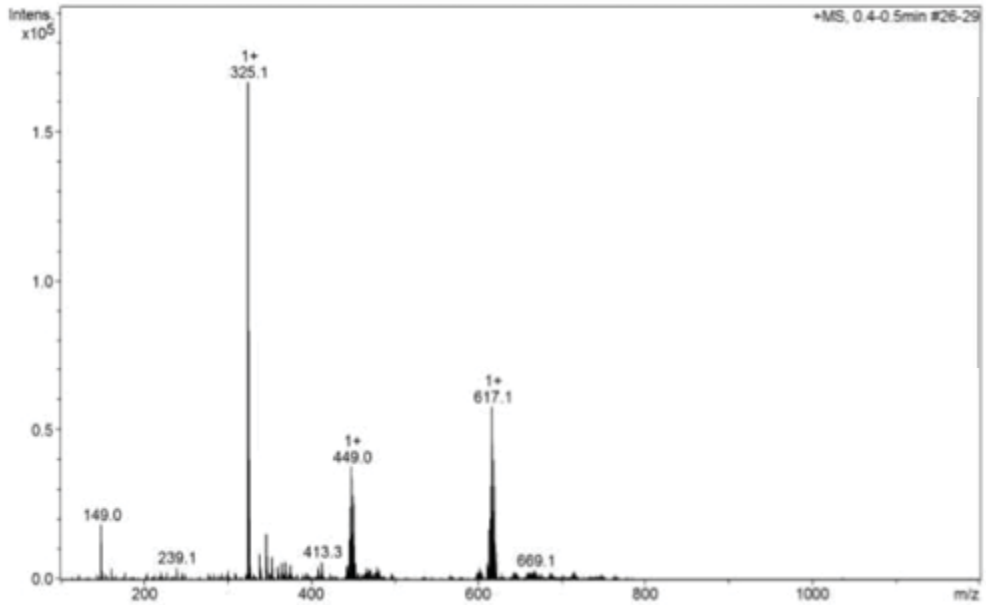


Figura SXXXIV: *Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru* ***(1)PF_6,*** *registrado en MeOH.*

4.6.3.2 Complejo mononuclear (3)PF_6

Analysis Info

Analysis Name	18EM032(RGG_(3)PF6_MS)_1-A,6_01_2341	Acquisition Date	20/02/2018 10:59:03
Method	9RI_low_pos_2016-06-20.m	Operator	SAQ
Sample Name	18EM032(RGG_(3)PF6_MS)	Instrument	micrOTOF-Q
Comment	AER-OPR // ESI+ / Dó en MeOH µfiltrada // Rosa González - QI		



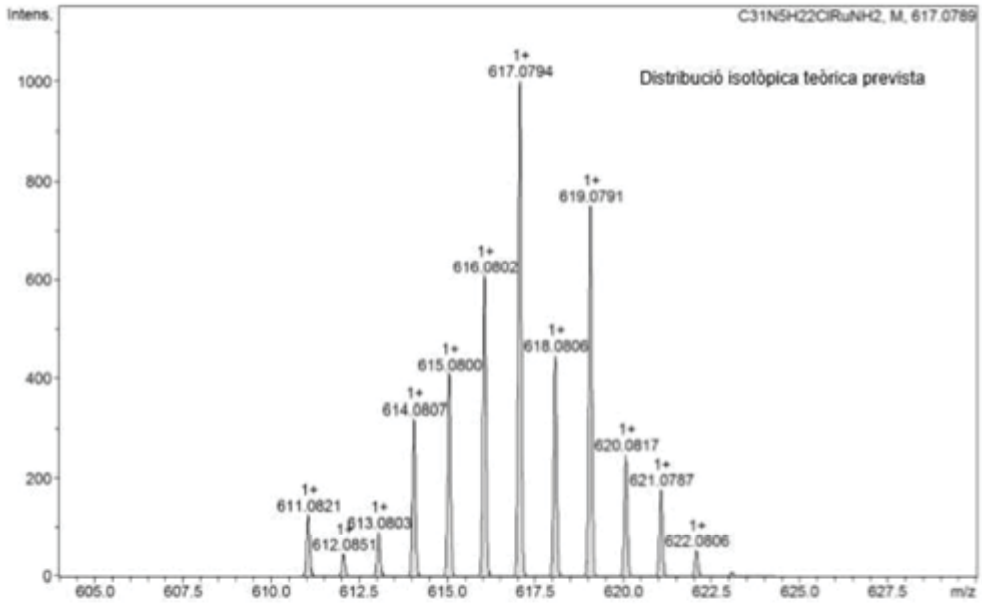
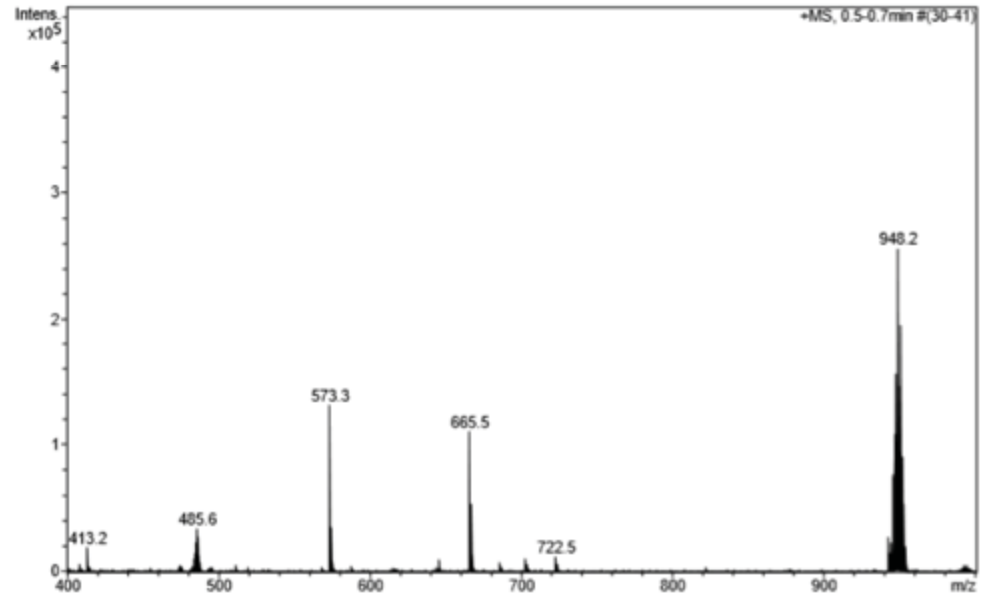


*Figura SXXXV: Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru **(3)PF_6**, registrado en MeOH.*

IV

4.6.3.3 Complejo mononuclear (6)PF_6

Analysis Info	12EM023 (COMPLEX 2)_1-A,7_01_8319.d		
Analysis Name		Acquisition Date	03/02/2012 11:39:06
Method	__tune_wide_fi_mie_12-01-12.m	Operator	SAQ
Sample Name	12EM023 (COMPLEX 2)	Instrument	micrOTOF-Q II
Comment	ESI+. Dó ca 5 ppm en MeOH LCMS µfiltrada 0.20 µm ROSA GONZALEZ		



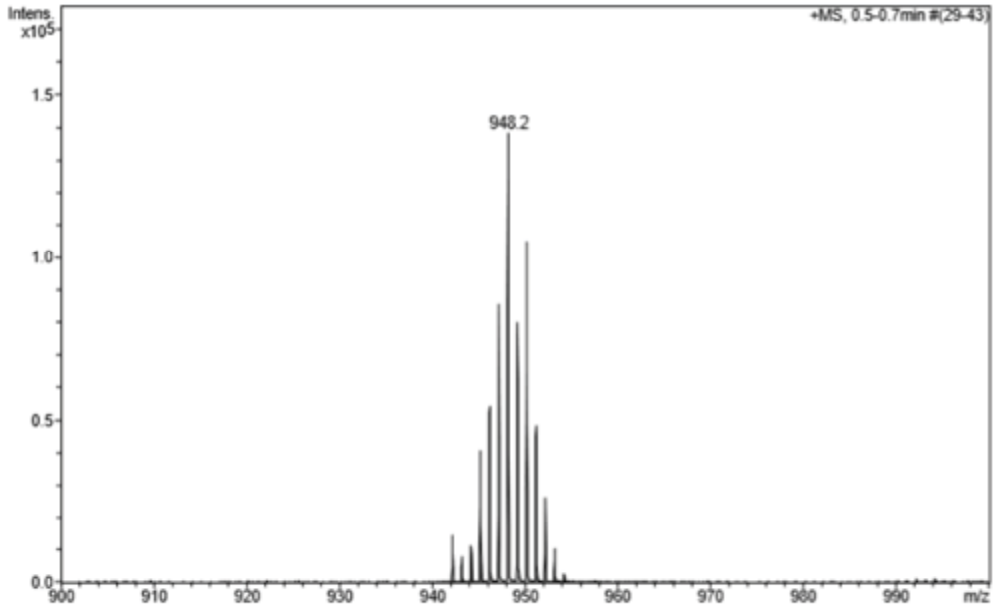
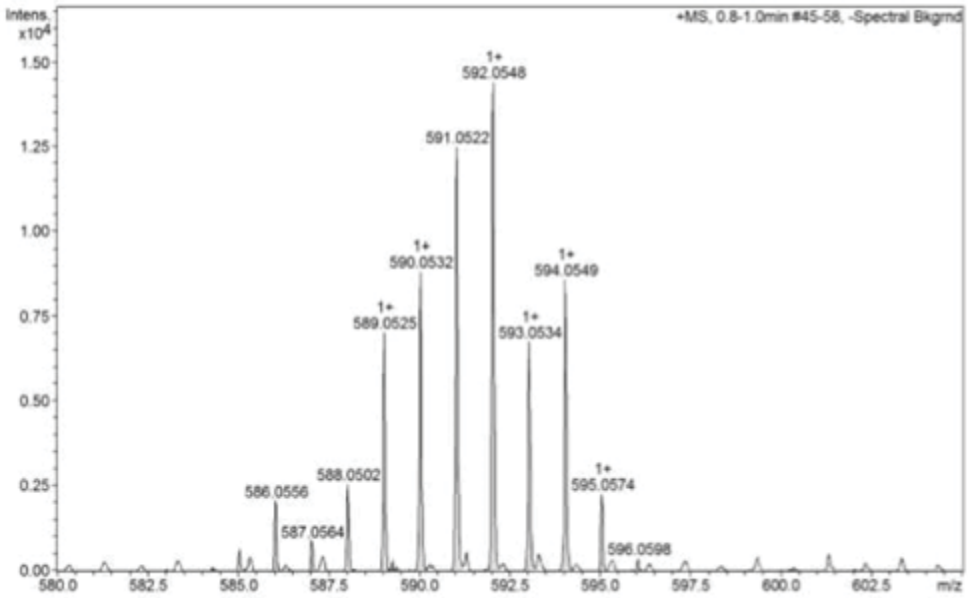


Figura SXXXVI: *Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru* ***(6)PF_6,*** *registrado en MeOH.*

4.6.3.4 Complejo mononuclear (7)

Analysis Info

Analysis Name	17EM207(RGG-(7)MS)_1-A,3_01_22606.d	Acquisition Date	08/11/2017 13:34:07
Method	_FI_low_pos_2016-06-20.m	Operator	SAQ
Sample Name	17EM207(RGG-(7)MS)	Instrument	micrOTOF-Q
Comment	AER-MBR // ESI+ / Dò en MeOH µfiltrada //Rosa Gonzalez		



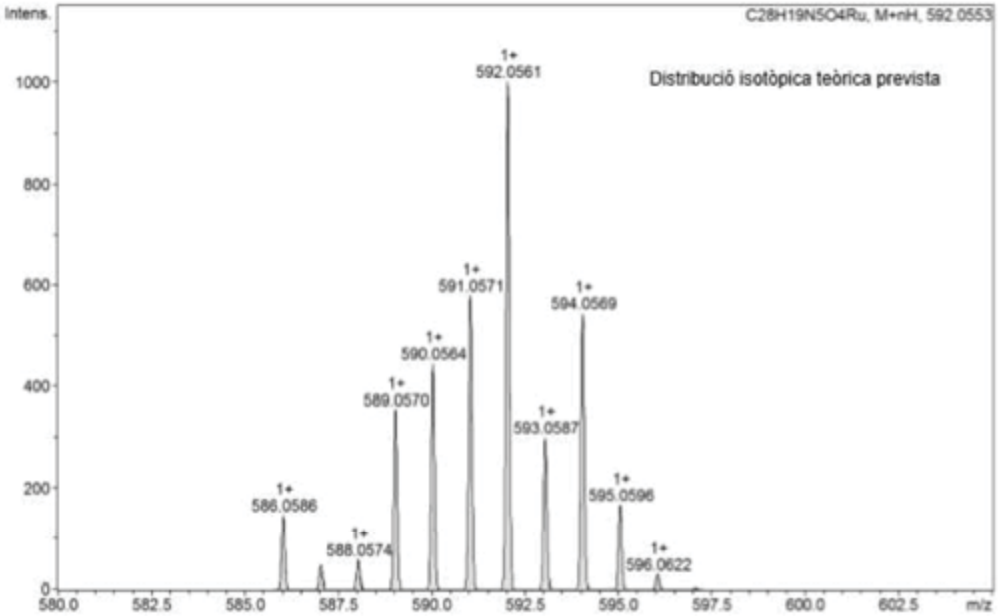


Figura SXXXVII: Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru (7) registrado en MeOH.

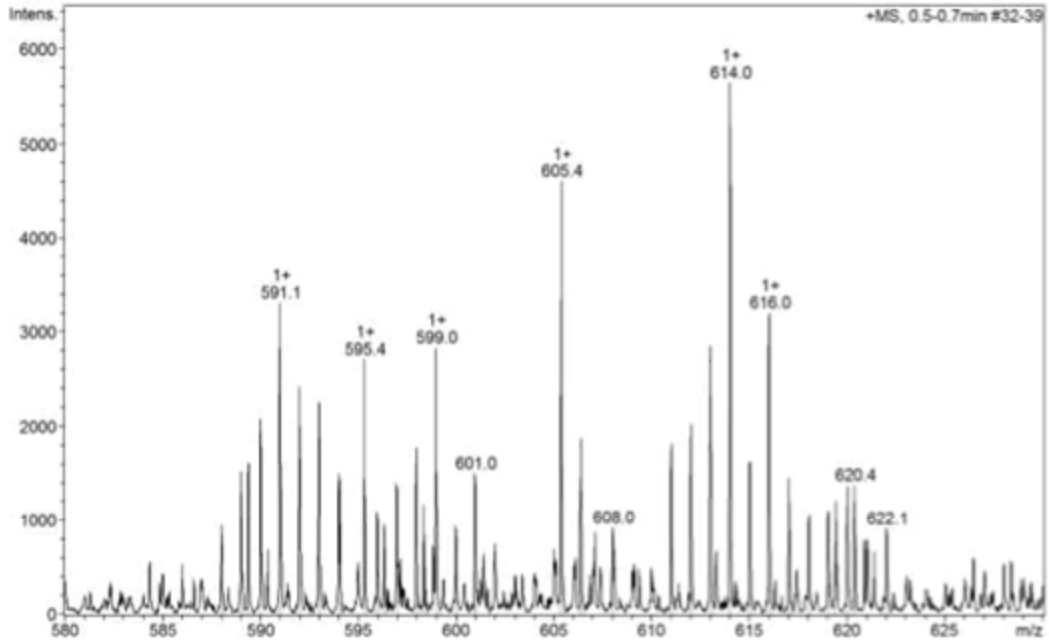
IV

4.6.3.5 Complejo mononuclear (8)

Servei d'Analisi Quimica **Universitat Autonoma de Barcelona**
Area de Cromatografia i Espectrometria de Masses

Analysis Info

Analysis Name	18EM011(RGG-(8)MS-2_1-C,4_01_22990.d	Acquisition Date	1/16/2018 4:38:36 PM
Method	_FI_low-wide_pos_2016-12-19.m	Operator	SAQ
Sample Name	18EM011(RGG-(8)MS-2	Instrument	micrOTOF-Q
Comment	AER-OPR // ESI+ / Dó en MeOH µfiltrada //Rosa Gonzalez		



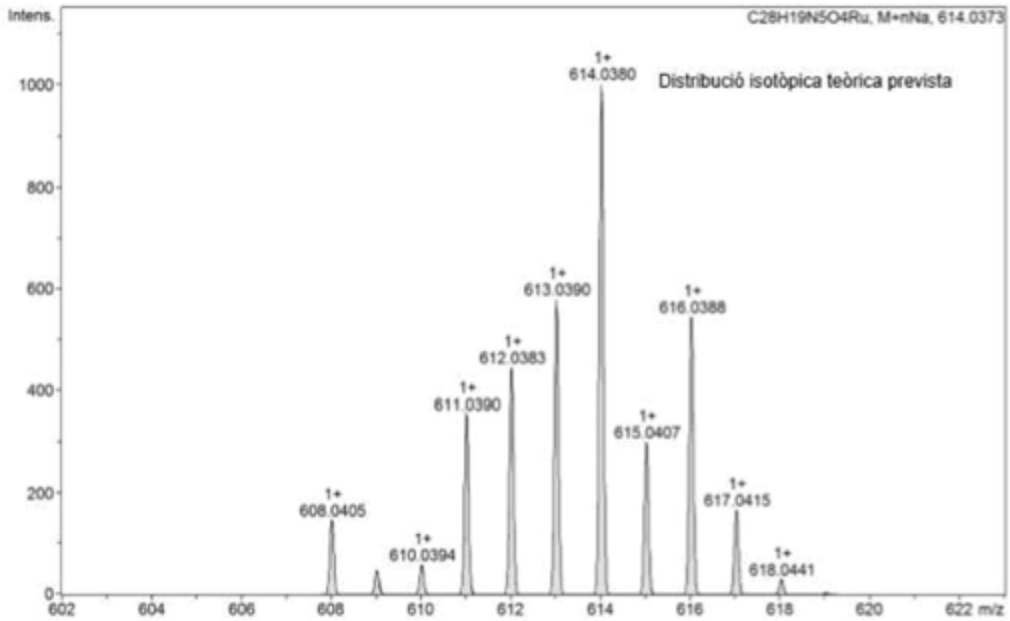


Figura SXXXVIII: *Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru* ***(8)*** *registrado en MeOH*

4.6.3.6 Complejo mononuclear (11)

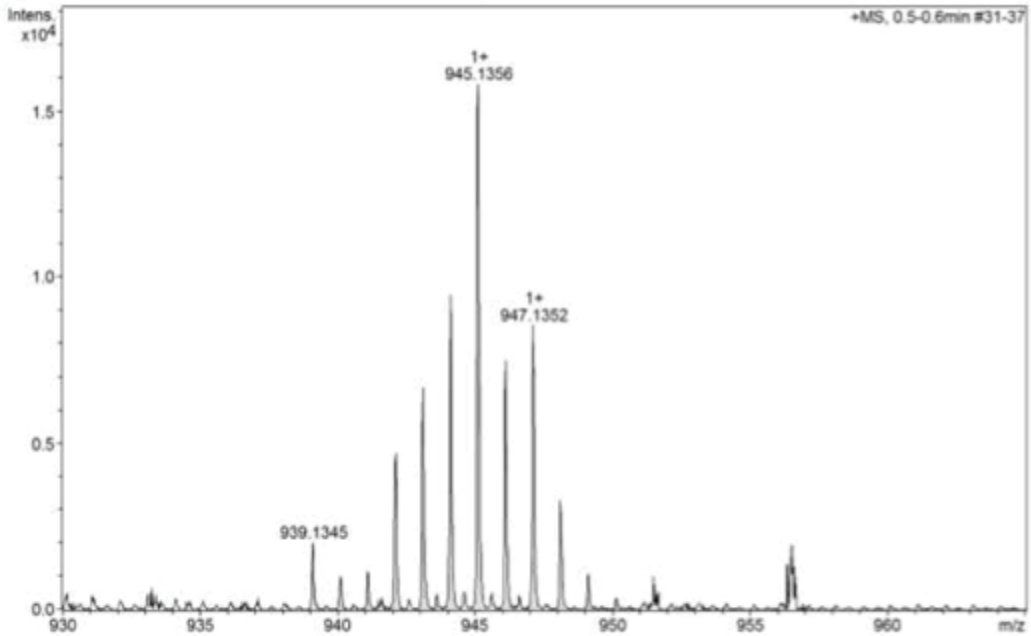
Servei d'Anàlisi Química — **Universitat Autonoma de Barcelona**

Àrea de Cromatografia i Espectrometria de Masses

Registre d'alta resolució

Analysis Info

Analysis Name	18EM009(RGG-(11)MS_1-C,2_01_22984.d	Acquisition Date	16/01/2018 13:35:56
Method	_FI_low_pos_2016-06-20.m	Operator	SAQ
Sample Name	18EM009(RGG-(11)MS	Instrument	micrOTOF-Q
Comment	AER-OPR // ESI+ / Dò en MeOH µfiltrada //Rosa Gonzalez		



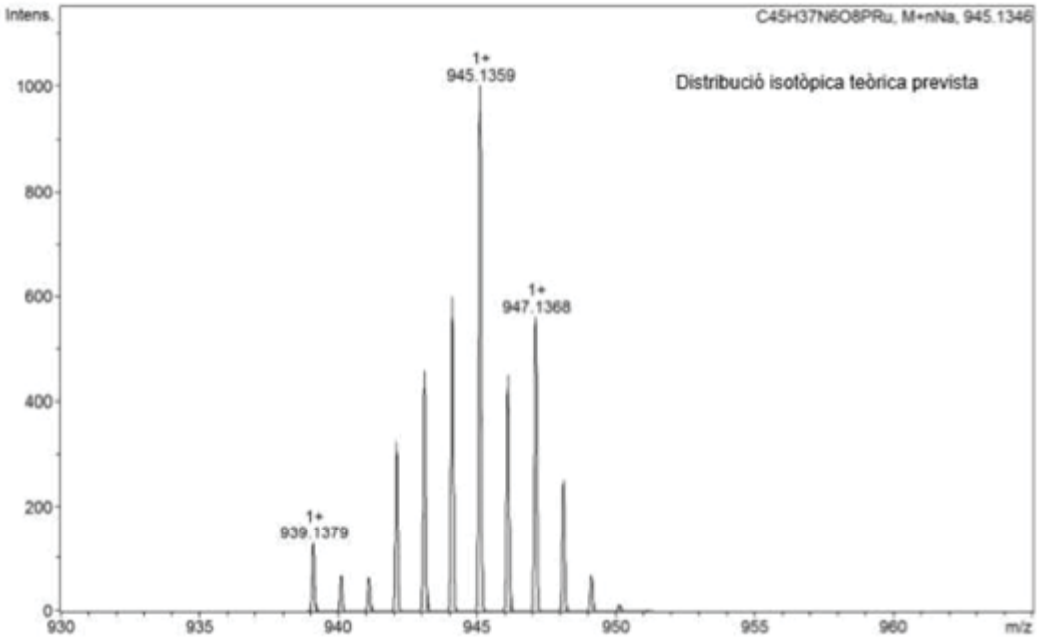


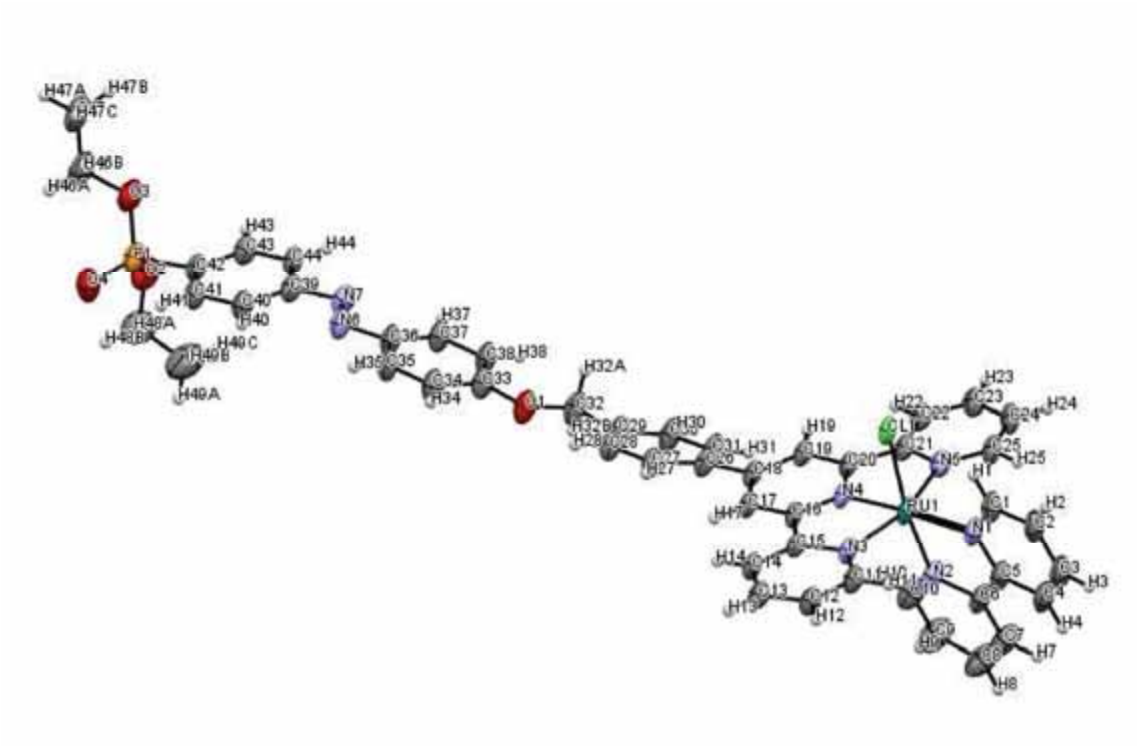
Figura SXXXIX: *Espectro de ESI-MS del complejo mononuclear de Ru* ***(11)*** *registrado en MeOH.*

IV

4.6.4. Caracterización por difracción de Rayos X

4.6.4.1 Estructura cristalina de (6)PF_6

a)



b)

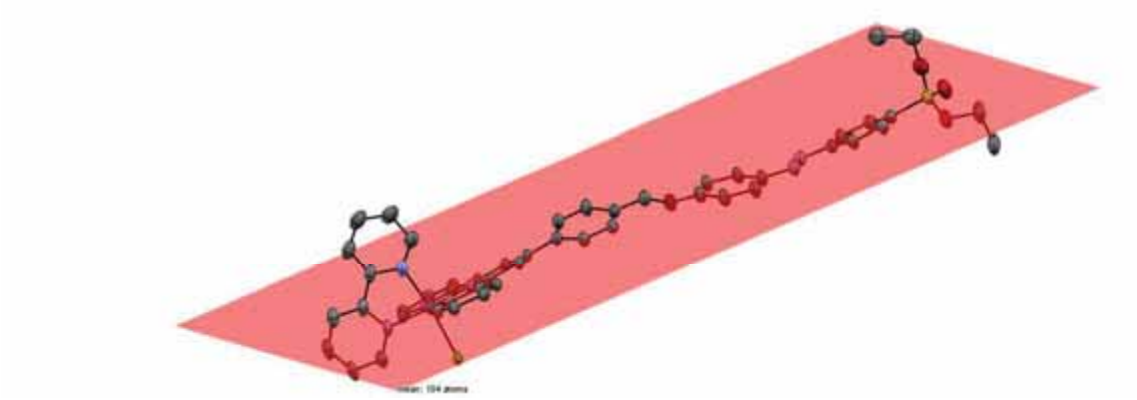


Figura SIL: *a) Representación ORTEP de la estructura numerada del complejo mononuclear* ***(6)PF_6*** *generada a partir de difracción de Rayos- X de monocristales del compuesto; b) Representación del plano que contiene la molécula, en la que se puede apreciar los átomos que están fuera de él.*

Tabla S1. Datos cristalográficos del complejo (6)PF_6

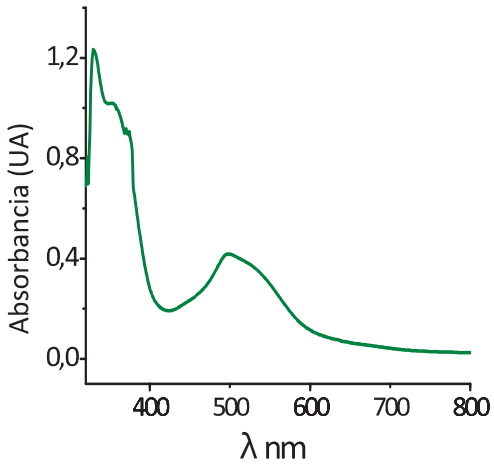
Fórmula empírica	C48 H42 Cl F6 N7 O4 P2 Ru	
Peso molecular	1093.34	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensiones celda unidad	a = 13.6695(9)Å	α = 90°.
	b = 11.2448(9)Å	β = 94.705(2)°.
	c = 32.005(2)Å	γ = 90°.
Volumen	4902.9(6) $Å^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.481 Mg/m^3	
Coeficiente de absorción	0.513 mm^{-1}	
F(000)	2224	
Tamaño del cristal	0.20 x 0.20 x 0.05 mm^3	
Rango de Theta en la adquisición de datos	1.495 to 27.243°.	
Rango de índice	-17<=h<=14,-14<=k<=14,-40<=l<=41	
Reflexiones recolectadas	42494	
Reflexiones independientes	10611[R(int) = 0.0768]	
Exhaustividad de theta =27.243°	96.6%	
Corrección de absorción	Multi-scan	
Max. y min. de transmisión	0.975 and 0.75	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2	
Datos / restricciones / parámetros	10611/ 180/ 679	
Bondad del ajuste de F^2	1.168	
Indices finales de R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1969	
Indices R (all data)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2100	
Máxima dif. entre señales y vacíos	1.462 and -0.719 e.$Å^{-3}$	

IV

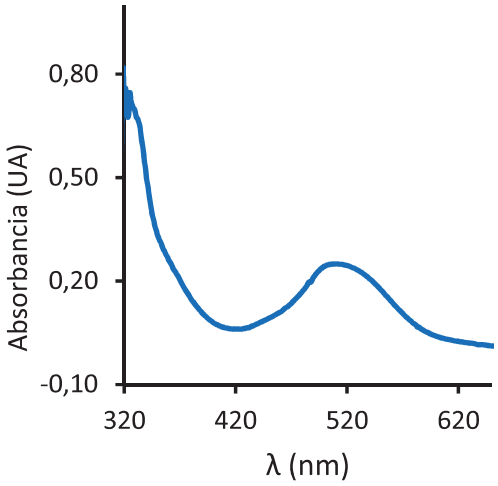
4.6.5 Caracterización por UV-VIS

4.6.5.1 Complejos tipo terpyF-bipy

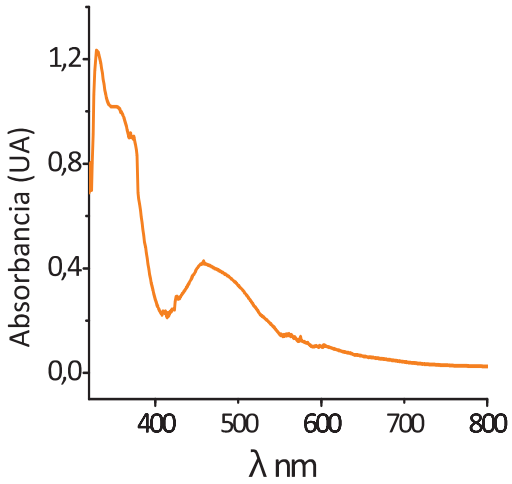
(3)PF_6



(4)PF_6



(5)PF_6



(6)PF_6

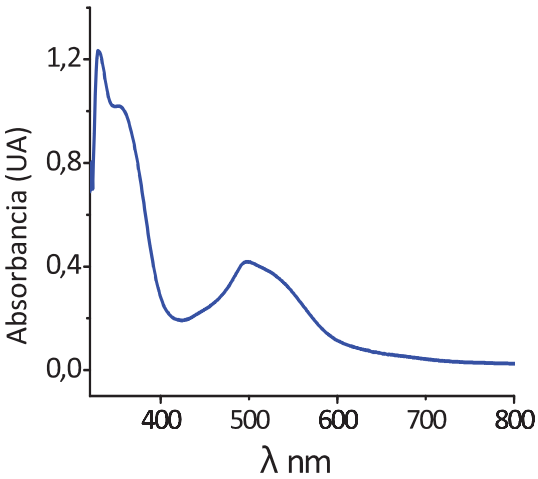


Figura SILI: *Espectros UV-Vis de los complejos* ***(3)PF_6- (6)PF_6*** *registrados en MeOH ($1 \cdot 10^{-5}$ M)*

4.6.6. Estudio cinético de la foto-isomerización de los complejos (3)PF_6 -(6)PF_6

4.6.6.1 Complejos de Ru (3)PF_6 y (5)PF_6

Tal y como se muestra en la **Figura SILII** no se observa la foto-generación del correspondiente isómero *cis*, después de irradiar las muestras con luz ultraviolada.

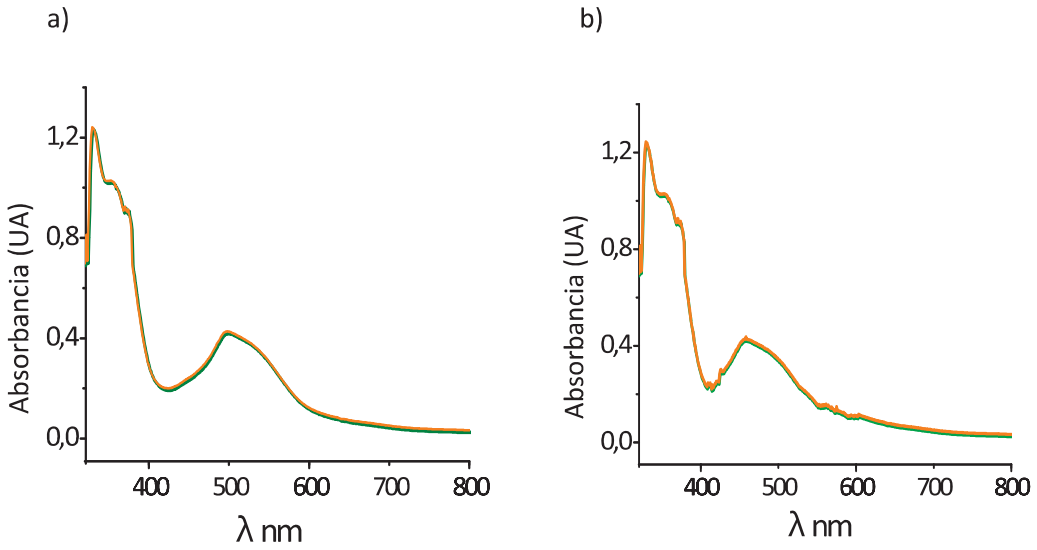


*Figura SILII: Espectros UV-Vis de los complejos **(3)PF_6** y **(5)PF_6** registrados en MeOH (10^{-5} M) antes (naranja) y después de irradiar con luz UV durante una hora (verde).*

4.6.6.2 Complejos de Ru (4)PF_6 y (6)PF_6

En la **Figura SLIII** se muestran los procesos de isomerización de los complejos **(4)PF_6** y **(6)PF_6**.

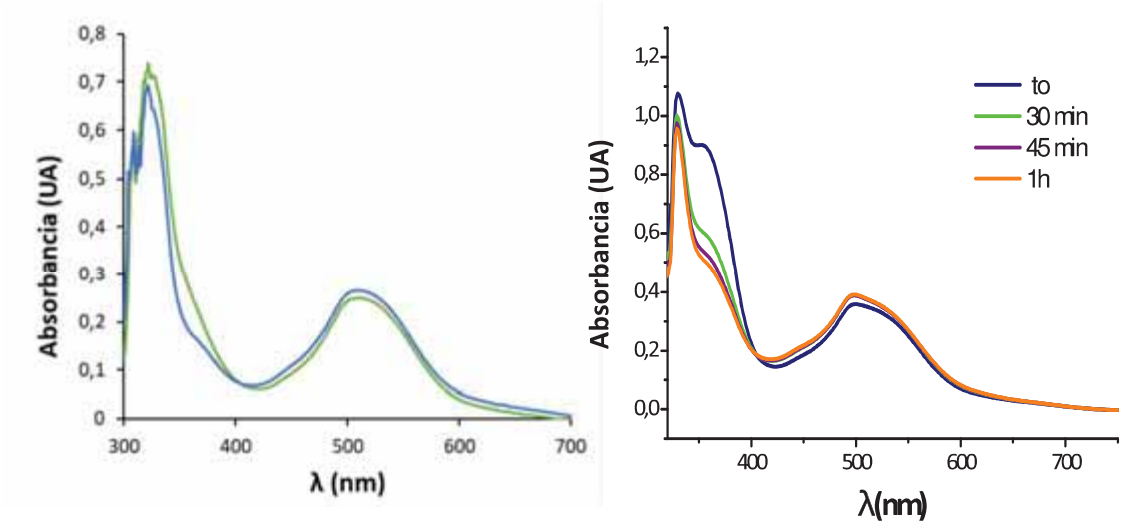
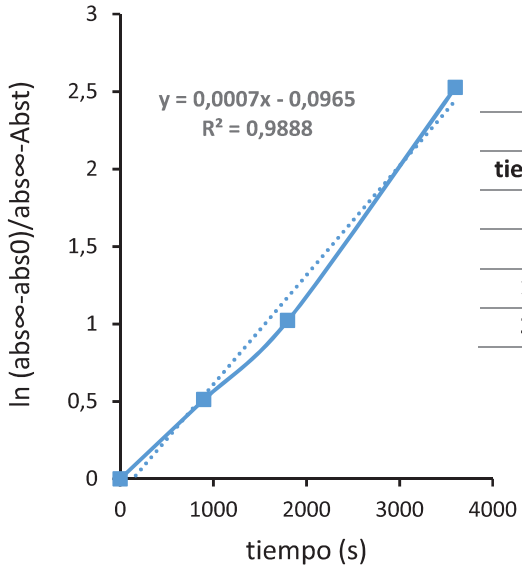


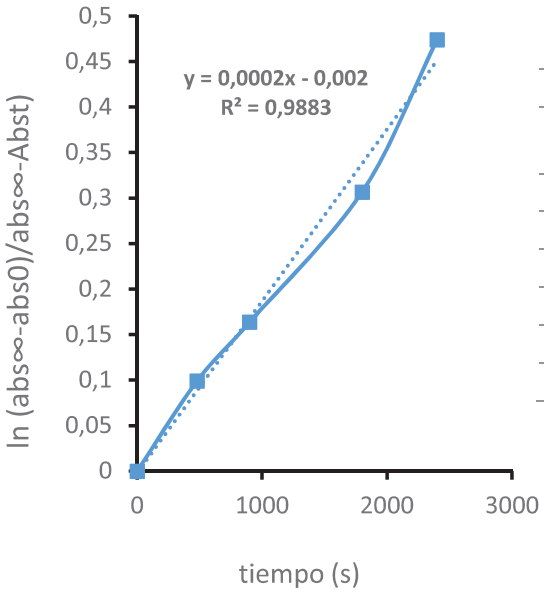
*Figura SLIII: Evolución por UV-Vis de la foto-isomerización de los complejos **(4)PF_6** y **(6)PF_6** registrados en MeOH (10^{-5} M) antes (naranja) y después de irradiar con luz UV durante una hora (verde).*

IV

Para calcular la constante de velocidad del proceso (k) se grafica la expresión $\ln\left(\frac{Abs\infty - Abs_0}{Abs\infty - Abs_t}\right) = kt$, donde $Abs\infty =$ Absorbancia en el infinito, es decir una vez no evoluciona más, Abs_0 = Absorbancia inicial del proceso, y k es la pendiente de la recta. En la **Figura SILIV** se muestran los datos y gráficas obtenidas para **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$**.



(4)PF6		
tiempo	absorbancia	ln (abs∞-abs0)/abs∞-Abst)
0	0,05	0
900	0,15	0,510825624
1800	0,21	1,021651248
3600	0,28	2,525728644



(6)PF$_6$.		
tiempo (s)	absorbancia	ln (abs∞-abs0)/abs∞-Abst)
0	0,47	0
480	0,52	0,0990909
900	0,55	0,16362942
1800	0,61	0,30673027
2400	0,67	0,47378435
3600	0,99	3,97029191

Figura SILIV: *Gráficas obtenidas de primer orden y sus datos, del proceso de foto-isomerización cis→trans seguida por UV-Vis y evaluadas a λ=356 nm, de los compuestos* ***(4)PF$_6$*** *y* ***(6)PF$_6$****.*

Para la obtención de los datos de vida media del isómero *cis* en los complejos de Ru **(4)PF$_6$** y **(6)PF$_6$.,** al ser una cinética de primer orden se ha aplicado la siguiente expresión:

$$\ln\frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - k\,t_{1/2}\,; \qquad k\,t_{1/2} = \ln 2\,; \qquad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}} = \frac{0.693}{k}$$

Se han obtenido los siguientes resultados:

Compuesto de Ru	$t_{1/2}$
(4)PF$_6$	990
(6)PF$_6$	3465

4.6.7 Estudio cinético de la foto-isomerización de los complejos (8) - (11)

Se han realizado los mismos procedimientos y cálculos que en los casos anteriores, para obtener los parámetros cinéticos del proceso.

4.6.7.1 Complejos de Ru (8) y (10)

Tal y como se muestra en la **Figura SILVI** no se observa la foto-generación del correspondiente isómero *cis*, después de irradiar las muestras con luz ultraviolada.

a) **b)**

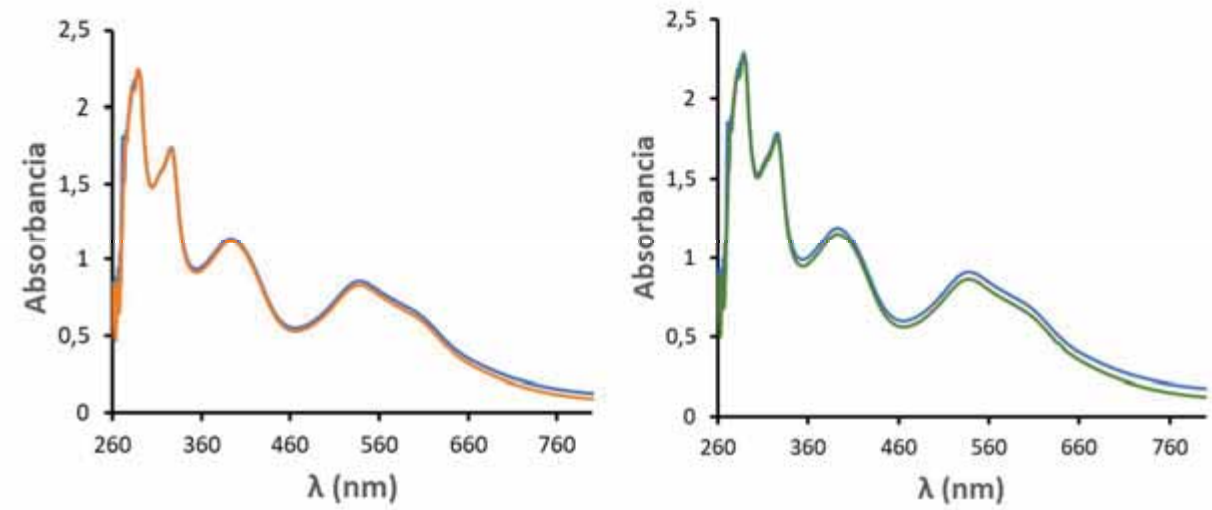


Figura SILVI: *Proceso de foto-isomerización trans → cis para los complejos de Ru a)* ***(10)*** *y b)* ***(11)*** *realizados en una solución 10^{-5} M en DMF.*

4.6.7.2 Complejos de Ru (9) y (11)

En la **Figura SILVII** se muestran los procesos de isomerización de los complejos **(9)** y **(11)**. En la **Figura SILVIII** los datos y gráficas obtenidas para el proceso de isomerización *cis/trans*.

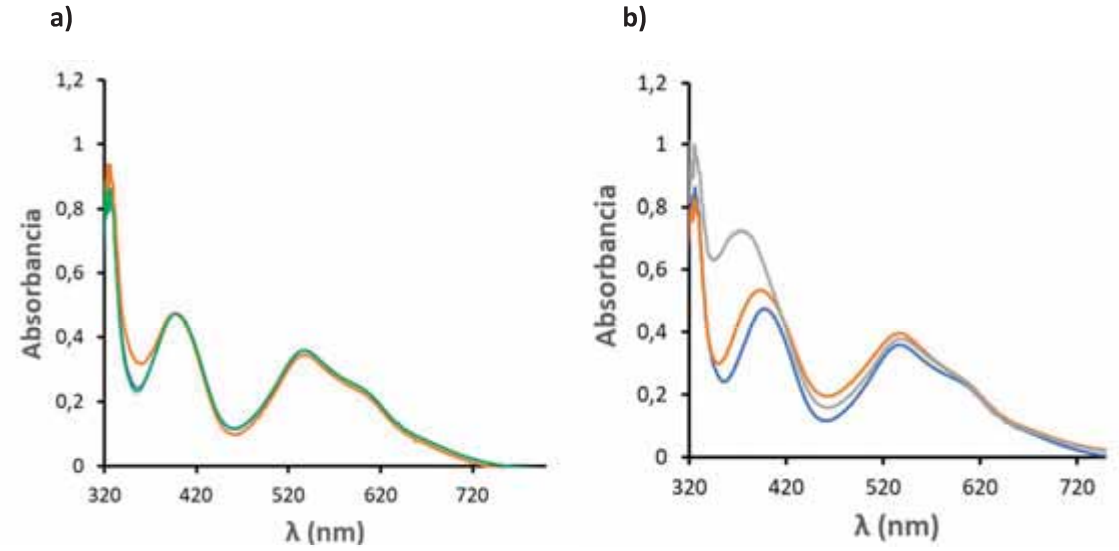
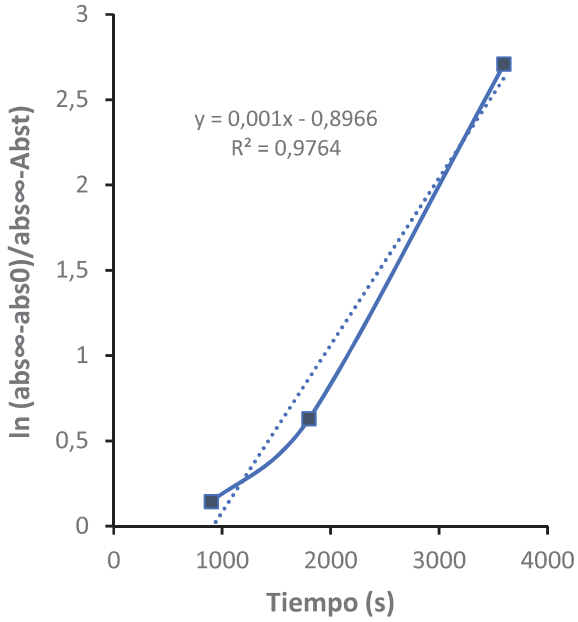


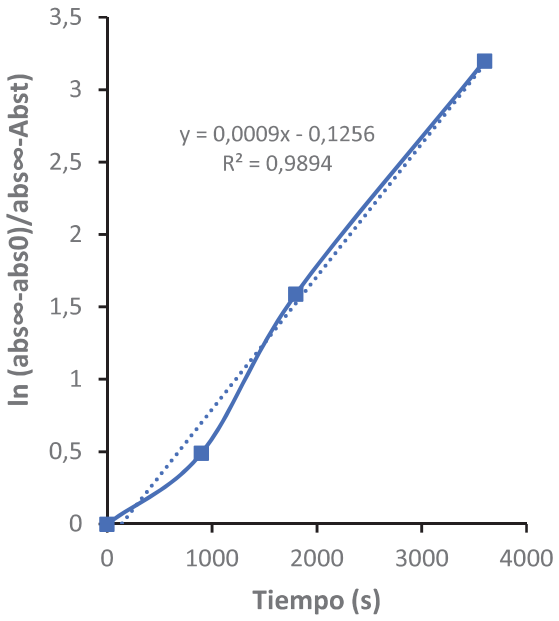
*Figura SILVII: Evolución por UV-Vis de la foto-isomerización de los complejos a) **(9)** y b) **(11)** registrados en MeOH (10^{-5} M) antes y después de irradiar con luz UV durante una hora.*

a)



(9)		
tiempo	absorbancia	ln (abs∞-abs0)/abs∞-Abst)
0	0,27	0
900	0,29	0,143100844
1800	0,34	0,628608659
3600	0,41	2,708050201

b)



11		
tiempo	absorbancia	ln (abs∞-abs0)/abs∞-Abst)
0	0,25	0
900	0,44	0,490622916
1800	0,64	1,589235205
3600	0,72	3,198673118

Figura SILIVIII: *Gráficas obtenidas de primer orden y sus datos, del proceso de foto-isomerización cis→trans seguida por UV-Vis y evaluadas a λ=356 nm, de los compuestos* ***(9)*** *y* ***(11)***

Se han obtenido los siguientes resultados:

Compuesto de Ru	$t_{1/2}$
(9)	693
(11)	770

IV

4.6.7 Caracterización por FT-IR (ATR)

4.6.7.1 (1)PF_6

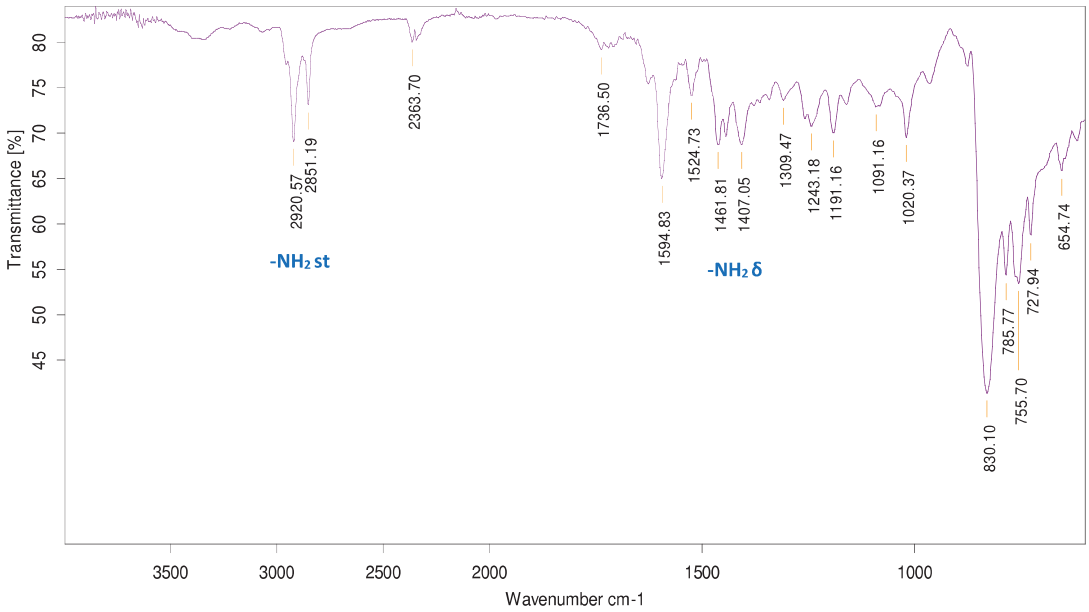


Figura SILIX: *Espectro FT-IR (ATR) del complejo de Ru* ***(1)PF₆***

4.6.7.2 (8)

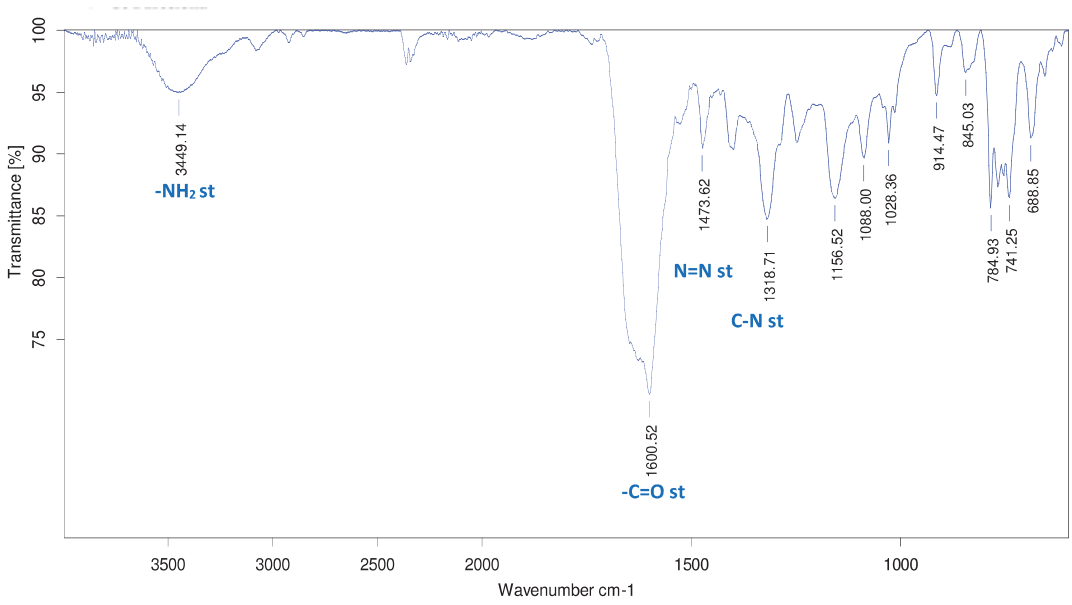


Figura SL: *Espectro FT-IR (ATR) del complejo de Ru* ***(8)***

4.6.7.3 (11)

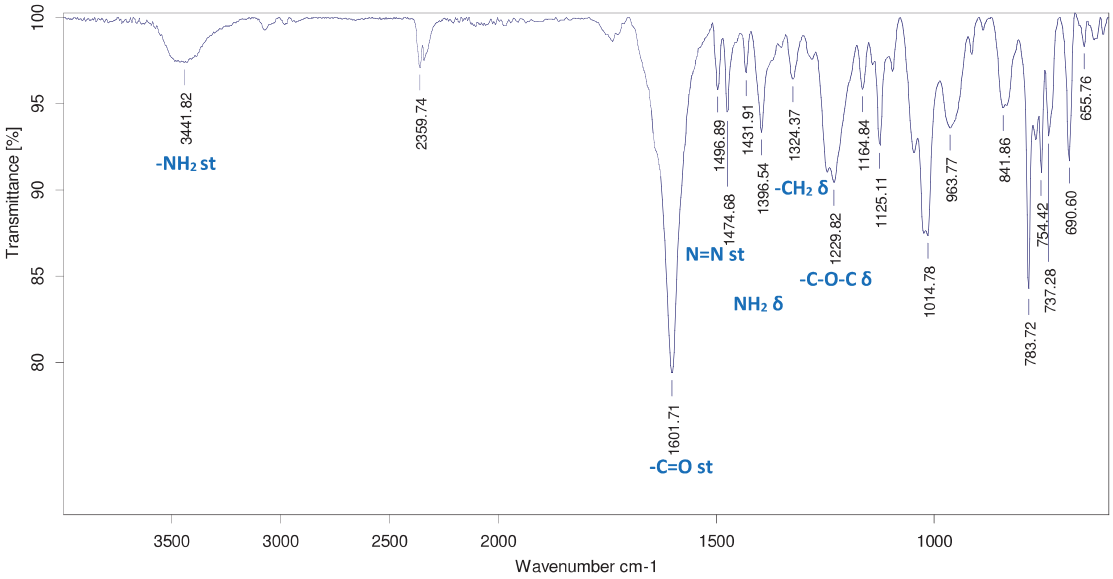


Figura SLI: *Espectro FT-IR (ATR) del complejo de Ru* ***(11)***

IV