

***Trabajo de Investigación***  
***Máster en Experimentación***  
***Química***

Síntesis y caracterización  
de complejos  
mononucleares de rutenio  
que incorporan  
estructuras azobencénicas  
y fosfónicas. Aplicación  
en catalisis homogénea y  
heterogénea

Rosa María González Gil

Directores:

Dr. Jordi García-Antón y Dr. Xavier Sala

Unitat de Química Inorgànica

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona



*Memòria presentada per aspirar al títol de Màster en Experimentació Química*

---

Rosa María González Gil

*Vist i plau,*

---

Dr. Jordi García-Antón

---

Dr. Xavier Sala

*Bellaterra, 4 de Setembre de 2012*

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al Dr. Lluís Escriche la oportunidad de entrar a formar parte de este grupo de investigación, y al Dr. Xavier Sala y al Dr. Jordi García-Antón por tutorarme en la realización de este Máster. También, a la nueva adquisición del grupo, el Dr. Roger Bofill por su apoyo. Gracias a los cuatro por toda vuestra ayuda, vuestras orientaciones y vuestros consejos. Ha sido un placer trabajar con vosotros!

De la misma manera, agraceder a la Dra. Zoraida Freixa por su ayuda, así como sus consejos sintéticos, que me han servido maravillosamente. También a su grupo, Jorge y Ainara, por las dos semanas que estuvieron con nosotros, especialmente a Jorge por su ayuda con las fotoisomerizaciones.

También agradecer al Dr. Antoni Llobet y su grupo del ICIQ por los consejos y sugerencias aportadas durante las reuniones UAB-ICIQ.

Agradecer a todos los compañeros de la planta de Química Inorgánica de la UAB por el día a día: Dani P., Dani H., Karen, Adu, Alba, Leo, Joan, Katia... y en especial a mis compañeros del laboratorio SelOxCat: Selene, Jonathan, Fernando, HaiJie, Aldo, Joan, Atena y Laia, por aguantarme todos los días y estar ahí.

Me gustaría agradecer también al personal del *Servei de Analisi Química*, el SAQ, y al *Servei de Ressonancia Magnètica Nuclear* por su trabajo, y a la *Secretaria de Química* por su orientación.

Por supuesto, agradecer a mis padres y a mi familia por su apoyo durante todo este tiempo, y por estar junto a mi cuando los he necesitado.

Y finalmente, y no menos importante, agradecer a mi Dani por apoyarme, aguantarme en mis berrinches y por mimarme y quererme. Gracias por estar siempre a mi lado.

## CONTENIDOS

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>1</b>
<b>ABREVIATURAS .....</b>	<b>2</b>
<b>1.INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
1.1 EL GRUPO AZO.....	3
1.1.1 <i>PROPIEDADES Y APLICACIONES</i> .....	3
1.1.2 <i>APLICACIONES: INTERRUPTORES MOLECULARES</i> .....	6
1.2 RUTENIO.....	9
1.2.1 <i>PROPIEDADES DEL RUTENIO</i> .....	9
1.2.2 <i>COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIPIRIDÍLICOS</i> .....	10
1.2.3 <i>APLICACIONES EN LA INDUSTRIA</i> .....	11
<b>2. OBJETIVOS DEL TRABAJO .....</b>	<b>14</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>16</b>
3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS .....	16
3.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS .....	17
3.2.1 <i>SÍNTESIS DE AZOBENCENOS FUNCIONALIZADOS</i> .....	17
3.2.2 <i>SÍNTESIS DE TERPIRIDINAS FUNCIONALIZADAS</i> .....	19
3.3 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS MONONUCLEARES DE RU.....	20
3.3.1 <i>SÍNTESIS DEL PRECURSOR MONONUCLEAR DE RU(III)</i> .....	20
3.3.2 <i>SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS MONONUCLEARES DE RU(II)</i> .....	21
3.4 CATÁLISIS: EPOXIDACIÓN DE CIS- $\beta$ -METILESTIRENO .....	22
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>24</b>
4.1 SINTESIS DEL LIGANDO TTP-AZO.....	24
4.1.1 <i>SÍNTESIS DE TRPY-CH<sub>2</sub>BR (TTP-BR) (4)</i> .....	25
4.1.1 <i>SÍNTESIS DEL AZOBENCENO (OH-AZO) (3)</i> .....	26
4.1.2 <i>SÍNTESIS DEL LIGANDO TTP-AZO (5)</i> .....	33
4.2 SINTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO .....	36
4.2.1 <i>SÍNTESIS DEL PRECURSOR MONONUCLEAR C1</i> .....	36
4.2.2 <i>SÍNTESIS DE C2</i> .....	37

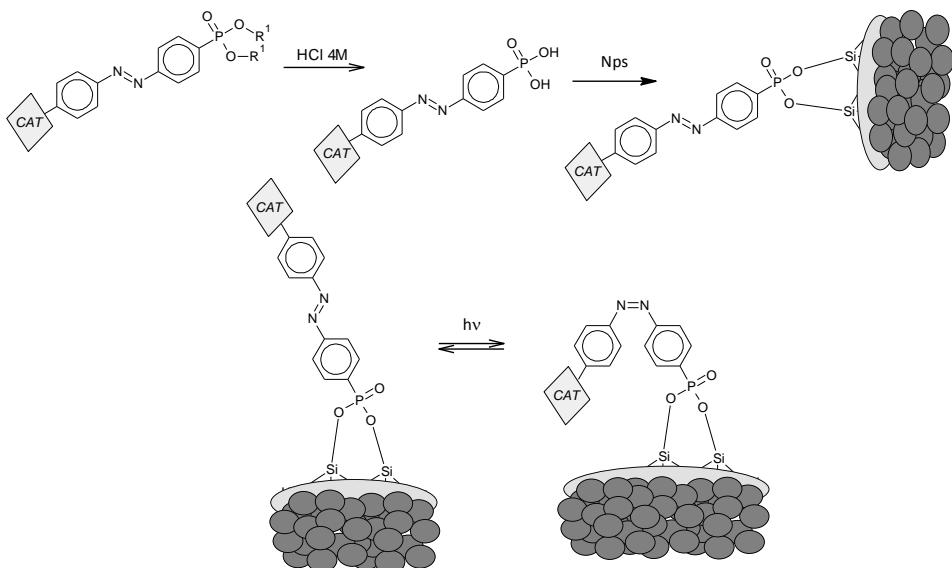
4.2.3 SÍNTESIS DE C3 .....	39
4.3.3 GENERACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO C3-SIL .....	44
4.4 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS .....	45
4.4.1 CV DE C1].....	45
4.4.2 CV DE C2 Y C3.....	46
4.5 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS.....	47
4.5.1 ESPECTRO DEL LIGANDO LIBRE TTP-AZO (5).....	47
4.5.2 ESPECTRO DEL COMPUESTO MONOMÉRICO DE RU(II) C2.....	49
4.6 ESTUDIOS CATALÍTICOS .....	51
<b>5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>53</b>

## ABSTRACT

### Síntesis y caracterización de complejos mononucleares de rutenio que incorporan estructuras azobencénicas y fosfónicas. Aplicación en catálisis homogénea y heterogénea

Los azobencenos son compuestos extensamente utilizados como colorantes en la industria textil y papelera. Éstos contienen un grupo funcional azo del tipo R-N=N-R', donde R y R' son anillos bencénicos. La isomerización reversible (*E*)/(*Z*) foto-inducida y específica de su grupo N=N ha llevado a la utilización de este tipo de compuestos para el control de la conformación de péptidos y otras biomoléculas o para la generación de interruptores moleculares, empleados en la construcción de máquinas moleculares entre otras aplicaciones.

El objetivo de este trabajo es aplicar este peculiar comportamiento del grupo azo a la catálisis heterogénea. Así, se pretende activar y desactivar a voluntad la actividad de sistemas catalíticos organometálicos inmovilizados sobre nanopartículas mediante la acción de un estímulo externo, la luz. Para ello se han preparado una serie de complejos de rutenio que contienen un ligando azobencénico (fotosensible) y un grupo fosfonato para su anclaje sobre la superficie de una nanopartícula de magnetita recubierta de sílica. Estos complejos se han utilizado en la epoxidación catalítica de olefinas.



## ABREVIATURAS

**Abreviaturas referentes a conceptos, disolventes y productos comerciales:**

CV	Ciclovoltamperograma	Ddd	Doble doblete de dobletes
V	Voltios	G	Gramos
mV	Milivoltios	mmols	Milimoles
$E_{1/2}$	Potencial de onda media	MI	Militros
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico	ESI-MS	ElectroSpray Ionization Mass Spectroscopy
$E_{p,b}$	Potencial de pico catódico	$\epsilon$	Coeficiente de extinción molar
$\Delta E$	Separación entre pico anódico y catódico	$\Lambda$	Longitud de onda
SSCE	Electrodo saturado de calomelanos	MeOH	Metanol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	EtOH	Etanol
COSY	Correlation Spectroscopy	ACN	Acetonitrilo
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	DCM	Diclorometano
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation	TMBS	Bromotrimetilsilano
$\delta$	Desplazamiento químico	TLC	Cromatografía de capa fina
T	Triplete	Rf	Factor de retención
d	Doblete	THF	Tetrahidrofurano
s	Singlete	NBS	n-bromosuccinimida
m	Multiplete	TEA	Trietilamina
dd	Doblete de dobletes	Bpy	Bipiridina
td	Triplete de dobletes	Trpy	Terpiridina

**Abreviaturas referentes a los productos preparados en este trabajo:**

Ttp-CH <sub>3</sub>	4'-(4-Metillfenill)-2,2':6'2"-terpiridina
Ttp-Br	4'-(p-(bromometil)fenil)-2,2':6',2"-terpiridina
I-AZO	4-(4'-iodo-fenilazo)fenol
OH-AZO	Dietil 4-(4'-hidroxifenilazo)fenilfosfonato
Ttp-AZO <sub>P</sub>	Dietil-4-[ <i>(E)</i> -2-[4-(4-[2,2':6',2"-terpiridina]fenil)metoxi]fenil]diazen-1-il]fenilfosfonato
Ttp-AZO <sub>D</sub>	4-[ <i>(E)</i> -2-[4-(4-[2,2':6',2"-terpiridina]fenil)metoxi]fenil]diazen-1-il]fenilfosfórico
C1	[Ru <sup>III</sup> Cl <sub>3</sub> (tpp-AZO <sub>P</sub> )]
C2	[Ru <sup>II</sup> Cl(tpp-AZO <sub>P</sub> )(2,2-bipiridina)](PF <sub>6</sub> )
C3	[Ru <sup>II</sup> Cl(tpp-AZO <sub>D</sub> )(2,2-bipiridina)](PF <sub>6</sub> )
C3-SIL	[Ru <sup>II</sup> Cl(tpp-AZO <sub>D</sub> )(2,2-bipiridina)](PF <sub>6</sub> )- SiO <sub>2</sub>

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 EL GRUPO AZO

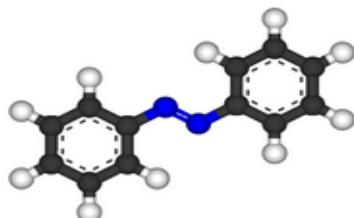


Figura 1: Estructura del azobenceno

Un grupo *azo* es un grupo funcional del tipo R-N=N-R', donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y donde los átomos de nitrógeno están unidos por un doble enlace (**Figura 1**). Los compuestos que contienen este tipo de enlace se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos.

Los azocompuestos en que R y R' son anillos bencénicos se denominan azobencenos y son altamente coloreados. Esta propiedad les hace atractivos industrialmente como materiales fotocrómicos, comercializados bajo la denominación de colorantes FD&C [de las siglas inglesas comida (food), medicamentos (drug) y cosméticos (cosmetics)]. Actualmente estos colorantes azoicos representan aproximadamente el 60% de la producción industrial de colorantes.<sup>1</sup>

### 1.1.1 PROPIEDADES Y APLICACIONES

Una propiedad de este grupo funcional es la isomerización de su doble enlace. Mediante el control de la longitud de onda aplicada se puede producir la isomerización reversible entre el isómero *trans* (E) y el isómero *cis* (Z). El isómero *trans* (E) es ~14 kcal·mol<sup>-1</sup> (0,6 eV) más estable que el isómero *cis* (Z) y la barrera de energía del estado foto-excitado es del orden de ~23 kcal·mol<sup>-1</sup> (1,0 eV) de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente el isómero predominante es el *trans* (E).<sup>2</sup>

Esta foto-isomerización va acompañada de un movimiento molecular concreto y un cambio muy notable en su geometría espacial que produce evidentes e importantes cambios electrónicos y estructurales en la molécula. Esta característica hace de los azoderivados excelentes candidatos para el diseño de nuevos dispositivos moleculares dinámicos. La modificación estructural introducida es trascendental en términos de diseño, ya que permite “articular” las moléculas introduciendo en ellas un eje de rotación (**Figura 2**).

<sup>1</sup> a) K.Hunger. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2003, pp. 14–35. b) H. Zollinger. *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3<sup>a</sup> Ed.; Wiley-VCH Verlag: Zürich, 2003.

<sup>2</sup> E. V. Brown, G. R. Grunzman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 621-627.

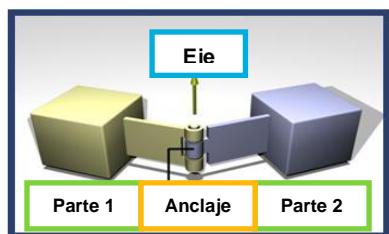


Figura 2: Modelo estructural de un azobenceno

Los cambios electrónicos que se producen mediante el proceso de isomerización son también muy significativos. La molécula en la forma *trans* es plana (momento dipolar ( $\mu$ ) ~ 0) con una total deslocalización electrónica, mientras que en la forma *cis* esta deslocalización electrónica se rompe por la forma angular de la misma, en la que uno de los anillos gira para evitar repulsiones estéricas, enfrentando así una de las nubes  $\pi$  de un anillo aromático al otro, dando como resultado un  $\mu \sim 3.0$  D.<sup>3</sup> En el proceso de isomerización la distancia entre las posiciones más distantes de los anillos aromáticos disminuye desde 9.0 Å (*trans*) hasta 5.5 Å (*cis*)<sup>4</sup> (Figura 3).

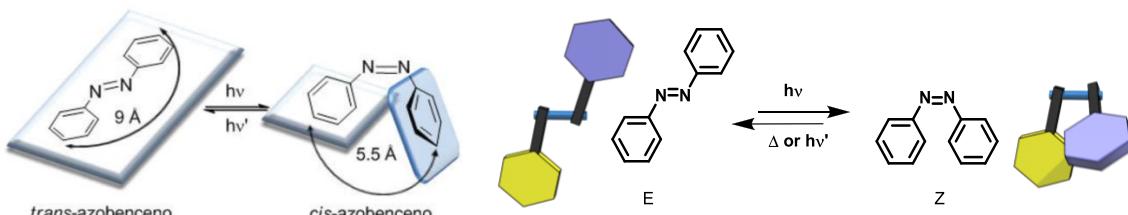
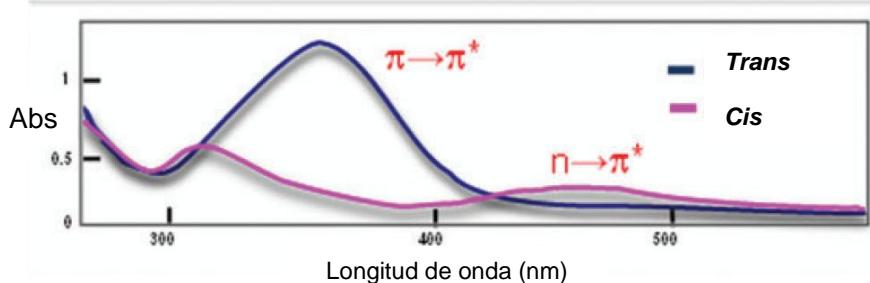


Figura 3: Foto-isomerización reversible de la molécula de azobenceno

La diferente disposición de los anillos aromáticos en las dos formas isoméricas se refleja también en los correspondientes espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-RMN}$ ). Las señales correspondientes al isómero *cis* sufren un apantallamiento, debido al efecto anisotrópico de la nube  $\pi$  del anillo aromático, apareciendo a campos más altos que las señales correspondientes al isómero *trans*. Por otra parte, el espectro de absorcion UV-vis de un azobenceno presenta dos bandas de absorcion características, correspondientes a las transiciones electronicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . La transicion  $\pi \rightarrow \pi^*$  se encuentra generalmente en la region de UV-cercano y es también común a sistemas carbonados de referencia como el estileno.

<sup>3</sup> G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915-1925.

<sup>4</sup> H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6890-6891.



**Figura 4: Ejemplo representativo del espectro UV-vis de un azocompuesto de tipo azobenceno: línea azul, isómero *trans*; línea rosa, isómero *cis*.**

La transición electrónica denominada  $n \rightarrow \pi^*$  se suele situar en la región del visible, y se debe a la presencia del par de electrones sin compartir de los átomos de nitrógeno. Esta segunda transición electrónica hace que los azobencenos tengan un proceso dinámico de foto-isomerización diferente a los sistemas carbonados. Los azocromóforos aromáticos se pueden clasificar en tres tipos en función del orden energético de sus estados electrónicos  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . Este orden depende en gran medida de la naturaleza electrónica de los anillos aromáticos del azobenceno:

**i) Tipo azobenceno sencillo:** son aquellos que presentan una banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  muy intensa en la región del UV, y una  $n \rightarrow \pi^*$  más débil en el visible (color amarillo). La naturaleza electrónica de los anillos aromáticos es muy parecida al azobenceno más sencillo ( $\text{Ph-N=N-Ph}$ ).

**ii) Tipo aminoazobenceno (para- o orto-(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=NAr):** las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  aparecen muy juntas o incluso colapsan en la región del UV-visible cercano. Son azocompuestos que presentan sustituyentes dadores de electrones (X) en las posiciones orto o para y son de color naranja.

**iii) Tipo pseudo-estilbeno [(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(Y)]:** la banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  se desplaza al rojo, cambiando incluso el orden de aparición con la banda  $n \rightarrow \pi^*$ . Lo presentan sustituyentes dadores (X) y aceptores de electrones (Y) en las posiciones 4- y 4'-respectivamente (sistema push/pull) y son de color rojo.

Los espectros de absorción de ambos isómeros se diferencian fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- **Isómero *trans*:** la banda de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  es muy intensa, con un coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) en torno a  $2\text{-}3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , mientras que la segunda banda ( $n \rightarrow \pi^*$ ) aparece mucho más débil ( $\epsilon \sim 400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

• **Isómero *cis*:** la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  se desplaza a longitudes de onda más cortas (efecto hipsocrómico), disminuyendo notablemente en intensidad ( $\epsilon \sim 7 \cdot 10 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Por otro lado, la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  (380-520 nm) en el isómero *cis* está permitida por las reglas de selección, lo que se traduce en un aumento de su intensidad ( $\epsilon \sim 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) con respecto al isómero *trans*.

Estas diferencias permiten llevar a cabo la interconversión fotoquímica de los dos isómeros, irradiando con luz de una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) y obteniéndose diferentes proporciones de los estados fotoestacionarios (PSS) *cis* y *trans*. La longitud de onda que provoca la excitación depende de la naturaleza de los sustituyentes de los grupos arilo, aunque en la mayoría de los casos, la isomerización *trans* → *cis* se promueve irradiando a longitudes de onda de entre 320 y 380 nm, mientras que exposiciones a longitudes de onda entre 400-450 nm favorecen la foto-reversión *cis* → *trans*. Esta reversión también puede ser térmica aunque es mucho más lenta.

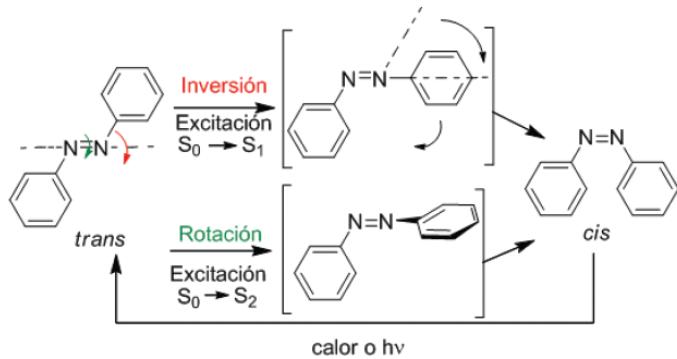


Figura 5: propuesta mecánistica de la isomerización E/Z

Aunque se han llevado a cabo varios estudios mecanísticos sobre la isomerización *cis/trans* de los azobencenos y se han estudiado los efectos de los sustituyentes sobre los anillos de benceno, así como la influencia de varios parámetros, el mecanismo no está perfectamente definido. En la Figura 5 se muestra una propuesta de mecanismo para este tipo de isomerización.<sup>5</sup>

### 1.1.2 APLICACIONES: INTERRUPTORES MOLECULARES

Una de las aplicaciones interesantes en las que se han empleado los azoderivados ha sido en la generación de interruptores moleculares.

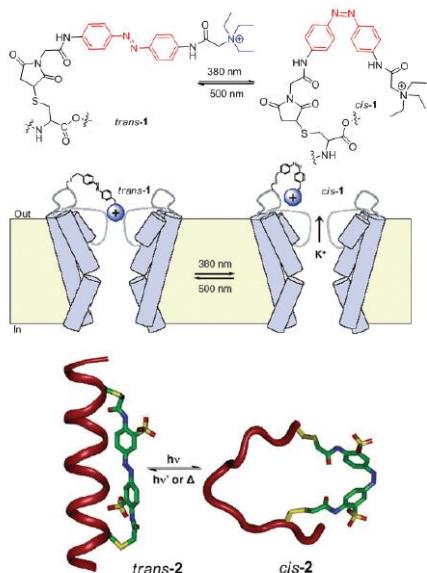
La primera vez que se nombraron las máquinas moleculares fue en 1959 por el premio Nobel de Física Richard P. Feynman,<sup>6</sup> pero no es hasta hoy en día, que el

<sup>5</sup> I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5216–5230. b) N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875–1890.

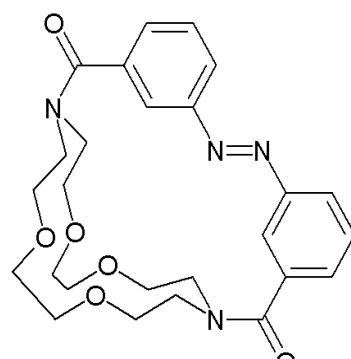
<sup>6</sup> Feynman, R. P. *Sat. Rev.* **1960**, 43, 45-47.

concepto de máquina se puede considerar extendido a nivel molecular.<sup>7</sup> Éstas se definen como un número discreto de componentes moleculares diseñados para realizar movimientos mecánicos como consecuencia de la acción de estímulos externos adecuados. Uno de los estímulos más útiles es la luz, ya que esta actúa como una fuente de energía limpia y eficiente. Utilizando una estructura con dos estados diferentes y bien definidos, accesibles de forma reversible a través de un estímulo externo no químico, se puede crear un sistema que trabaje de la misma manera que lo hace un interruptor macromolecular, cambiando de un estado a otro (conectado/desconectado, abierto/cerrado...) en función de las influencias externas.

Algunos ejemplos de interruptores moleculares reportados en que se utilizan azobencenos son, por ejemplo el foto-control de apertura/cierre de membranas celulares para el control de canales de iones, el control de la conformación de la estructura alfa de las proteínas (**Figura 6**), o la generación de secuestradores foto-selectivos de cationes basados en éteres corona (**Figura 7**). En este último ejemplo, la configuración *cis* o *trans* del grupo azo determina el tamaño de la cavidad macrocíclica y, consecuentemente, el tamaño de iones reconocidos y/o atrapados por dicha cavidad.



**Figura 6:** Arriba fotocontrol de intercambio de iones. Abajo: fotocontrol en la conformación de una proteína.



**Figura 7:** secuestrador de cationes controlado por la foto-isomerización del grupo azobenceno.

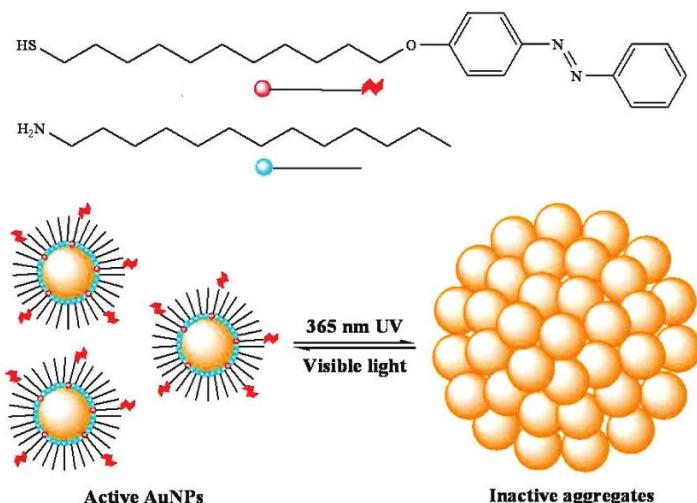
Los interruptores moleculares controlados por la luz también tienen un papel activo en el área de la catálisis. Así, recientemente se han descrito varios sistemas<sup>8</sup>

<sup>7</sup> *Molecular Switches* (Ed., Feringa, B. L.); Wiley-VCH: Weinheim, 2001.

<sup>8</sup> M. V. Peters; R. S. Stoll; A. K. Kuhn; S. Hecht. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968–5972. b) R. S. Stoll, M. V. Peters; A. Kuhn; S. Heiles; R. Goddard ; M. Buhl; C.M. Thiele; S. Hecht. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 357–367. c) T. Niazov; B. Shlyahovsky; I. Willner. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6374–6375.

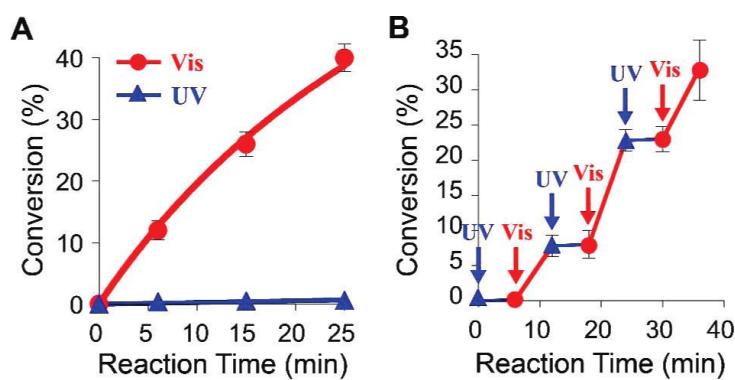
catalíticos que incluyen estructuras dinámicas capaces de controlar los efectos estéricos y electrónicos alrededor del centro activo.

Particularmente interesante es el sistema descrito por Grzybowski y colaboradores,<sup>9</sup> basado en el foto-control de la agregación/dispersión de nanopartículas de oro mediante el control de la isomerización *cis/trans* del grupo azo presente en el ligando estabilizante (**Figura 8**).



**Figura 8:** Arriba el ligando con estructura azobencénica; Abajo: foto-activación (dispersión)/foto-desactivación (agregación) de nanopartículas de oro.

Cuando este grupo azo se encuentra en *trans* la dispersión de las nanopartículas es buena y la catálisis sobre la reacción de hidrosilación permanece activa. Si por el contrario, el sistema se trata con luz UV, este grupo isomeriza a *cis*, creándose un dipolo que provoca la agregación de las nanopartículas y por lo tanto la desactivación de la catálisis (**Figura 9**).

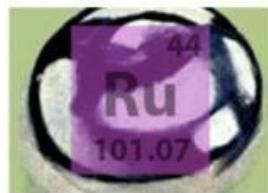


**Figura 9:** Curva de conversión (%) respecto al tiempo para la reacción de hidrosilación del 4-metoxibenzoaldehído catalizada por las nanopartículas de oro en presencia de luz visible (rojo) y luz UV (azul).

<sup>9</sup> Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11018–11020.

## 1.2 RUTENIO

El rutenio (del latín medieval *Ruthenia*, que significa "Rusia") fue descubierto por Karl Ernst Claus en 1844 y es el elemento químico con número atómico 44, situado en el grupo 8 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Ru, y es un metal de transición, poco abundante y perteneciente al grupo del platino.



### 1.2.1 PROPIEDADES DEL RUTENIO

Este metal, con configuración electrónica  $[Kr]4d^75s^1$ , es capaz de adoptar los once estados de oxidación<sup>10</sup> que van desde -2 en la especie  $[Ru(CO)_4]^{2-}$ , hasta +8 en el tetróxido de rutenio  $RuO_4$ , correspondientes a las configuraciones electrónicas  $d^0$  y  $d^{10}$ , respectivamente. Si bien no es el único elemento con este comportamiento, el osmio también lo presenta, sí que es característico de él que dichos estados de oxidación sean relativamente estables cinéticamente y que también presente varios pares redox reversibles, lo que confiere a sus compuestos una versatilidad electroquímica muy importante.

Es esta versatilidad lo que hace que los complejos de rutenio sean utilizados en campos muy diversos. Los complejos en los que el rutenio se coordina a ligandos que permiten la deslocalización electrónica muestran propiedades específicas en campos como la óptica no lineal,<sup>11</sup> los sensores moleculares<sup>12,13</sup> y el magnetismo.<sup>14</sup> De la misma manera, los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos se utilizan en campos biomédicos o como fotosensores en la conversión de la energía solar.<sup>15</sup> Por último, dichos complejos con ligandos N-heterocíclicos, como el imidazol, son utilizados en procesos terapéuticos antitumorales donde se requiere agentes de reconocimiento y rotura del DNA.<sup>16,17</sup>

La facilidad con la que se puede acceder a este amplio abanico de estados de oxidación, sumado a la posibilidad de alcanzar los más elevados a potenciales relativamente bajos, hace que los compuestos de rutenio sean aptos para actuar como

<sup>10</sup> W.P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 179-185.

<sup>11</sup> T. Verbiest; S. Houbrechts; M. Kauranen; K. Clays; A. Persoons. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.

<sup>12</sup> K. Chang; J. Liao; C. Chen; B.K. Metha; P. Chou; J. Fang. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2026-2032.

<sup>13</sup> J. Fillaut; J. Andries; R.D. Marwaka; P. Laone; O. Lohio; L. Toupet; W.J. Gareth. *Organomet. Chem.* **2008**, 693, 228-234.

<sup>14</sup> J. Larionova; B. Mombielli; J. Sanchiz; O. Kahn; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 679-684.

<sup>15</sup> Y. Saito; T. Azuchi; T. Kitamura; Y. Hasegawa; Y. Wada; S. Yanagida. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1469-1478.

<sup>16</sup> S.K. Singh; S. Joshi; A.R. Singh; J.K. Saxena; D.S. Pandey. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10869-10876.

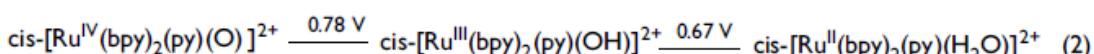
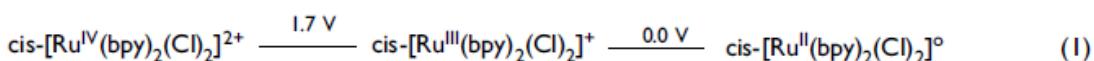
<sup>17</sup> J.J. Fiol, A. García-Raso, F.M. Albertí, A. Tasada, M. Barceló-Olivier, A. Terrón, M.J. Prieto, V. Moreno, E. Molins; *Polyhedron*, **2008**, 27, 2851-2858.

agentes catalíticos en reacciones de oxidación tanto de sustratos inorgánicos<sup>18</sup> como orgánicos,<sup>19</sup> como es el caso de la epoxidación de alquenos.<sup>20</sup>

### **1.2.2 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANDOS POLIPIRIDÍLICOS**

Los ligandos polipiridílicos presentan una elevada capacidad coordinante con el rutenio por su efecto quelato, elevada estabilidad e inercia química. Dichas propiedades se hacen patentes en su resistencia en medios oxidativos, lo que los hace unos buenos candidatos a la hora de obtener complejos capaces de catalizar reacciones de oxidación.

Los complejos polipiridílicos de rutenio que contienen una molécula de agua directamente unida al centro metálico (los llamados aquacomplejos de rutenio) presentan propiedades realmente interesantes, facilitando en gran medida la obtención de estados de oxidación elevados a potenciales relativamente bajos.<sup>21</sup> Este efecto se aprecia claramente en el **Esquema 1**, donde se muestra el diagrama de Latimer correspondiente a dos complejos polipiridílicos de rutenio conteniendo (2) y sin contener (1) un grupo aqua directamente unido al centro metálico. Como se observa, al contener el grupo aqua, los potenciales redox Ru(III)/Ru(II) y Ru(IV)/Ru(III) son claramente más cercanos entre sí, lo que permite alcanzar y estabilizar el más alto, a potenciales relativamente bajos.



(V versus NHE,  $\mu = 0.1$  at pH = 7)

**Esquema 1: Diagrama de Latimer de los equilibrios entre las especies monoméricas de rutenio del tipo aqua (1) y cloro (2).**

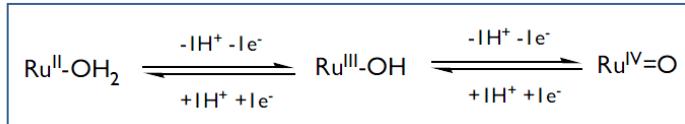
<sup>18</sup> (a) W.A. Nugent; J.M. Mayer. *Metall-Ligand Multiple Bonds*; Wiley: New York, **1988**. (b) T.J. Meyer. In *Metal Oxo Complexes and Oxygen Activation*; Martell, A.E., Ed.; Plenum: New York, **1988**; p 33-47. (c) R.H. Holm; *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1401. D.J. Gulliver; W. Levason. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 1. (d) R.A. Sheldon; J.K. Kochi. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic: New York, **1981**.

<sup>19</sup> a) M. Rodriguez; I. Romero; A. Llobet. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150. (b) M.L. Marmion; K.J. Tadeuchi; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1472; **1986**, 108, 510. (c) M.S. Thompson; W.F. De Giovanni; B.A. Moyer; T.J. Meyer. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4972. (d) V.J. Catalano; R.A. Heck; C.E. Immoos; M.G. Hill. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2150. (e) C-M. Che; C. Ho; T-C. Lau. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 24, 1901. (f) C-M. Che; K-W. Cheng; M.C.W. Chan; T-C. Lau; C-K. Mak. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7996. (f) Stultz, L.K.; Huynh, H.V.; Binstead, R.A.; Curry, M.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5984.

<sup>20</sup> D. Chatterjee. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 176-198.

<sup>21</sup> T. Meyer; M.H.V. Huynh. *Inorg. Chem. Rev.* **2007**, 251, 726-764.

Los aquacomplejos tienen la peculiaridad de que sus potenciales redox dependen del pH del medio.<sup>22</sup> Esto es debido a la transferencia electrónica y protónica acoplada (*Proton Coupled Electron Transfer, PCET*) que se da en estos sistemas y que se muestra en la **Ecuación 2**:



**Esquema 2:** transferencia electrónica y protónica acoplada (PCET) para los sistemas tipo Ru(II)-OH<sub>2</sub>/Ru(IV)=O

En esta transferencia acoplada, las sucesivas oxidaciones del rutenio van acompañadas de la pérdida de un protón favorecida por el carácter ácido del grupo aqua y a que esta acidez aumenta al hacerlo el estado de oxidación. La ecuación de Nernst nos demuestra como este aumento de pH provoca que los potenciales de los pares Ru(III/II) y Ru(IV/III) disminuyan. De hecho, una unidad más de pH implica una disminución de 59 mV en el potencial de onda media ( $E_{1/2}$ ).

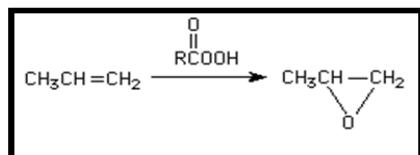
La representación de esta correlación entre el pH y los potenciales de los diferentes procesos redox en los que están involucrados los aqua/oxo-complejos de rutenio se da en los llamados diagramas de *Pourbaix*, donde están representadas las diferentes especies en función del pH y del potencial de onda media ( $E_{1/2}$ ).

### 1.2.3 APLICACIONES EN LA INDUSTRIA

Los complejos de rutenio con ligandos polipiridílicos, como se ha explicado anteriormente, son útiles para la oxidación catalítica de productos orgánicos, con el fin de así obtener reactivos útiles para la industria. Una de estas reacciones es la epoxidación de olefinas.

#### 1.2.3.1 EPÓXIDOS Y SUS APLICACIONES

Los epóxidos son éteres cíclicos que forman un anillo de tres miembros con ángulo de ~60°, altamente tensionados y, consecuentemente, muy reactivos. Se suelen formar a partir de alquenos haciéndolos reaccionar con un ácido (**Figura 10**).<sup>23</sup>



**Figura 10:** Preparación de un epóxido a partir de un alqueno

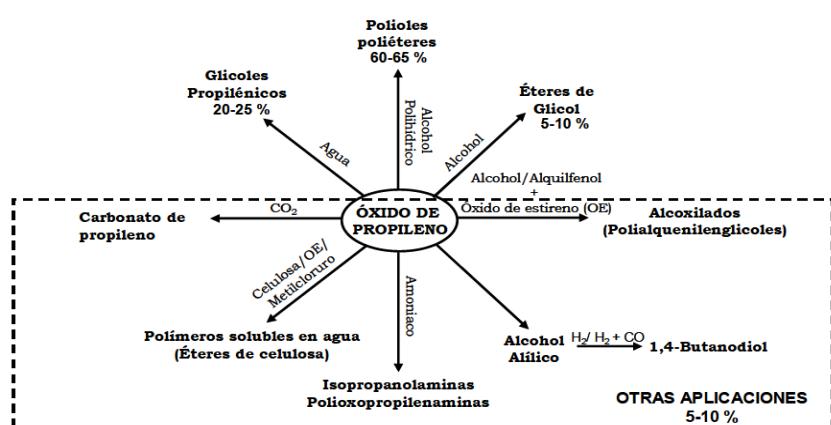
<sup>22</sup> T. Meyer; R.A. Binstead. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3287-3297

<sup>23</sup> T. W. Graham Solomons, C. Fryhle. *Organic Chemistr.* Wiley; 10th Edition, **2009**. ISBN-10: 0470401419 | ISBN-13: 978-0470401415

La alta reactividad de estos compuestos los hace muy susceptibles a los ataques nucleófilos y, por lo tanto, hace de los epóxidos un producto de partida versátil para muchas reacciones orgánicas comunes en la industria química y farmacéutica.

Algunas de las reacciones más importantes de los epóxidos se producen por interacción de hidrógenos activos de compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos e inorgánicos, alcoholes y compuestos de azufre con el anillo de oxirano. Otras reacciones de importancia son las de polimerización pero para ello es necesaria la previa apertura del grupo epoxi.

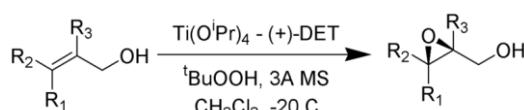
Uno de los epóxidos más usados en la industria es el oxirano, que procede del etileno, y se usa en la industria automotriz para la fabricación de resinas y líquido de frenos, y en hospitales para la esterilización de material. Otro epóxido importante, sería el óxido de propileno que es la base de muchos procesos industriales, como por ejemplo la producción de poliuretanos, glicoles y éteres de glicol (**Figura 11**).



**Figura 11:** Aplicaciones del óxido de propileno en la industria química

La epoxidación asimétrica es también una de las aplicaciones industriales más importantes, sobre todo para la química fina y farmacéutica. Los epóxidos quirales son altamente utilizados en la fabricación de productos naturales y medicamentos. Algunas de las reacciones más importantes en esta área son:

- Epoxidación de alcoholes de Sharpless.<sup>24</sup>



**Figura 12:** epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos

<sup>24</sup> T. Katsuki; K.B. Sharpless .J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 5974

- La dihidroxilación asimétrica de Sharpless: es un paso clave para la formación del Taxol y de los aza-azúcares.<sup>25</sup>

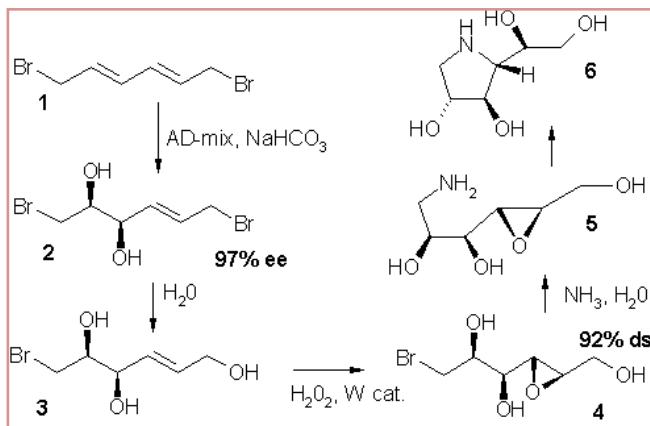


Figura 13: síntesis de aza-azúcares

- Epoxidación de alquenos de Jacobsen: En esta epoxidación se emplea un catalizador quiral de manganeso con ligandos tetradentados de tipo Salen.<sup>26</sup>

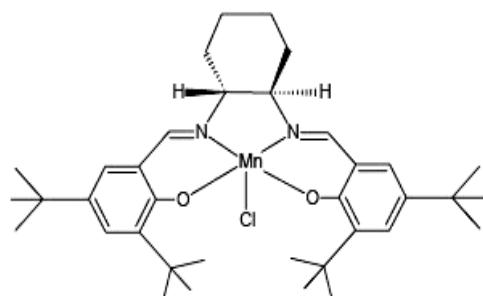


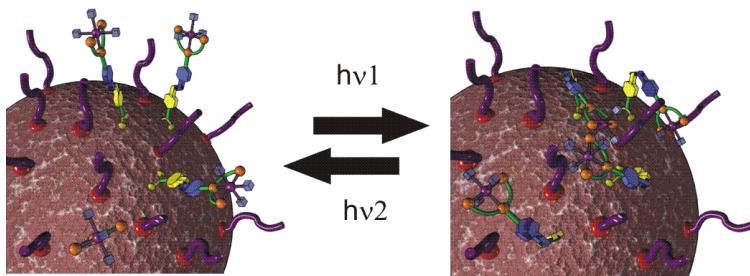
Figura 14: Catalizador quiral de Manganeso de Jacobsen

<sup>25</sup> a) H.C. Kolb; M.S. Van Nieuwenhze; K.B. Sharpless. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483-2547. b) J.Gonzalez; C. Aurigemma; L. Truesdale. *Org. Syn.*, Coll. Vol.10, 603, (2004); Vol.79, 93, (2002).

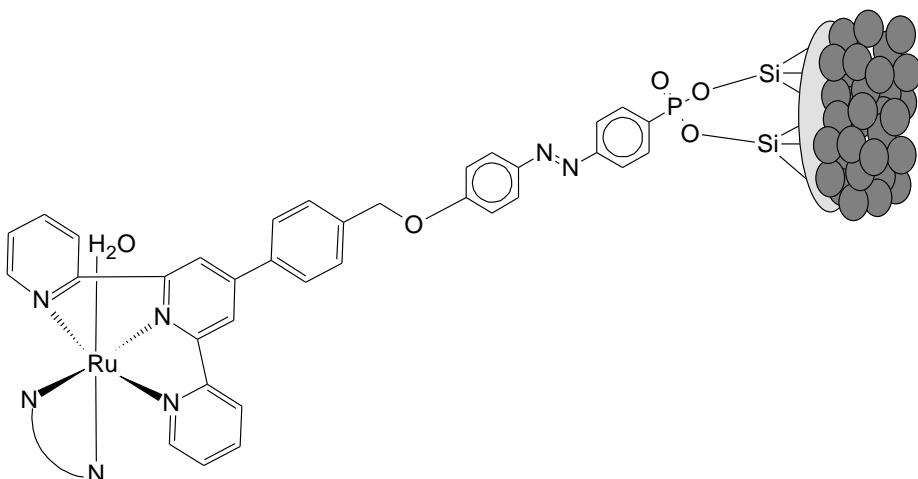
<sup>26</sup> W. Zhang , J. L. Loebach , S. R. Wilson , E. N. Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 2801–2803. 1990.

## 2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El principal objetivo de este trabajo es la creación de nuevos materiales híbridos catalíticos basados en complejos polipiridílicos de rutenio que incorporen en su estructura unidades fotosensibles (azobencenos) de tal forma que estén dotados de una respuesta funcional a un estímulo externo como es la luz.



Para ello se pretende incorporar un grupo azobenceno como conector entre el catalizador de rutenio y la superficie de una nanopartícula magnética ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ). De esta forma, a través de la irradiación inducida sobre la muestra se podrá potencialmente modificar la posición relativa del catalizador respecto a la superficie.



Se ensayará la eficacia del catalizador molecular en catálisis homogénea y del catalizador híbrido en catálisis heterogénea en reacciones de oxidación interesantes para la industria química, como es el caso de epoxidación de olefinas, y se evaluará la posibilidad de controlar la catálisis a través de un estímulo lumínico externo. En este caso, nos centraremos en la epoxidación del *cis*- $\beta$ -metilestireno.

Los objetivos de este trabajo de investigación se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Síntezar y caracterizar un nuevo ligando de tipo terpiridina que contenga una estructura azobencénica (foto-isomerizable) y un grupo fosfónico (capaz de formar enlaces covalentes con diversos soportes sólidos).
- 2) Síntetizar y caracterizar un nuevo complejo de rutenio(III) del tipo  $[\text{RuCl}_3(\text{trpy}^*)]$  con el nuevo ligando terpiridina nombrado en el punto 1).
- 3) Síntetizar y caracterizar los complejos de rutenio(II) del tipo  $[\text{RuCl}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})]^{n+}$  que derivan del complejo de Ru(III) nombrado en el punto 2). Uno de ellos contará con el nuevo ligando terpiridina ( $\text{trpy}^*$ ) donde los grupos éster de su grupo fosfónico estarán totalmente hidrolizados (serán capaces de formar enlaces covalentes con soportes sólidos como sílica,  $\text{TiO}_2$ , etc...).
- 4) Generación del catalizador heterogéneo: anclaje en sílica del nuevo complejo de Ru(II) que contiene el grupo fosfónico del ligando totalmente hidrolizado. Anclaje de este nuevo complejo en nanopartículas de magnetita recubiertas de sílica (MNPs).
- 5) Evaluación catalítica en epoxidación de olefinas en catálisis homogénea del complejo de Ru(II) que contiene el grupo fosfónico del nuevo ligando totalmente protegido (sin hidrolizar) y en catálisis heterogénea del complejo de Ru(II) previamente anclado a sílica o MNPs, nombrado en el punto 4).
- 6) Evaluar el efecto de la foto-isomerización del grupo azobenceno contenido en el nuevo ligando preparado (punto 1) sobre los nuevos complejos de Ru(II) generados (propiedades electrónicas y electroquímicas) y sobre la actividad catalítica de estos en la epoxidación de alquenos.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS**

---

Todos los reactivos comerciales que se han utilizado en este trabajo se han comprado a Sigma-Aldrich, Panreac o Alfa Aesar. Los disolventes son de grado de síntesis y han sido comprados a SDS o Scharlab.

El registro de los espectros de RMN se ha realizado en los equipos Bruker de 250MHz, 360MHz y 400MHz pertenecientes al *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB).

La caracterización espectroscópica de UV-vis se ha realizado con un espectrofotómetro HP8453 en una cubeta de cuarzo de 1 cm de longitud. Se han utilizado soluciones del ligando en diclorometano y de los complejos moleculares en acetona.

La caracterización electroquímica se ha realizado con el potenciómetro SP-150 de BioLogic y todos los ciclovoltamperogramas (CV) se han registrado en una celda con tres electrodos: el electrodo de trabajo (de grafito de 3 mm de diámetro), el de referencia (electrodo de calomelanos SSCE) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (hilo de platino). Los CV de todos los complejos se registraron en una solución de diclorometano/TBAH ( $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) a una fuerza iónica constante de 0.1 M.

Los análisis elementales y espectrometrías de masas (ESI-MS) se han realizado en los equipos del *Servei d'Anàlisi Química* de la UAB.

El análisis de los productos de reacción correspondientes a la epoxidación catalítica de olefinas se ha realizado 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  $\mu\text{m}$ ) HP-5. Las muestras (1  $\mu\text{L}$ ) 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 °C durante 2 minutos, y a partir de ese momento se incrementa continuamente hasta los 140 °C a una velocidad de 10 °C/min donde se mantiene durante 3 minutos, para finalmente subir la temperatura hasta 280 °C a una velocidad de 30 °C/min. La temperatura del inyector y del detector es de 250

°C y 280 °C, respectivamente. El software para la obtención y tratamiento de los cromatogramas es el HP GC ChemStation.

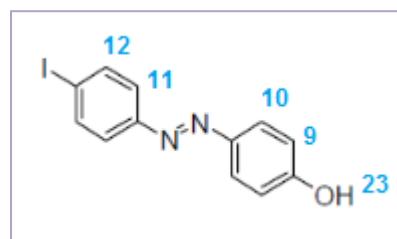
La identificación de los productos de reacción se realiza mediante la comparación con los tiempos de retención de los productos puros inyectados en las mismas condiciones. Para el tratamiento de los datos obtenidos de los cromatogramas, se realizaron rectas de calibrado a partir de soluciones patrón 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.

### **3.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS**

---

#### *3.2.1 Síntesis de azobencenos funcionalizados*

##### **Azobenceno I-AZO (2)<sup>27,28</sup>: 4-(4'-iodo-fenilazo)fenol**



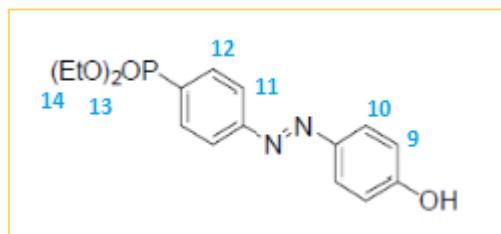
En un balón de tres bocas de 500 ml y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, se prepara una disolución de 2.19 g (10 mmol) de 4-iodo-anilina en 50 ml de agua desoxigenada y 4.3 ml de HCl concentrado. Esta solución se enfriá con un baño de agua-hielo y se le añade (bajo nitrógeno y mediante embudo de adición) otra solución que contiene 1 g (14.5 mmol) de nitrito sódico en 50 ml de agua desgasada, a velocidad lenta para controlar que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 5°C (aprox. 30 min). Se prepara una tercera disolución de 0.5 g (13 mmol) de NaOH, 4.8 g (45 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1.36 g (14.5 mmol) de fenol en 45 ml de agua desoxigenada. Esta disolución se añade gota a gota con un embudo de adición, sobre la mezcla de reacción en atmósfera inerte y con una agitación muy vigorosa para evitar la completa coagulación del medio. La mezcla de reacción se agita durante 1h y luego se acidifica a pH 1 con una disolución de HCl al 10%. El sólido marrón que precipita se filtra y se seca. Este sólido, que es muy higroscópico, se disuelve en DCM, y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose el producto deseado como un sólido marrón. Rendimiento: 89%.

<sup>27</sup> Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120, 950-959

<sup>28</sup> Síntesis realizada por la Dra. Zoraida Freixa, Ikerbasque Research Professor. Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco UPV-EHU.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>): δ= 9.10 (s, 1H, H<sub>23</sub>), 7.90-7.87 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 7.84-7.80 (m, 2H, H<sub>10</sub>), 7.62-7.58 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 7.00-6.95 (m, 2H, H<sub>12</sub>); **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>): δ= 162.0, 153.1, 147.05, 139.3, 126.01, 125.0, 116.8, 96.9.

### **Azobenceno OH-AZO (3): Dietil 4-(4'-hidroxifenilazo)fenilfosfonato**



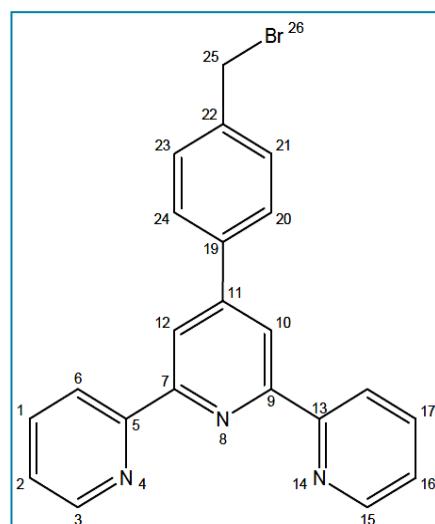
En un balón de 50 ml, se disuelven en 25 ml de THF seco el producto I-AZO (2) (300 mg, 1.36 mmol) junto con el catalizador [Pd(PPh)<sub>4</sub>] (150 mg, 0.13 mmol). A continuación, se añade el fosfito HP(O)(OEt)<sub>2</sub> (0.12 ml, 0.93 mmol) y trietilamina (TEA) (0.3 ml, 2.15 mmol). Se agita 5 minutos a temperatura ambiente la solución marrón anaranjada y se deja a reflujo toda la noche. A continuación, se evapora el THF a sequedad y se substituye por DCM. La fase orgánica se lava entonces con una solución de HCl 1M para contrarrestar el exceso de trietilamina, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhídrico, se filtra y se lleva a sequedad, obteniendo un aceite anaranjado. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna de sílica gel DCM/MeOH (95:5) y el producto columnado se lava entonces diez veces con una solución saturada de carbonato sódico. Las fases acuosas se juntan y se neutralizan con HCl 35%. Después se extrae con acetato de etilo (AcOEt) dos veces y se juntan las fases orgánicas, que se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhídrico, se filtran y se llevan a sequedad para obtener un sólido naranja. Rendimiento: 42%.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ= 7.98- 7.93 (m, 4H, H<sub>12-11</sub>), 7.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H<sub>10</sub>) 7.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 4.24- 4.13 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 1.37 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, H<sub>14</sub>); **<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 161.0, 155.4, 146.5, 132.7 (d, *J<sub>C-P</sub>*= 10.7 Hz), 128.5 (d, *J<sub>C-P</sub>*= 191.3 Hz), 125.5, 122.5 (*J<sub>C-P</sub>*= 16.1 Hz), 116.1, 62.8 (d, *J<sub>C-P</sub>*= 5.8 Hz), 16.3 (d, *J<sub>C-P</sub>*= 6.6 Hz). **<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ= 19.66; **UV-vis (DCM) [λ, nm]**: 274, 355.

### 3.2.2 Síntesis de terpiridinas funcionalizadas

#### Terpiridina bromada: Trpy-Br (4): 4'-(*p*-(bromometil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina

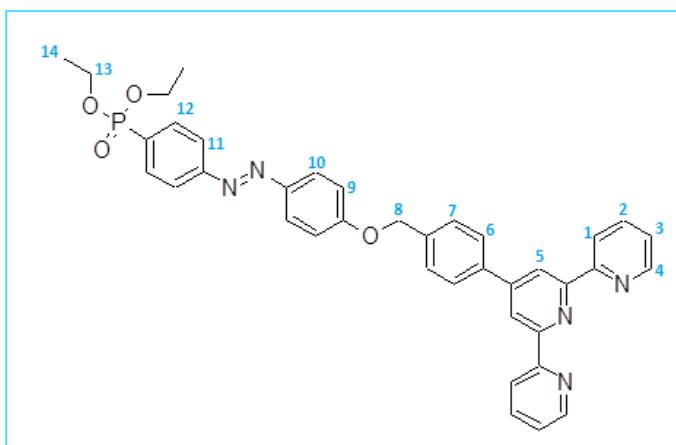
Se disuelve 1g (31 mmol) de TrpyCH<sub>3</sub> (**1**) junto con 0.567g (31 mmol) de NBS en 180 mL de CCl<sub>4</sub>. Se añade a la disolución una punta de espátula del iniciador radicalario peróxido de dibenzoil y se refluye la mezcla durante 6 horas. La disolución se filtra y se extrae la fase orgánica, que posteriormente se lava tres veces con 20 mL de agua y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. A continuación, se evapora a sequedad y se realiza una recristalización inversa del sólido resultante en una mezcla EtOH: Acetona en proporción 2:1. Se obtienen 400 mg de sólido amarillo. Rendimiento: 30%



**1H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 8.78 (s, 2H, H<sub>12,10</sub>), 8.75 (d, 2H, H<sub>3,15</sub>, J<sub>3,2</sub>= 4.93 Hz), 8.70 (d, 2H, H<sub>6,18</sub>, J<sub>6,1</sub>= 7.97 Hz), 7.92 (ddd, 2H, H<sub>1,17</sub>, J<sub>1,2</sub>= 7.73 Hz, J<sub>1,6</sub>= 7.90 Hz, J<sub>1,3</sub>= 6.09 Hz), 7.91 (d, 2H, H<sub>20,24</sub>, J<sub>20,21</sub>= 8.16 Hz), 7.55 (d, 2H, H<sub>21,23</sub>, J<sub>21,20</sub>= 8.16 Hz), 7.39 (ddd, 2H, H<sub>2,16</sub>, J<sub>2,1</sub>= 7.73 Hz, J<sub>2,3</sub>= 5.12 Hz, J<sub>2,6</sub>= 1.07 Hz), 4.57 (s, 2H, H<sub>25</sub>).  
**13C {1H}-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** d = 155.96- 155.77 (C<sub>5,7,9,13</sub>), 149.81 (C<sub>11</sub>), 148.97 (C<sub>3,15</sub>), 138.87 (C<sub>22</sub>), 138.61 (C<sub>19</sub>), 137.40 (C<sub>1,17</sub>), 129.79 (C<sub>21,23</sub>), 127.96 (C<sub>20,24</sub>), 124.14 (C<sub>2,16</sub>), 121.73 (C<sub>6,18</sub>), 119.16.

#### Ligando Ttp-AZO (5): Dietil-4-[*(E*)-2-[4-(4-[2,2':6',2''terpiridina]fenil)metoxi]fenil]diazen-1-il]fenilfosfonato

A un balón de 25 mL con una mezcla de 10 mL de acetonitrilo y 1.5 mL de diclorometano (relación 20:3) se añade el precursor OH-AZO (**3**) (50 mg, 0.15 mmol) la terpiridina bromada Trpy-Br (**4**) (72 mg, 0.18 mmol) e hidróxido de sodio (12 mg, 0.3 mmol). La mezcla se lleva a reflujo bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno, durante 18h. A continuación, la solución naranja-rojiza se filtra, desechándose el sólido marrón. El filtrado se evapora al vacío y se obtiene el producto deseado en forma de sólido naranja claro. Rendimiento: 76%.



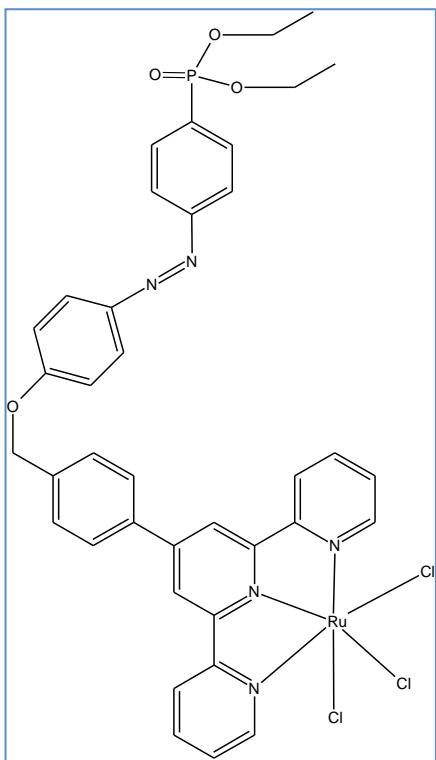
**<sup>1</sup>H-RMN (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ= 8.82 (s, 2H, H<sub>5</sub>), 8.76 (d, 2H, H<sub>1</sub>, J<sub>1,2</sub> =4.0 Hz), 8.73 (d, 2H, H<sub>6</sub>, J<sub>6,7</sub>=7.9 Hz) 8.06 – 7.90 (m,10H, H<sub>2,4,10,11,12</sub>), 7.69 (d, 2H, H<sub>7</sub>, J<sub>7,6</sub> =7.8), 7.42 (t, 2H, H<sub>3</sub>), 7.21 (d, 2H, H<sub>9</sub>, J<sub>9,10</sub>= 8.6), 5.31 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 4.25 – 4.06 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 1.37 (t, 6H, H<sub>14</sub>, J<sub>14,13</sub> = 7.1). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ= 17.39. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 161.42 (s, C<sub>1</sub>), 147.16 (s, C<sub>6</sub>), 132.73 (d,C<sub>12-2</sub>), 127.93 (d,C<sub>3,4</sub>), 125.22 (d, C<sub>10,7</sub>), 122.35 (d, C<sub>11,5</sub>), 115.20 (s, C<sub>9</sub>), 69.54 (s, C<sub>8</sub>), 62.20 (s, C<sub>13</sub>), 16.28 (s, C<sub>14</sub>). **MS-ESI (DCM/EtOH 1:40):** m/z: calc: 656.2421; exp: 656.2415; **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 288, 325, 355.

### 3.3 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS MONONUCLEARES DE RUTENIO

→ Se mantiene la numeración utilizada en la síntesis del ligando. Se referenciará como *ttp-AZO<sub>P</sub>* al ligando que contiene el grupo fosfonato protegido con los etilos, y *ttp-AZO<sub>D</sub>* al que lo tiene desprotegido.

#### 3.3.1 Síntesis del precursor mononuclear de Ru(III)

##### C1: [RuCl<sub>3</sub>(ttp-AZO)]



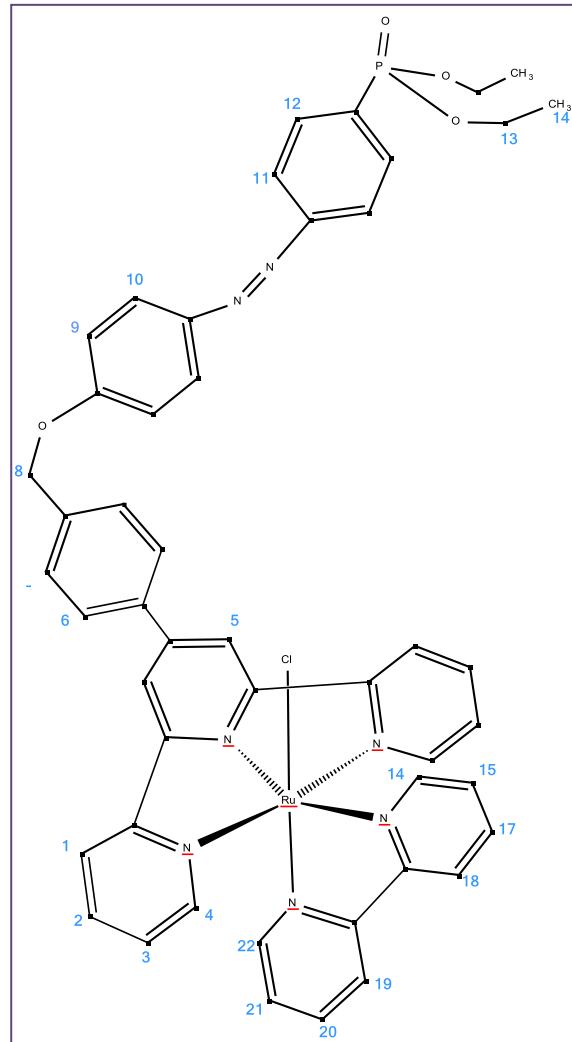
En un balón Shlenck de 250 ml se disuelven en 100 ml de MeOH seco el ligando ttp-AZO (**5**) (500 mg, 0.76 mmol) y el precursor RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (397.8 mg, 1.53 mmol), obteniendo una solución marrón. Se deja a refluo durante 3h y bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. A continuación, la solución marrón terracota se deja reposar toda la noche en el congelador a -33 °C. Precipita un sólido marrón claro que se filtra en placa, se lava con MeOH frío y se seca con éter dietílico. Producto obtenido: 550 mg, Rendimiento: 78%.

**CV (DCM/TBAH):** onda Ru(II)/Ru(III) con E<sub>1/2</sub>= 0.04 V.

### 3.3.2 Síntesis de complejos mononucleares de Ru(II)

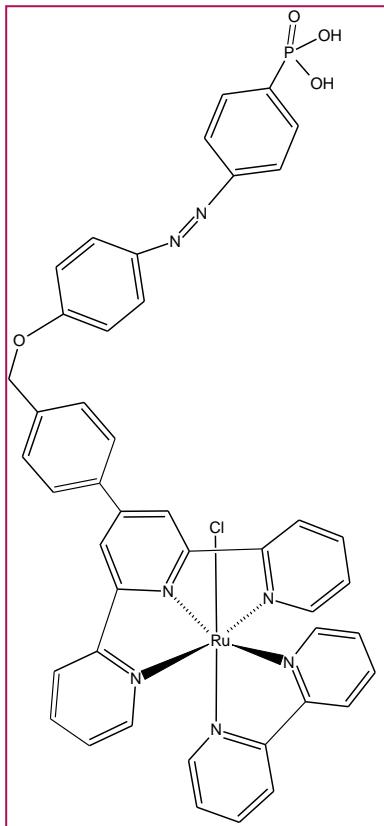
#### C2: [RuCl(ttp-AZO<sub>P</sub>)(bpy)] (PF<sub>6</sub>)

En un balón Shlenck de 250 ml se disuelven en 30 ml de MeOH seco, el complejo **C1** (50 mg, 0.05 mmol), junto a LiCl (8.9 mg, 0.21 mmol). A continuación, se añade lentamente TEA (15.2  $\mu$ L, 0.11 mmol) y se deja bajo agitación 20 minutos a temperatura ambiente. La solución cambia a un color marrón oscuro, que indica la reducción del metal. Entonces se añade una solución de la 2,2'-bipiridina en MeOH seco, y la mezcla se deja durante 12h a 40°C. Después, se deja enfriar y la solución violeta oscuro se filtra. El filtrado resultante se reduce de volumen hasta aproximadamente la mitad y se le añade una solución saturada de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.5 ml) y H<sub>2</sub>O (0.1ml). Se deja reposar 1h en el congelador a -33°C y se obtiene un precipitado violeta oscuro, que se filtra en placa, se lava con MeOH frío y se seca con éter y después al vacío. Rendimiento:70%.



**<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>):**  $\delta$ =10.39 (d, 1H, H<sub>15</sub>), 9.12 (s, 2H, H<sub>5</sub>), 8.91 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H<sub>18</sub>), 8.87 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 8.63 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H<sub>19</sub>), 8.41 (t, 1H, H<sub>17</sub>), 8.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 8.11 (t, J = 1.6 Hz, 1H, H<sub>16</sub>), 8.07 – 7.94 (m, 10H, H<sub>4,7,10,11,12</sub>), 7.87 (d, 2H, H<sub>2</sub>), 7.84 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H<sub>20</sub>), 7.70 (d, J = 5.8, 1.1 Hz, 1H, H<sub>22</sub>), 7.43 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7.13 (t, J = 5.8, 1.1 Hz, 1H<sub>21</sub>), 5.49 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 4.31 – 3.96 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H<sub>14</sub>). **<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-RMN (400 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 16.62 ppm. **CV (DCM/TABH):** onda Ru(II)/Ru(III) a E<sub>1/2</sub> = 0.87 V. **MS-ESI (MeOH):** m/z: 948.2 (M<sup>+</sup>). **UV-vis (Acetona) [ $\lambda$ , nm]:** 330, 360, 500.

### C3: [RuCl(ttp-AZO<sub>D</sub>)(bpy)] (PF<sub>6</sub>)



En un balón Shlenck de 50 ml se disuelve el complejo **C2** (100 mg, 0.11 mmol) en 30 ml de una solución 4M de HCl. La mezcla se deja evolucionar 4 días a 100°C. La solución rojiza se enfriá y se evapora a sequedad. El residuo púrpura se disuelve en EtOH y la solución se filtra. Al filtrado rosado se le añade éter dietílico hasta la aparición de precipitado. Se enfriá a -33°C durante 2h para favorecer la precipitación del producto y se filtra con cánula, lavando el sólido con más éter dietílico. R: 51%

**<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, Metanol-d<sub>4</sub>):** δ= 10.23 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 8.99 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 8.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 3H), 8.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.79 – 7.63 (m, 5H), 7.49 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 7.41 – 7.32 (m, 2H), 5.36 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H). **CV (MeOH/TABH):** Ru(II)/Ru(III) E<sub>1/2</sub> = 0,73 **MS-ESI (EtOH):** m/z: 632.1

### C3-SIL: [RuCl(ttp-AZO<sub>D</sub>)(bpy)] - (SiO<sub>2</sub>)

En un tubo de centrífuga se disuelven 2mg del complejo **C3** en EtOH y se añade sílica (2 g) previamente secada en una mufla (200°C). Tras agitar 5 minutos, se centrifuga, se decanta la solución incolora y se lava con más EtOH. Se obtiene una sílica rosada que se seca al vacío y se guarda en un desecador.

### 3.4 CATÁLISIS: EPOXIDACIÓN DE Cis-β-METILESTIRENO

Para la realización de la epoxidación del *cis*-β-metilestireno las condiciones de reacción ensayadas son las siguientes: Incubación a temperatura ambiente durante 2h del catalizador con el oxidante, patrón interno y agua en las proporciones adecuadas, manteniendo la relación catalizador/substrato: 1:1000. Los reactivos utilizados son:

- Patrón interno (PI): bifenilo
- Oxidante: diacetato de iodobenceno
- Substrato: *cis*-β-metilestireno
- Disolvente: 1 ml de 1,2-dicloroetano desoxigenado con N<sub>2</sub>.

La recogida de muestras se realizó de la siguiente forma:

Las muestras se extraen a tiempo x con una jeringa larga y se hacen pasar por una pipeta Pasteur preparada con algodón y Celite. Con la misma jeringa se cogen 0.1 mL de éter dietílico y se pasan por la pipeta. Se repite la acción con 1 mL de éter dietílico más. Se filtra todo a través de Celite, quedando de esta manera el catalizador precipitado en ella y pasando a través sólo los productos de reacción, solubles en el éter. La solución obtenida se inyecta en un cromatógrafo de gases.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos, las diversas dificultades con las que nos hemos encontrado durante la realización del proyecto y cómo se han ido solventando para alcanzar los objetivos fijados.

El primer paso de este trabajo ha sido la obtención de un ligando (**ttp-AZO (5)**, **Figura 16**) que hiciera de conexión entre un complejo de Ru(II) y nanopartículas de magnetita recubiertas de sílica, y que, a su vez, contuviese un grupo azobencénico N=N foto-isomerizable. Los resultados obtenidos se presentan en los apartados 4.1 y 4.2.

Una vez sintetizado el ligando **ttp-AZO (5)**, se inicia con éste la preparación de complejos mononucleares de Ru: **C1**: [RuCl<sub>3</sub>(**ttp-AZO<sub>P</sub>**)], **C2**: [RuCl(**ttp-AZO<sub>P</sub>**)(bpy)], **C3**: [RuCl(**ttp-AZO<sub>D</sub>**)(bpy)] y **C3-SIL**: [RuCl(**ttp-AZO<sub>D</sub>**)(bpy)] - (SiO<sub>2</sub>), que se expone en el apartado 4.3, junto a su caracterización por RMN.

En el apartado 4.4 se describen las propiedades electroquímicas de los complejos sintetizados y en el 4.5 su estudio espectrofotométrico UV-vis, junto con los experimentos de foto-isomerización del grupo azobenceno, tanto para el ligando libre como para uno de los complejos de Ru.

Finalmente, en el apartado 4.6 se exponen las propiedades catalíticas de los complejos de Ru en epoxidación del *cis*-β-metilestireno, tanto en medio homogéneo como heterogéneo.

### 4.1 SINTESIS DEL LIGANDO TTP-AZO

En el **Esquema 15** se muestra la ruta sintética desarrollada para obtener el ligando azo-fosfónico de tipo terpiridina **ttp-AZO (5)**.

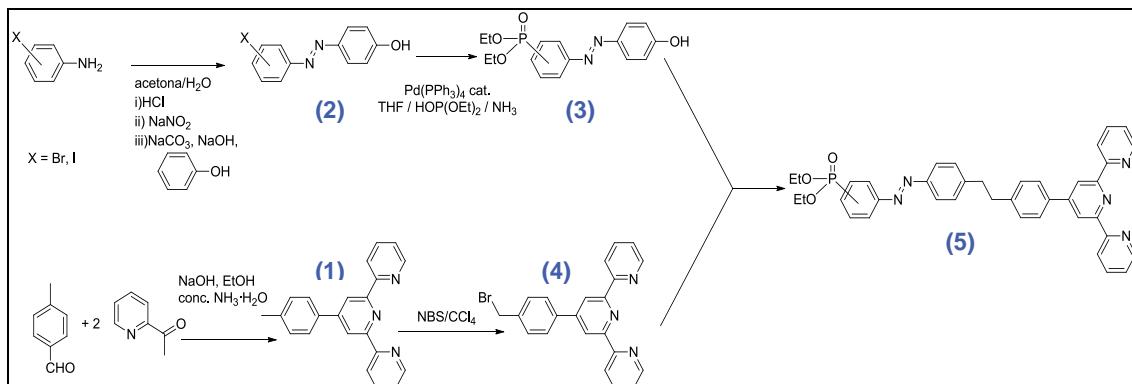


Figura 15: Ruta sintética desarrollada para la obtención del ligando **ttp-AZO (5)**.

#### 4.1.1 SÍNTESIS DE Trpy-CH<sub>2</sub>Br (TTP-BR) (4)

La síntesis de ttp-Br (**4**) se lleva a cabo mediante una reacción radicalaria<sup>29</sup> entre trpy-CH<sub>3</sub> (**1**) y N-bromosuccinimida (NBS) basada en la reacción de Wohl-Ziegler<sup>30</sup> y que consiste en la bromación de posiciones alílicas y bencílicas (**Figura 16**).

En esta síntesis la única dificultad que se ha encontrado es la de evitar obtener productos dibromados u otros subproductos. Para ello, anteriormente se ha optimizado en el grupo<sup>31</sup> este tipo de bromación para encontrar las mejores condiciones de reacción y obtener mayoritariamente el producto mono-bromado.

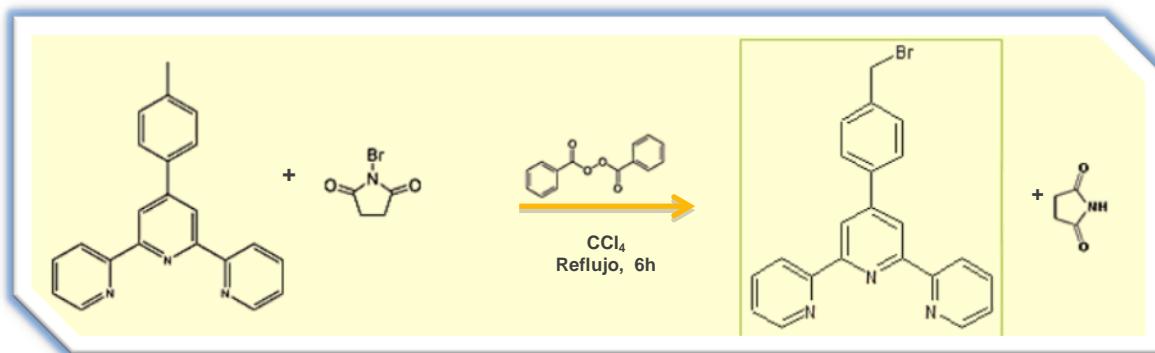


Figura 16: Bromación de terpy-CH<sub>3</sub> con NBS y peróxido de dibenzoilo para dar el producto bromado y succinimida

Estas condiciones de reacción son el uso del tetracloruro de carbono seco como disolvente en vez del clorobenceno y la adición de un iniciador de radicales: el peróxido de dibenzoilo, para que la bromación sea más efectiva. Al finalizar la reacción se hace un *work-up* lavando el crudo de reacción con agua para eliminar los subproductos producidos por la reacción radicalaria.

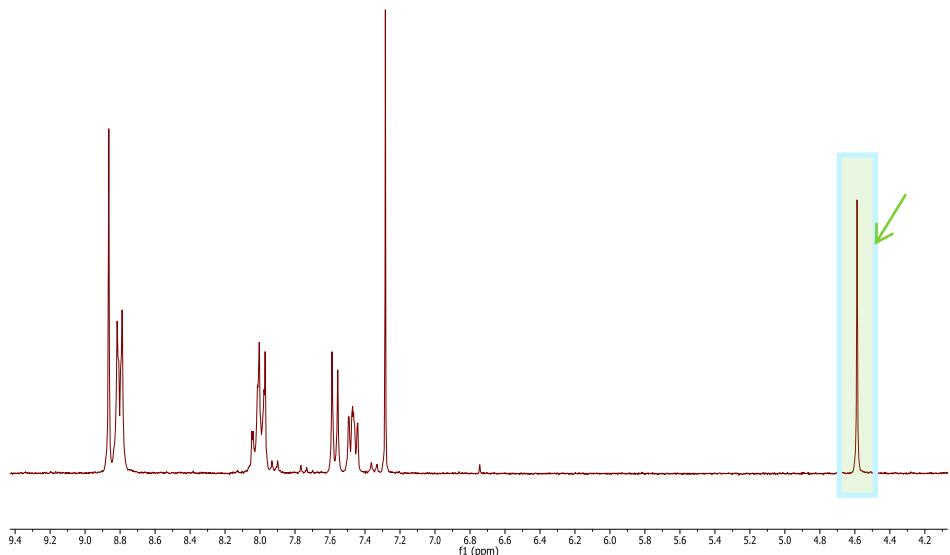
#### Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H

El espectro de RMN de la terpiridina bromada (**4**) se ha registrado en  $\text{CDCl}_3$ . En el espectro se puede observar el singlete correspondiente al -CH<sub>2</sub>-Br (**Figura 17**), así como todas las señales correspondientes a los anillos aromáticos (7.4-8.9 ppm).

<sup>29</sup> Z. Pikamenou, et. al. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3912-3921.

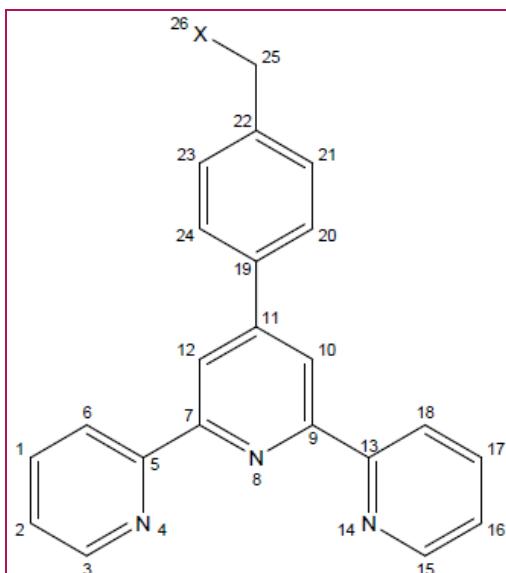
<sup>30</sup> a) C. A. Gutsche, C; D.J. Pasto. *Fundamentos de química orgánica*. Editorial Reverté, s.a. Barcelona, **1979**. b) *Organic Chemistry Portal*: [<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/wohl-ziegler-reaction.shtml>].

<sup>31</sup> J. Aguiló. *Complejos Mono y Dinucleares de Ru con ligandos polipiridílicos. Modelos catalíticos para la oxidación del agua*, DEA, **2009**.



**Figura 17:**  $^1\text{H}$ -RMN de trpy- $\text{CH}_2\text{Br}$  (**4**) en cloroformo-d

Cabe destacar que las terpiridinas se caracterizan por poseer un plano de simetría que hace equivalentes los protones a ambos lados de este. Dicho plano cruza la molécula por N8 y por C11, C19, C22 y C25 (**Figura 18**).



**Figura 18:** terpiridina funcionalizada con su correspondiente numeración

#### 4.1.1 SINTESIS DEL AZOBENCENO (OH-AZO) (**3**)

La síntesis se ha llevado a cabo por el equipo de la Dra. Zoraida Freixa (IKERBASQUE Research Professor de la Universidad del País Vasco, grupo de *Homogeneous Catalysis and Photochromic Materials*), a través de una colaboración

con nuestro grupo de investigación. En nuestros laboratorios, solamente se ha probado la síntesis de la segunda etapa y se ha llevado a cabo una mejora en la purificación del producto final.

#### 4.1.1.1 PRIMERA ETAPA (Figura 15, (2))

En esta primera etapa se forma el azocompuesto a través de un acoplamiento azoico entre una sal de diazonio y un anillo aromático activado, como es el fenol, a través de una substitución electrófila aromática. En este caso el acoplamiento se realiza entre fenol y yodoanilina.

Previamente se ha de tratar la yodoanilina para generar su sal de diazonio<sup>32</sup> (Figura 19).

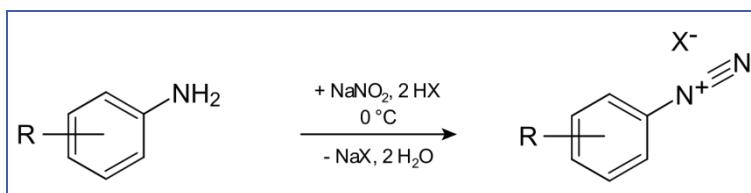


Figura 19: generación de la sal de diazonio. Reacción de diazotación.

Las arilaminas primarias reaccionan con facilidad con ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , formado *in-situ* por la reacción de un ácido fuerte con el nitrito de sodio, para producir sales de arenodiazonio estables,  $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}^- \text{X}^-$ . Esta sal de diazonio es muy electrófila y reacciona fácilmente con anillos aromáticos ricos en electrones para dar un azocompuesto (Figura 20).

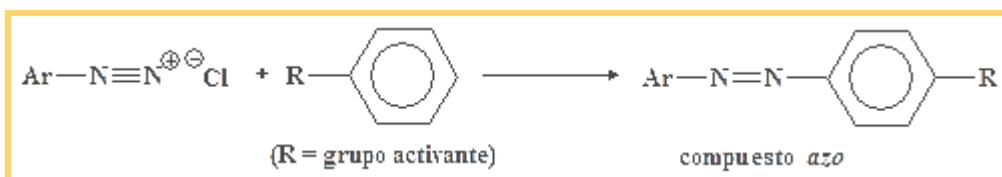
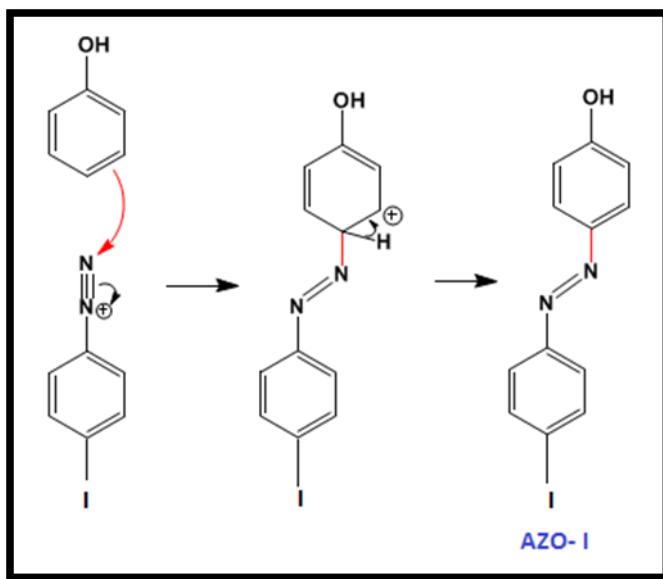


Figura 20: acoplamiento azoico: reacción con anillos aromáticos activados

En nuestro caso, la sal de diazonio generada a partir de la yodoanilina es atacada por el fenol y se obtiene el compuesto azoico **I-AZO (2)** (Figura 21).

<sup>32</sup> *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, p.374 (1941); Vol. 2, p.47 (1922).

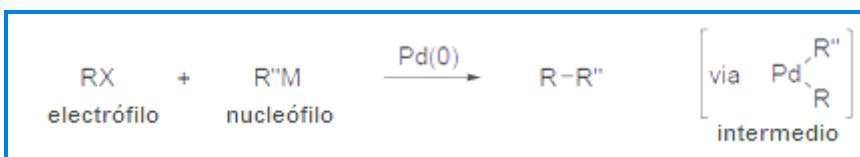


**Figura 21:** mecanismo de formación del producto AZO-I (2)

Las dificultades de esta reacción residen en la muy baja temperatura que hay que mantener durante todo el proceso para evitar la descomposición de la sal de diazonio. Cabe destacar también que al reaccionar la sal con el fenol se produce una pasta muy difícil de agitar.

#### 4.1.1.2 SEGUNDA ETAPA (Figura 15) (3)

Esta etapa corresponde a la obtención del producto **OH-AZO (3)**,<sup>33</sup> y consiste en introducir un grupo fosfito (-P(O)(OEt)) en la molécula a través de una reacción tipo *C-P cross-coupling* con el grupo Ar-I. La reacción está catalizada por el complejo de paladio [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], de forma similar al caso de reacciones de este tipo para la formación de enlaces C-C, (p-ej: Heck, Suzuki)<sup>34</sup> (**Figura 22**).



**Figura 22:** reacción de *cross-coupling* para la formación de enlaces C-C

La reacción que se lleva a cabo y el ciclo catalítico que realiza el compuesto de Pd(0) se muestran en la **Figura 23**.<sup>35</sup>

<sup>33</sup> a) G. Leriche; G. Budin; L. Brino; A. Wagner . *European Journal of Organic Chemistry*. **2010**, 23, 4360-4364.  
b) *Chemistry Letters* 2209, 738; c) *J Organomet. Chem.* 2008, 3171; d) *Organic Letters* **2008**, 4637.

<sup>34</sup> Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.

<sup>35</sup> a) M. Kalek, A. Ziadi, J. Stawinski *Organic Letters*, **2008**. Vol. 10, No. 20, 4637-4640; b) M. Kalek, J. Stawinski, *Organometallics* **2007**, 26, 5840-5847.

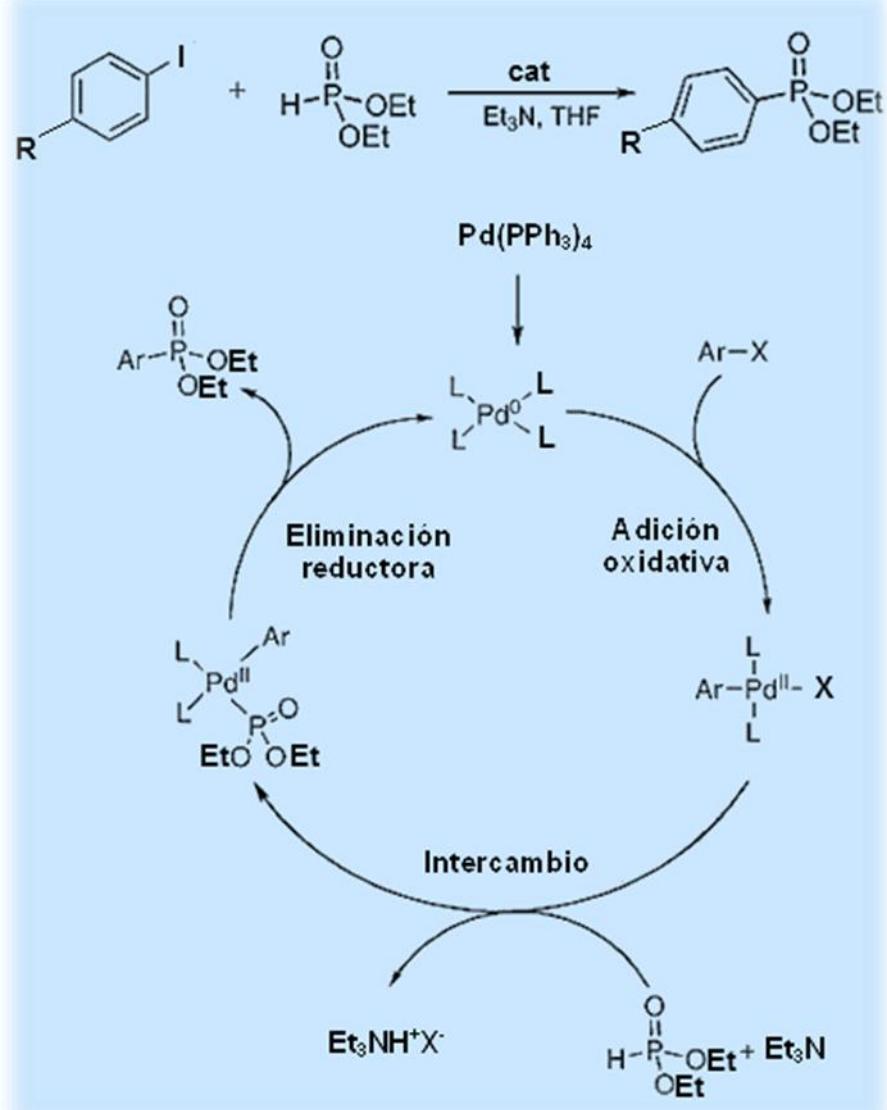


Figura 23: reacción (parte superior) y sistema catalítico (parte inferior) de Pd para la formación de enlaces C-P

#### 4.1.1.3 PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO OH-AZO (3)

Hasta la fecha, el azocompuesto obtenido en el apartado anterior se purificaba mediante columna cromatográfica de sílica-gel. El problema de este método de separación es que no se consigue purificar completamente el producto en una única columna, lo que obligaba a realizar varias cromatografías consecutivas. Este método se explica en el apartado 4.1.1.3.1

Al comprobar que este sistema es poco rentable por la cantidad de disolvente y tiempo que requiere, se ha optado por otro sistema de purificación en el que tenemos

en cuenta el carácter ácido-base del grupo fenol que contiene el compuesto. Esta nueva metodología se explica en el apartado **4.1.1.3.2**

Finalmente, en el apartado **4.1.1.3.3**, se hace una comparativa entre los resultados que aportan las dos metodologías. Se reportan también los espectros de RMN y UV-vis obtenidos en cada caso.

#### **4.1.1.3.1 COLUMNA CROMATOGRÁFICA**



**Figura 24:** Columna cromatográfica

Para este método de purificación se prepara una columna cromatográfica (**Figura 24**) de aproximadamente 6x30 cm. La fase estacionaria es sílica-gel y el eluyente o fase móvil una mezcla de DCM/MeOH 99:1. El producto deseado se encuentra en la segunda fracción que es de color naranja oscuro. La primera fracción de color amarillo se desecha.

Por RMN (**Figuras 26 y 27**), se observa la permanencia de una impureza que presenta un  $R_f$  similar al del producto deseado. Ésta contiene fósforo, pero no el grupo fenol. Se puede observar que la impureza persiste después de tres columnas, pero de una manera minoritaria.

#### **4.1.1.3.2 EXTRACCIONES EN MEDIO BÁSICO**

Partiendo de la hipótesis de que la impureza que acompaña a nuestro producto no contiene el grupo fenol, el sistema de purificación que se presenta aprovecha las diferencias de solubilidad de la pareja fenol/fenolato del producto según varía el pH del medio. De esta manera, a pH básicos (solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a pH 10) se consigue que el compuesto deseado pase a la fase acuosa y que la impureza se mantenga en la orgánica, ya que al no presentar el grupo fenol ácido no se transforma en iónica en ningún momento. Se repite el procedimiento 10 veces, hasta que el color de la solución acuosa es tenue.

A continuación, se juntan todas las fases acuosas y se les añade, poco a poco y controlando el pH con papel indicador, ácido clorhídrico concentrado (37%) hasta alcanzar pH neutro. Al llegar a este punto la solución cambia de color (de naranja a amarillo). En este proceso es importante tener en cuenta la efervescencia que se da por la producción de  $\text{CO}_2$ , y agitar cuidadosamente la solución para que se neutralice de forma homogénea. Al alcanzar el pH indicado precipita en parte el producto deseado como un sólido naranja, ya que es poco soluble en medio acuoso en su

forma protonada. Esta fase acuosa se extrae a continuación dos veces con acetato de etilo para acabar de recuperar el producto deseado. (**Figura 25**).



Figura 25: Esquema de los pasos de la purificación por extracciones.

#### 4.1.1.3.3 COMPARACIÓN Y RESULTADOS

Se ha visto que el mejor sistema para eliminar la impureza que acompaña al azobenceno OH-AZO (**3**) es el método extractivo. Aun así, es recomendable hacer una primera columna corta para eliminar otras impurezas y los restos de catalizador.

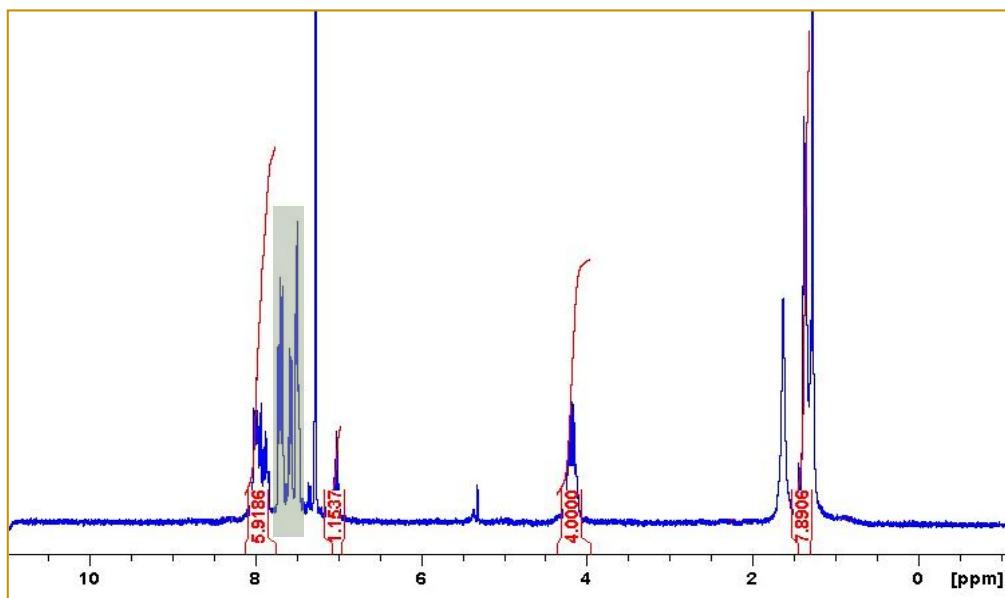
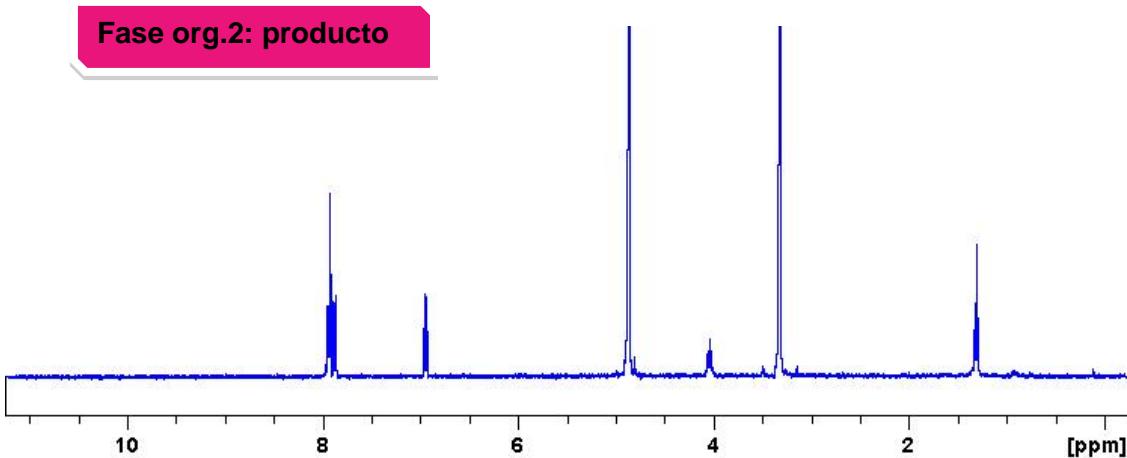
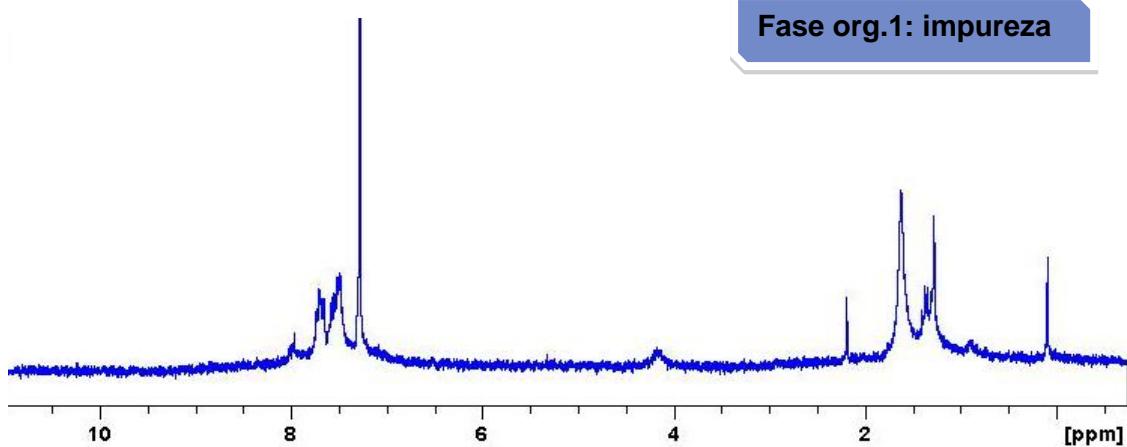
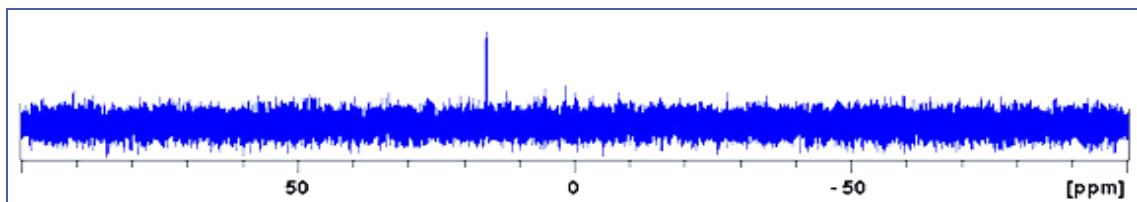


Figura 26:  $^1\text{H}$ -RMN del producto al salir de la columna. Las señales integradas corresponden al azobenceno deseado y la parte sombreada corresponde a la impureza.



**Figura 27:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las fracciones orgánicas. En el espectro superior la fase orgánica1 (DCM) correspondiente a la impureza y en el espectro inferior la fase orgánica2, correspondiente al OH-AZO (3).

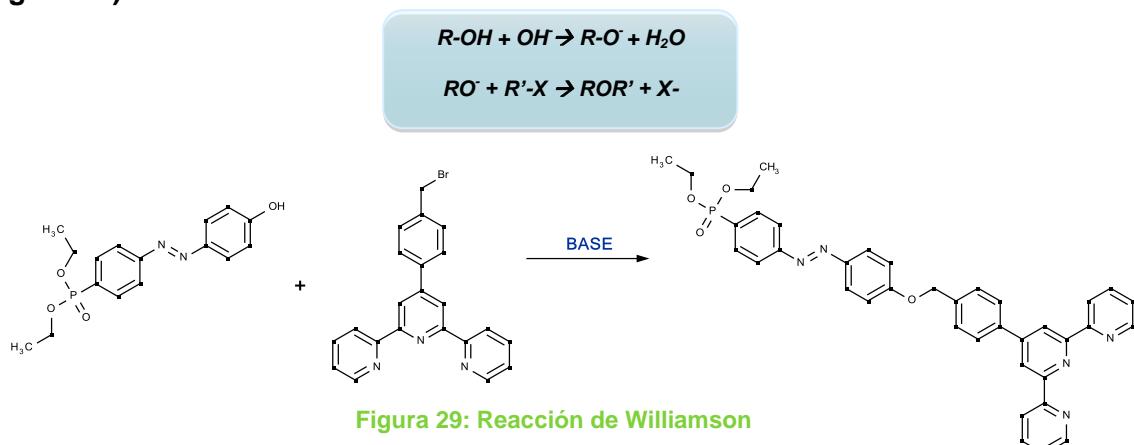
Se ensayó la acidificación de la solución acuosa hasta pH 7, 4 y 2, para comprobar a qué pH la recuperación del producto era mayor. Se registró el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ , observándose que, aunque el RMN de protón es igual en los tres casos, en el RMN de  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  a pH 4 y 2 aparecía una segunda señal, debida a la hidrólisis ácida de uno de los etilos del grupo fosfónico. En cambio, si se acidificaba hasta pH= 7 se observaba una única señal (**Figura 28**). Por este motivo, la separación se realiza a pH neutro.



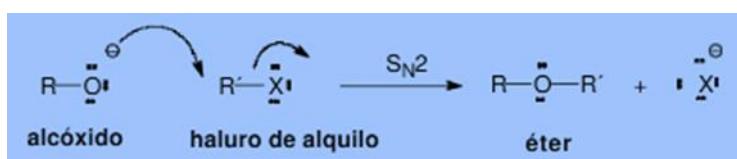
**Figura 28:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -RMN del OH-AZO (3)

#### 4.1.2 SINTESIS DEL LIGANDO TTP-AZO (5)

La síntesis del ligando Ttp-AZO (**5**) se basa en la formación de un grupo éter por reacción del grupo fenol/fenolato del OH-AZO (**3**) y un haluro de alquilo como es la terpiridina bromada (tpp-Br) (**4**) (reacción de Williamson de formación de éteres).<sup>36</sup> (Figura 29).



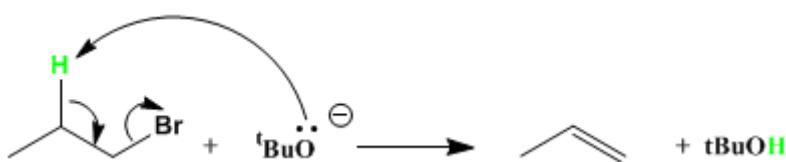
El mecanismo de la reacción transcurre por una substitución nucleófila de orden 2 ( $S_N2$ ) (Figura 30).



**Figura 30: Mecanismo  $S_N2$**

Pueden usarse un amplio rango de solventes, pero los solventes prócticos y los solventes polares provocan la ralentización de generación de alcóxidos. Por esta razón, acetonitrilo (ACN) y N,N-Dimetilformamida (DMF) son los más utilizados. En nuestro caso, introducimos una pequeña proporción de DCM para aumentar la solubilidad del azobenceno en el medio.

Una de las impurezas más comunes que produce esta reacción es la eliminación E2 del haluro de alquilo catalizada por la base. Este proceso es realmente importante para alcóxidos impedidos, como el terbutóxido de potasio (Figura 31).



**Figura 31: Ejemplo de la utilización de un alcóxido impedido: eliminación E2.**

<sup>36</sup> J. McMurry. *Química orgánica*, 7<sup>a</sup> edición. ISBN-13: 978-970-686-823-7; ISBN-10: 970-686-823-2

En nuestro caso, al llevar a cabo la reacción con un fenolato, y un haluro de alquilo que carece de hidrógenos  $\beta$ , no deberíamos obtener las impurezas presentadas anteriormente. La reacción se ha probado con diferentes bases, disolventes y métodos de calefacción, obteniéndose los resultados que se muestran en la **Tabla 1**.

Ruta	Método	Base	Solvente	RMN
1	Reflujo	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	ACN/DCM	✗
2	Microondas	NaH	THF seco	✓
3	Reflujo	NaOH	ACN/DCM	✓

Tabla 1: Metodologías utilizadas en la síntesis del ttp-AZO (5).

#### 4.1.2.1 RUTA 1: UTILIZACIÓN DEL CARBONATO DE SODIO.

La primera prueba se realizó con carbonato de sodio. Se sitúan los compuestos OH-AZO (3) y ttp-Br (4) junto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a reflujo durante 18 horas. A continuación se filtra y se evapora el solvente, se disuelve el residuo en diclorometano y se realiza un *work-up*, donde la fase orgánica se lava con fracciones de agua para eliminar restos de bromuro de sodio y después con una solución saturada de NaCl. La fase orgánica, de color naranja, se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad, obteniéndose un aceite de color naranja (ttp-AZO (5)).

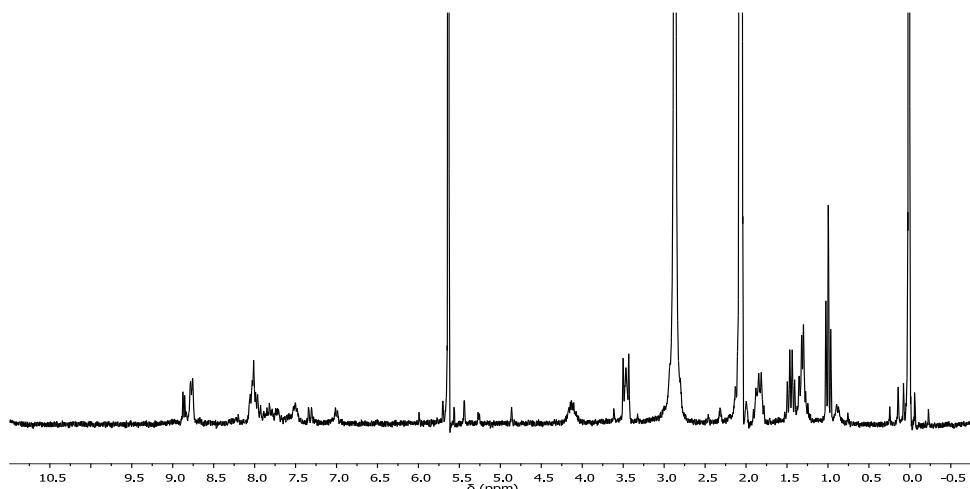


Figura 32:  ${}^1\text{H}$ - RMN del ttp-AZO (5) por la ruta 1

Con este sistema se obtiene el ligando deseado pero el crudo de reacción presenta una proporción alta de impurezas (**Figura 32**). Se descarta esta ruta y se investigan otras bases diferentes.

#### 4.1.2.2 RUTA 2: UTILIZACIÓN DE NAH

En esta ruta se cambia la base por hidruro sódico y el reflujo por irradiación con microondas (MW). A las dos horas, la reacción ha finalizado. El tratamiento posterior es el mismo que en la ruta 1. Se obtiene también un sólido anaranjado: ttp-AZO (**5**).

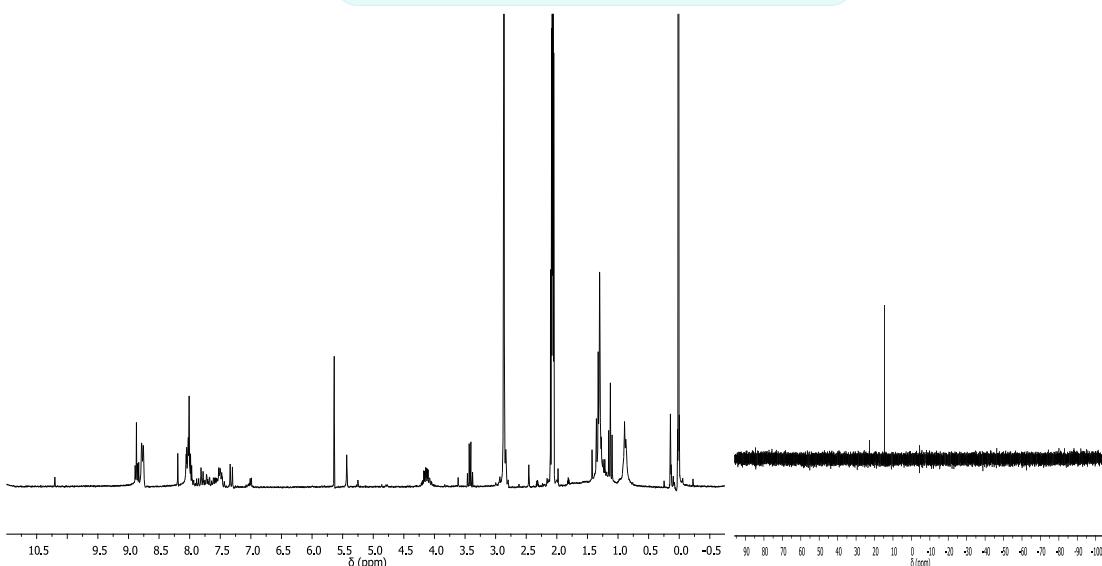
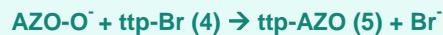
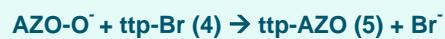


Figura 33: <sup>1</sup>H- RMN (izquierda) y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (derecha) del ttp-AZO (5) por la ruta 2

Esta vía proporciona un espectro (**Figura 33**) con menos impurezas que la anterior, aunque vemos un pequeño pico a 22 ppm en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

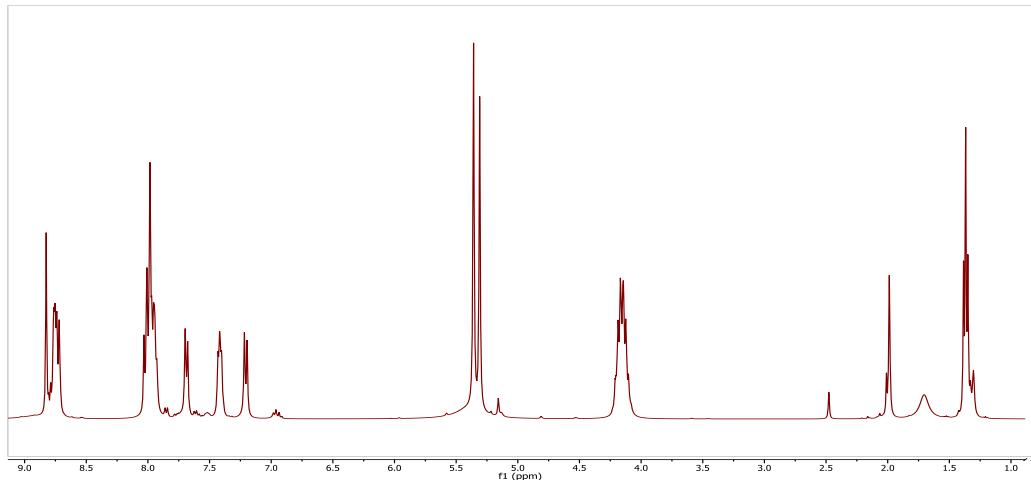
#### 4.1.2.3 RUTA 3: UTILIZACIÓN DE NAOH

En esta ruta se utiliza como base el hidróxido sódico y la reacción entre OH-AZO (**3**) y ttp-Br (**4**) se mantiene a reflujo 18h.



Al finalizar la reacción se observa la precipitación de NaBr, que se elimina por filtración, y el disolvente se evapora a sequedad, obteniéndose el producto deseado

como un sólido naranja brillante. De esta manera, se obtiene el producto totalmente puro (**Figura 34**).



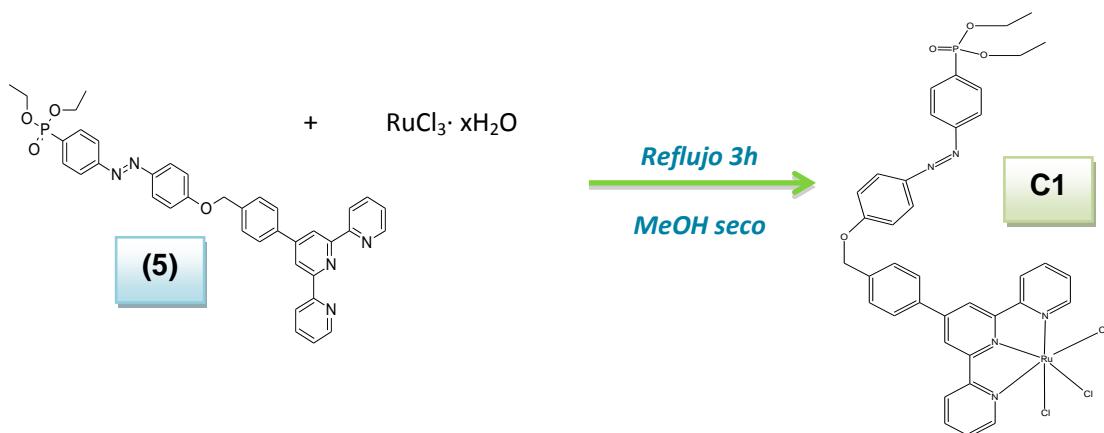
**Figura 34:**  $^1\text{H}$ -RMN del ligando azobencénico ttp-AZO (5)

## 4.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO

En este apartado, tal y como se ha explicado anteriormente, se presenta la síntesis de los complejos mononucleares de Rutenio.

A partir de ahora, se referenciará como  $\text{ttp-AZOP}$  al ligando que contiene el grupo fosfonato protegido con grupos etilo, y  $\text{ttp-AZO}_D$  al mismo ligando desprotegido.

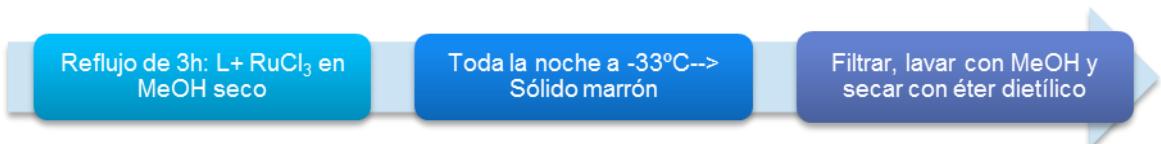
### 4.2.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR MONONUCLEAR C1: $[\text{Ru}^{III}\text{Cl}_3(\text{ttp-AZOP})]$



**Figura 35:** Reacción de obtención de C1

La síntesis de  $[\text{Ru}(\text{ttp-AZOP})\text{Cl}_3]$  (**Figura 35**), complejo octaédrico de espín bajo, se ha realizado según la metodología utilizada para la obtención del homólogo

[RuCl<sub>3</sub>(trpy)],<sup>37</sup> en la que se hace reaccionar el ligando terpiridina con dos equivalentes de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O en un medio polar (MeOH) y con un reflujo convencional de 3h. Los rendimientos de reacción obtenidos son altos con una óptima pureza (**Esquema 3**).

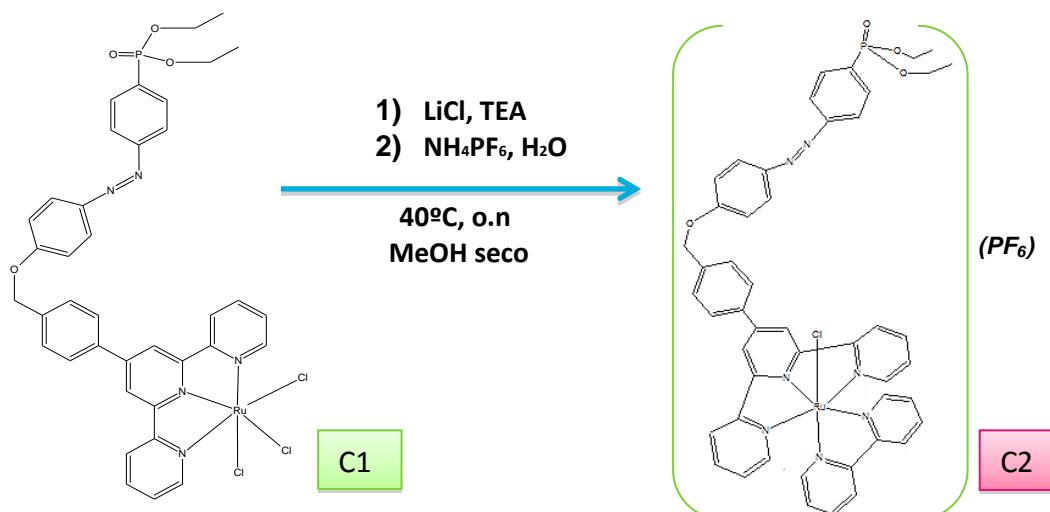


**Esquema 3: Proceso esquemático para la obtención de complejos de Ru(III) del tipo [RuCl<sub>3</sub>(trpy)].**

La caracterización de este complejo, al ser de Ru(III) d<sup>5</sup> no se puede realizar mediante RMN dado que este estado de oxidación es paramagnético. Esto obliga a utilizar otras técnicas como la ciclovoltamperometría (CV) para determinar la existencia o no del producto deseado (**Apartado 4.4**) y valorar cualitativamente su pureza.

#### 4.2.2 SINTESIS de C2: $[Ru^{II}Cl(\text{ttp-AZO}_P)(\text{bpy})](\text{PF}_6)$

A partir del complejo precursor de Ru(III) **C1**, se procede a coordinar un segundo ligando. Escogemos empezar con *2,2'-bipiridina*. Las bipiridinas son moléculas sin absorción propia en el rango visible, con orbitales  $\sigma$ -dadores localizados en los átomos de nitrógeno y orbitales  $\Pi$ -dadores y  $\Pi^*$ -aceptores localizados en los anillos aromáticos. Al establecerse la coordinación, el rutenio acepta densidad electrónica proveniente de los orbitales  $\Pi^*$  vacíos del metal y el espectro UV cambia. Además, la bipiridina es un ligando muy estable electroquímicamente que permite al metal alcanzar un amplio intervalo de estados de oxidación.



**Figura 36: síntesis del complejo de Ru(II) C2**

<sup>37</sup> B.P. Sullivan, et al., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1404

Centrándonos en la síntesis que nos ocupa (**Figura 36**), en primer lugar se reduce el centro metálico añadiendo trietilamina y se satura el medio de cloruros para asegurarnos que al final del proceso mantengamos un cloro en la esfera de coordinación. Una vez reducido el rutenio de (III) a (II), obtenemos un complejo d<sup>6</sup> con una coordinación octaédrica. Durante la síntesis, un cloro se disocia de la esfera de coordinación y permite la entrada de la bipiridina a través de la eliminación de otro cloro. La bipiridina, al ser un ligando quelato, ofrece una mayor estabilidad, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la coordinación de éste. Así pues, el mecanismo del intercambio debería ser del tipo disociativo (I<sub>d</sub>), formando un complejo de esfera externa o directamente un disociativo puro.

Después de 12h, se filtra el óxido de rutenio (sólido negro) que se haya formado y al filtrado se le aplica la metodología mostrada en el **Esquema 2** para precipitar el complejo de Ru(II). Se trata de un proceso ampliamente utilizado en el grupo de investigación para la obtención de complejos cargados positivamente y consiste en ir añadiendo los agentes de precipitación hasta obtener un resultado positivo. Está ordenado del 1 al 3, orden en que va disminuyendo la selectividad del producto obtenido (si se trata de un crudo de reacción con varios compuestos de naturaleza similar).



**Esquema 4:** método para la obtención de complejos de Ru(II) con ligandos piridílicos. Se indica el orden en que hay que ir aplicando los agentes de precipitación de 1 al 3.

En nuestro caso ha sido necesario llegar al paso 2 (**Esquema 4**) para lograr la precipitación del complejo. De esta manera, se obtiene un sólido violeta que, después de filtrarlo en placa, se lava con MeOH frío y se seca al vacío. La filtración es algo complicada porque el precipitado es abundante y muy fino. Es necesario recuperar producto de las aguas madres, tras pasar parcialmente por los poros de la placa. Aun así, se obtienen rendimientos de reacción notables (entorno al 70%). Se usará posteriormente el complejo en catálisis homogénea.

Los complejos de Ru(II) son diamagnéticos por lo que son aptos para realizar ensayos de RMN. Por lo tanto, se realizó la caracterización mediante RMN de protón, carbono y fósforo, además de experimentos bidimensionales como el COSY, HMBC y

HSQC. Además de estas técnicas, se usaron otras como la realización de CV (**Apartado 4.4**), UV-vis (**Apartado 4.5**), y ESI-MS (**Anexo**).

### Resonancia Magnética Nuclear: $^1\text{H}$ -RMN, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

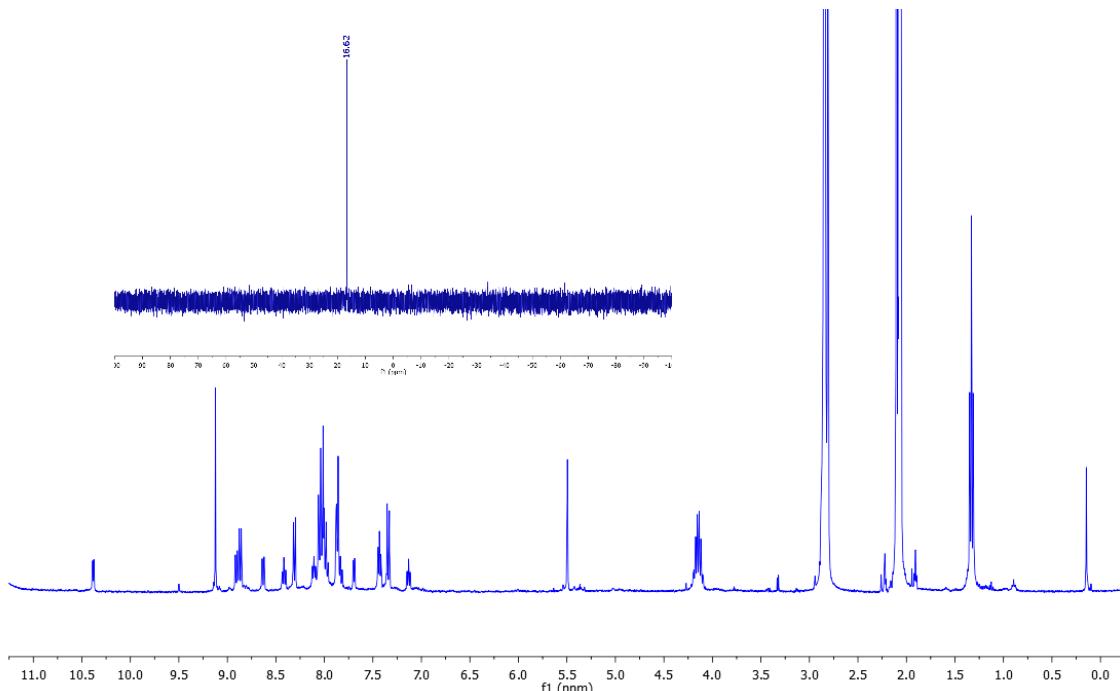


Figura 37:  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C2 en acetona- $\text{d}_6$ .

En la **Figura 37** se muestra el RMN de protón y fósforo del complejo **C2**, donde se observa a aproximadamente 10.5 ppm el protón de la bipiridina ( $\alpha$  respecto al átomo de N) que interacciona con el cloro y que por lo tanto aparece a campos más altos (desapantallado). Entre 7.0 y 9.2 ppm podemos observar las señales aromáticas de terpiridina y bipiridina. A 5.4 ppm aparece el singlete correspondiente al Ar-CH<sub>2</sub> y finalmente a 4.2 ppm y a 1.3 ppm las señales de los etilos del fosfonato. No se observa ninguna impureza destacable y por resonancia de fósforo se observa una única señal a 16.62 ppm, lo que nos indica la alta pureza del producto.

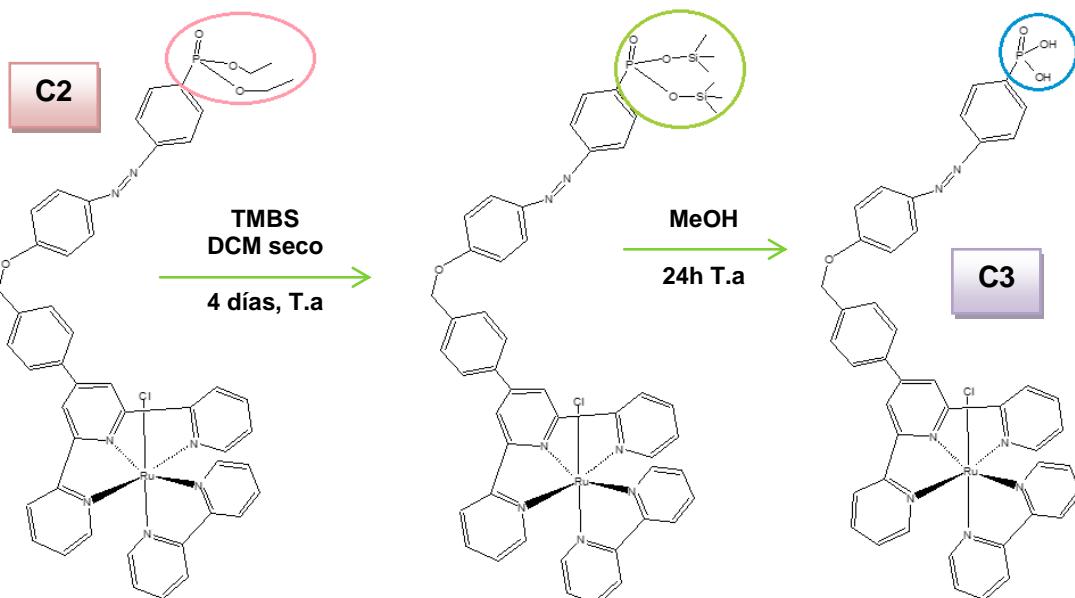
#### 4.2.3 SINTESIS DE C3: $[\text{Ru}^{II}\text{Cl}(\text{tp-AZO}_D)(\text{bpy})](\text{PF}_6)$

Esta síntesis tiene la finalidad de transformar el complejo **C2** en una molécula capaz de anclarse en un soporte sólido como la sílice. Para ello, se pretende llevar a cabo la hidrólisis de los etilos del fosfonato para dar lugar a un ácido fosfónico.

Para conseguirlo, se han ensayado **dos vías sintéticas**:

- **Vía 1: HIDRÓLISIS SUAVE: TMBS/MeOH**

Esta vía tiene **dos etapas**: en la primera se utiliza el bromotrimetilsilano (TMBS) para la obtención de siloxano o éter de silano que, al ser un mejor grupo saliente que un etilo, facilita el posterior ataque nucleófilo del metanol en la segunda etapa, dando lugar a la formación del ácido fosfónico.<sup>38,39</sup> (**Figura 38**).



**Figura 38:** esquema sintético de la primera vía ensayada para la formación de C3

A nivel de síntesis, el bromotrimetilsilano es un reactivo sensible a la humedad y nos obliga a trabajar en condiciones anhidras y bajo atmósfera inerte. Además, requiere tiempos de reacción muy altos: cuatro días para la primera etapa y un día para la segunda, por lo que necesitamos invertir una semana de trabajo para conseguir el producto deseado.

El mecanismo (**Figura 39**) se basa en el ataque del par electrónico del oxígeno del fosfonato sobre el átomo de silicio, que es electrófilo, y la eliminación del bromuro para dar un intermedio iónico. A continuación, el bromo ataca al etilo para formar bromuro de etilo y el enlace P=O se recupera. El paso se vuelve a repetir para dar el diéster de silicio.

<sup>38</sup> R.M. Flynn, D.J. Burton . *Journal of Fluorine Chemistry*, **2011**, 132, 815–828

<sup>39</sup> P.D. Condo; J-S. Wu; C.A. Haraldson; W.J. Schultz; E. S. Goenner; J. E. Thorson; W.L. Thompson. Assignee 3M Innovative Properties Company, USA **2011**

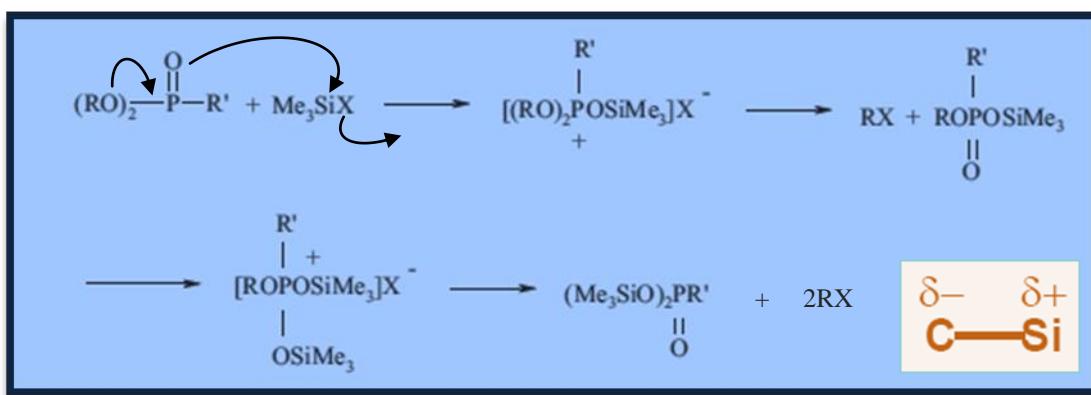


Figura 39: Mecanismo de formación del silano del TMBS.

La segunda etapa se basa en la hidrólisis del sililéter para dar lugar a los grupos P-OH. Esto se consigue haciéndolo reaccionar con MeOH que hace un ataque nucleófilo sobre el silicio, (Figura 40).

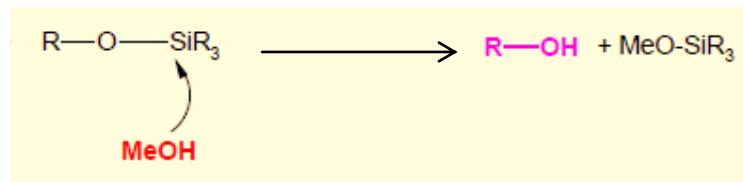


Figura 40: reacción del metanol con el sililéter

Desgraciadamente esta vía no nos ha reportado al producto deseado, si no que sólo obtenemos la semidesprotección del fosfonato (Figura 41).

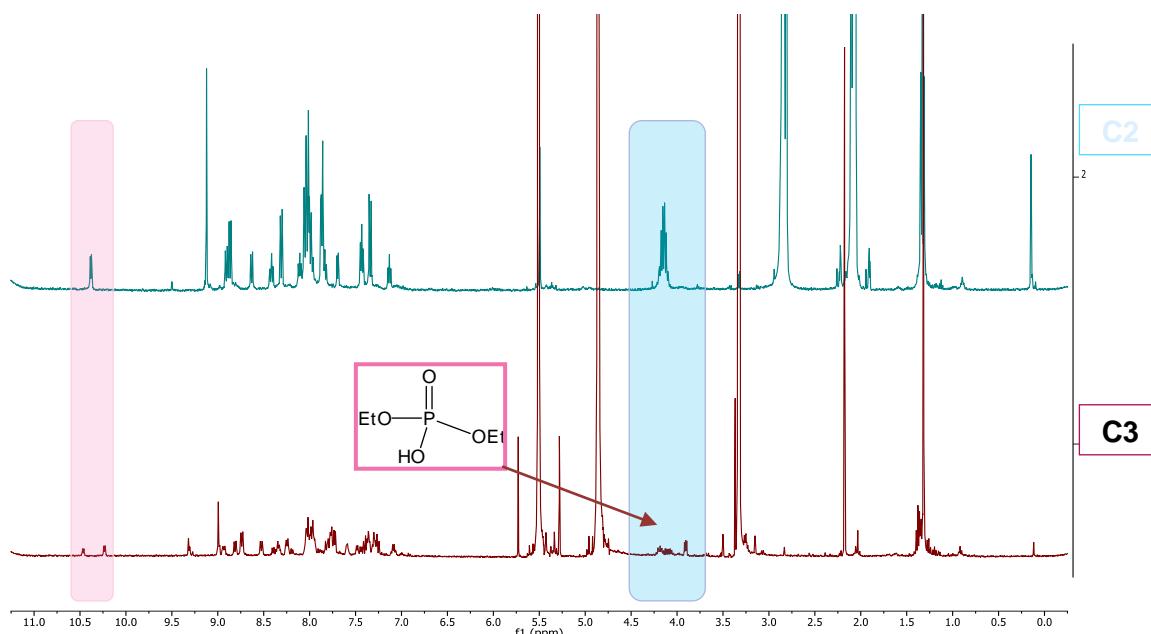
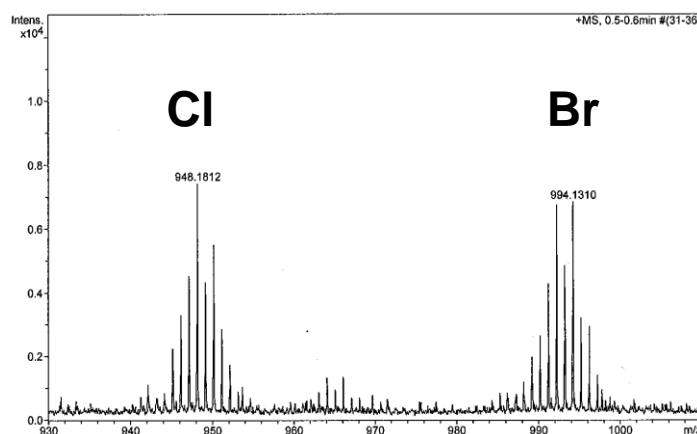


Figura 41: comparación de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN: arriba el correspondiente al complejo C2 y abajo el complejo C3. En sombreado azul se muestra la posición de los etilos, y en rosado la substitución Cl → Br

Esto se puede observar por RMN de protón y de fósforo. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 41**), la señal multiplete de los etilos debería desaparecer, y en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  el desplazamiento químico debería variar y dar una única señal. Sin embargo, la señal de los etilos a 4,2 ppm no desaparece por completo (**Figura 41**, sombreado en azul) y por resonancia de fósforo observamos dos señales de prácticamente la misma intensidad. Esto nos lleva a pensar que sólo obtenemos la especie en que un solo grupo P-OEt se ha desprotegido. Las causas de ello pueden ser diversas, pero podemos pensar que sólo se pueda formar un grupo siliéter debido a problemas estéricos.

Además, este método de desprotección conlleva una problemática asociada; da lugar a un intercambio parcial del ligando cloro por bromo, por lo que al final obtenemos una mezcla de dos compuestos de Ru(II) similares. Esto se ha observado por  $^1\text{H}$ -RMN (**Figura 41**, sombreado en rosa) donde observamos dos dobletes correspondientes al protón  $\alpha$  al N de la bpy, y por ESI-MS (**Figura 42**).



**Figura 42:** Espectro de distribución isotópica de los dos picos moleculares (cloro y bromo) que se obtienen en la síntesis de C3 por la vía 1.

Así pues, descartamos esta opción sintética y buscamos otra que sea más efectiva con nuestro sistema.

#### VÍA 2: HÍDROLISIS ÁCIDA: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$

Esta vía se basa en la hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos, análoga a la que tiene lugar en el carbono (**Figura 43**).

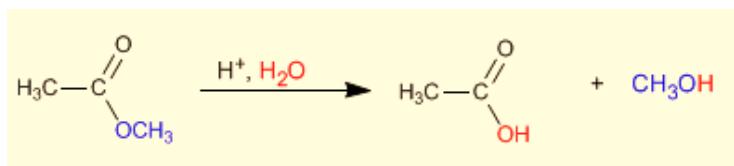


Figura 43: hidrólisis ácida de esteres

Así pues, la reacción para el fosfonato es la misma que se usa en los ésteres.<sup>40</sup> Se introduce el complejo **C2** en una solución de ácido clorhídrico 4M, y se lleva a refluo durante 4 días (**Figura 44**). Esta vía tiene las ventajas de ser más corta, tiene menos pasos de síntesis y su preparación y manejo son mucho más sencillos, ya que no son necesarios unos cuidados excesivos (se realiza en medio acuoso).

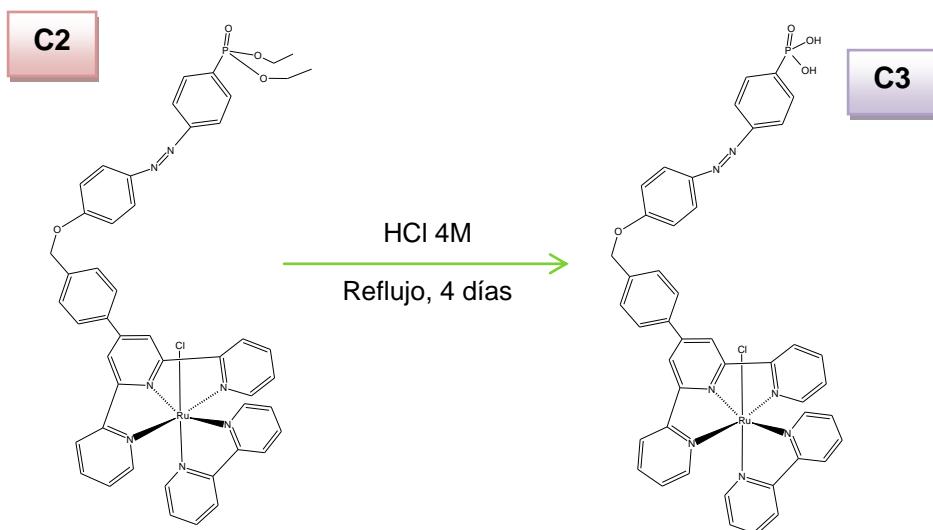


Figura 44: esquema sintético de la segunda vía utilizada para la hidrólisis del grupo fosfonato en **C2** y obtención de **C3**

El complejo desprotegido **C3** es prácticamente insoluble en muchos de los disolventes utilizados comúnmente en síntesis. Sólo es soluble en etanol y algo menos soluble en metanol. Al disolverlo en EtOH se observó que una parte permanecía insoluble en la solución y se filtró. El filtrado se estudió mediante RMN de <sup>1</sup>H y se observó que el producto era más puro y limpio, por lo que se introdujo este paso de purificación en la síntesis, justo después de evaporar el solvente. Al final, se obtiene un sólido de color violeta con un rendimiento moderado.

<sup>40</sup> Z. Chen; J. J. Concepcion; J. W. Jurss; T. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15580–15581.

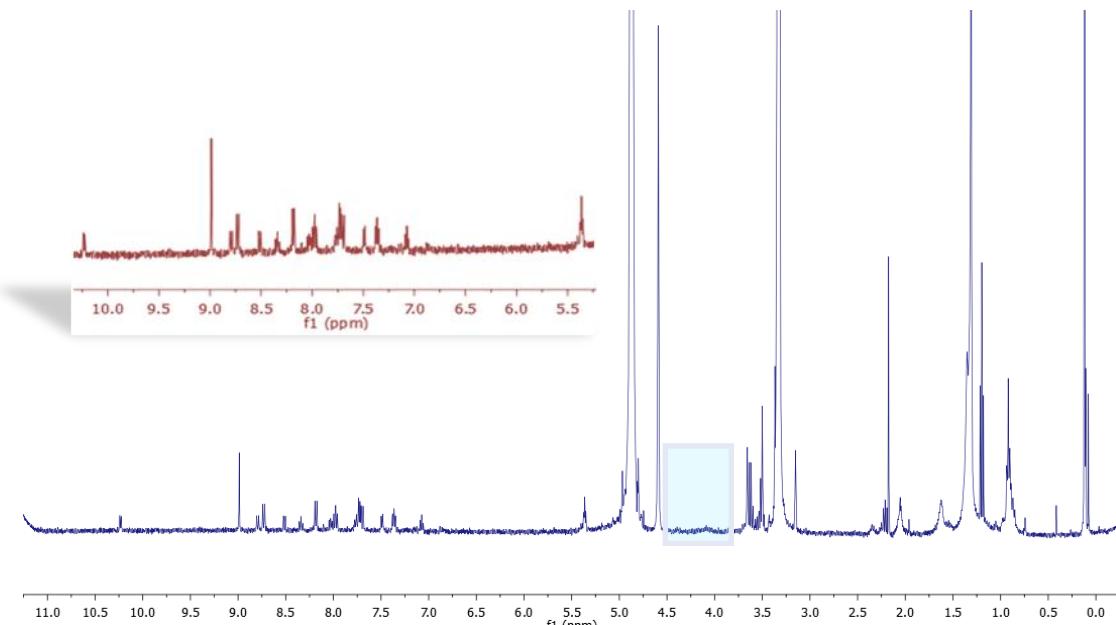


Figura 45:  $^1\text{H}$ -RMN de C3 obtenido por la vía 2

Por esta vía obtenemos el complejo deseado, completamente desprotegido y sin el problema del intercambio cloro  $\rightarrow$  bromo, tal y como se observa en el espectro de protón (**Figura 45**) y en la **Figura 46**, donde se muestra una sola distribución isotópica para el pico principal del ESI-MS, correspondiente a un cloro.

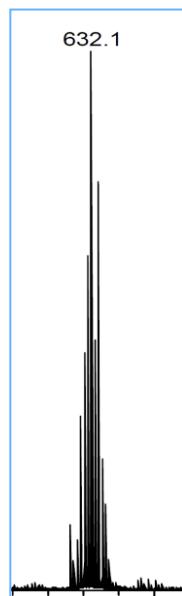


Figura 46: Pico principal del MS-ESI para C3 obtenido por la vía 2 que muestra una sola distribución isotópica correspondiente a un complejo Ru-Cl

#### 4.3.3 Generación del catalizador heterogéneo C3-SIL

Este apartado tiene como objetivo presentar las pruebas que se han realizado para conseguir el anclaje del complejo **C3** en sílica para dar el complejo híbrido **C3-SIL**,

como experimento previo al anclaje definitivo en las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílica.

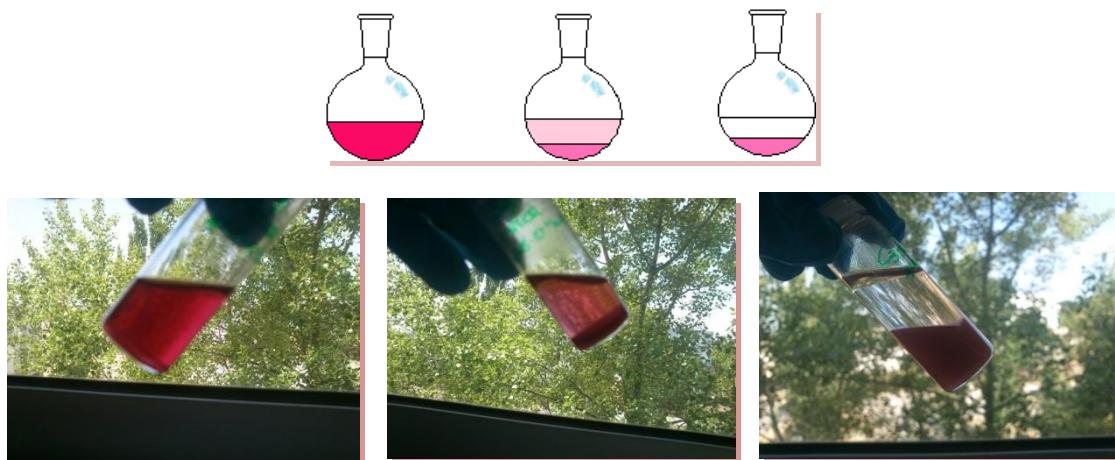


Figura 47: proceso de anclaje del complejo C3 en sílica.

El procedimiento consiste en la preparación de una solución stock del compuesto **C3** en EtOH para asegurar que en cada prueba se utilizan 2 mg de complejo. Entonces, a la solución se le añade una pequeña cantidad (100mg) de sílica previamente secada en una mufla, se agita durante 5 minutos y se centrifuga. Se repite el proceso hasta que la solución es incolora y clara, hecho que indica que todo el complejo está anclado y es estable (**Figura 47**).

Se ha ensayado esta experiencia tres veces y no se ha conseguido bajar del ratio 2mg complejo/ 2g de sílica. La explicación podría ser muy parecida a la que acontece en la **vía 1** de la formación de **C3**: el compuesto es muy voluminoso y puede que se necesite mucho espacio entre molécula y molécula debido a efectos estéricos.

#### 4.4 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

##### 4.4.1 CV de C1: $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{tp-AZO}_\text{P})]$

Las propiedades electroquímicas de este complejo se han estudiado mediante CV en disolución de DCM usando TABH como electrolito soporte que permite mantener una fuerza iónica constante de 0.1 M.

El CV (**Figura 48**) muestra una onda reversible correspondiente al par redox Ru(III/II) de un complejo de rutenio coordinado a tres cloruros. Éstos, al ser ligandos aniónicos y por lo tanto, buenos dadores de densidad electrónica al centro metálico, provocan la oxidación rápida de éste, a potenciales relativamente bajos (**Tabla 2**).

Ru (II) / Ru(III)	Epa (V)	Epc (V)	E <sub>1/2</sub> (V)
C1	0,053	0,003	0,040

Tabla 2: Datos electroquímicos del complejo C1: [Ru(III)Cl<sub>3</sub>(tp-AZO<sub>P</sub>)] en DCM/TBAH

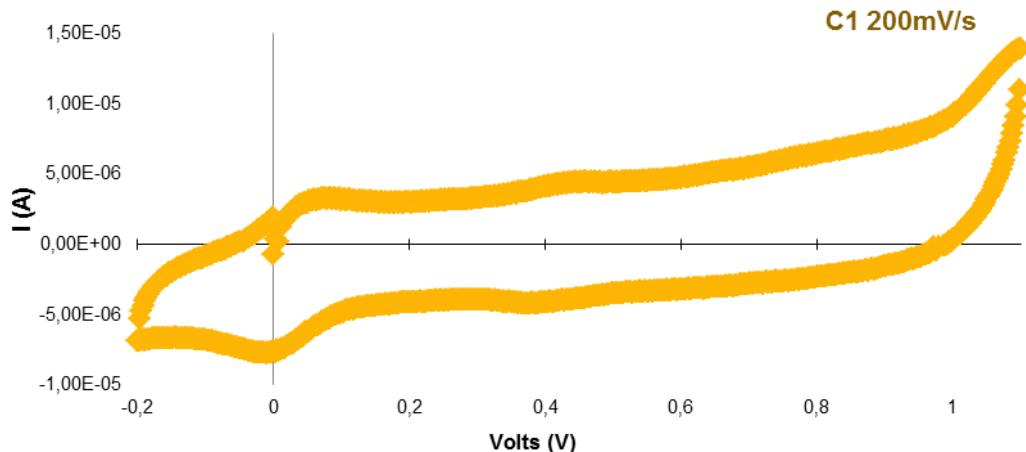


Figura 48: Ciclovoltamperograma del complejo C1 en DCM/TABH

#### 4.4.2 CV de C2:[Ru<sup>II</sup>Cl(tp-AZO<sub>P</sub>)(bpy)](PF<sub>6</sub>) y C3: [Ru<sup>II</sup>Cl(tp-AZO<sub>D</sub>)(bpy)](PF<sub>6</sub>)

Las propiedades electroquímicas de **C2** se han estudiado mediante CV en disolución de DCM usando TABH como electrolito soporte que permite mantener una fuerza iónica constante de 0.1 M, y las de **C3** en las mismas condiciones pero utilizando MeOH en vez de DCM por problemas de solubilidad.

El CV de **C2** (**Figura 49**) muestra una onda reversible Ru(III/II) aproximadamente a 0.8 V (**Tabla 3**). Este potencial se asemeja mucho al esperado para un centro metálico de Ru coordinado a 5 nitrógenos y un Cl, lo que nos corrobora la existencia del complejo deseado. El CV del complejo **C3** (**Figura 50**) muestra una onda bastante similar (a la del complejo anterior, ya que la esfera de coordinación es la misma y sólo se ha modificado el solvente y un parte remota del ligando tp-AZO).

Ru (III) / Ru(II)	Epa (V)	Epc (V)	E <sub>1/2</sub> (V)
C2	0,903	0,829	0,873
C3	0,802	0,735	0,769

Tabla 3: Datos electroquímicos de los complejos C2 en DCM/TBAH i C3 en MeOH/TBAH

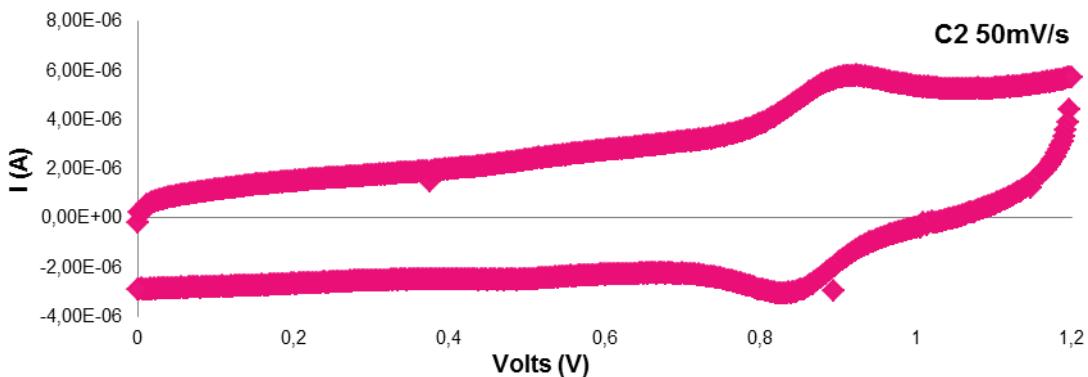


Figura 49: Ciclovoltamperograma de C2 a 50mV/s en DCM/TBAH

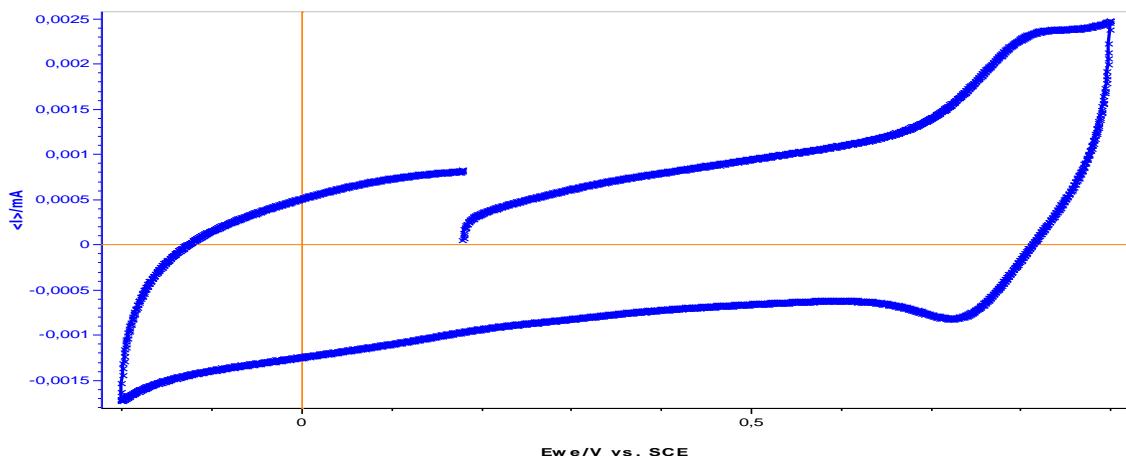


Figura 50: Ciclovoltamperograma de C3 a 100mV/s en MeOH/TBAH

#### 4.5 ESPECTROSCOPÍA UV-vis

Se han realizado los espectros UV-vis del ligando libre ttp-AZO (**5**) en diclorometano y del complejo **C2** en acetona. Con ambos compuestos se han realizado ensayos de foto-isomerización E/Z del azoderivado. Así mismo, se han registrado también los espectros UV de los precursores ttp-Br (**4**) y AZO-OH (**3**) con el fin de identificar las transiciones electrónicas correspondientes a cada parte del ligando (**5**).

##### 4.5.1 Espectro del ligando libre ttp-AZO (**5**)

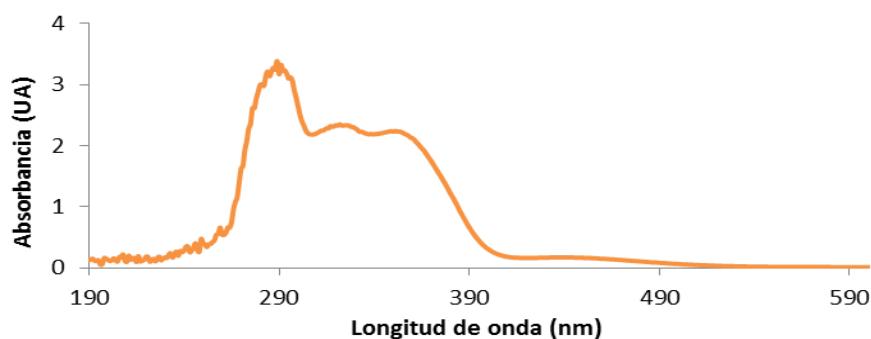


Figura 51: Espectro UV-vis para el ligando libre ttp-AZO (**5**) en su forma natural *trans* (Z)

El espectro UV-vis del ligando ttp-AZO (**5**) (Figura 51) presenta cuatro bandas: la primera con un máximo a 280-290 nm correspondiente a las transferencias electrónicas de la terpiridina (ver Figura 52b), la segunda y tercera, entre 290-380 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo azobenceno cuando éste se encuentra en disposición *trans* (Z) (ver Figura 52a) y la cuarta, muy débil a aprox. 450 nm, que se corresponde con transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow n$ .

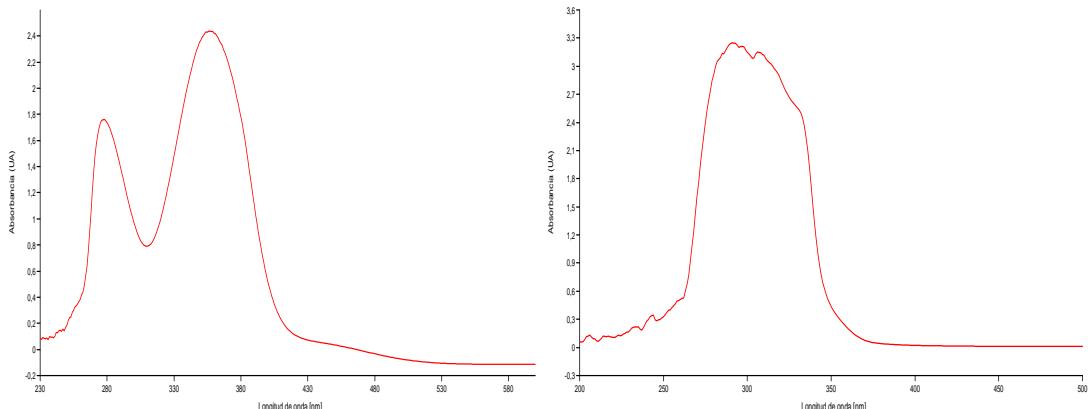


Figura 52: a) UV-vis del azobenceno OH-AZO (3); b) UV-vis de la terpiridina bromada ttp-Bt (4)

#### 4.5.1.1 ISOMERIZACIÓN E/Z FOTOINDUCIDA DEL LIGANDO TTP-AZO (5)

El isómero *cis* (E) se obtiene a partir del inicial y más estable *trans* (Z) al irradiar la muestra a longitudes de onda en el rango UV (365 nm en este caso).

Tiempo exposición	Abs <320nm>	Abs <360nm>	Abs <450nm>
trans-> cis 15'	2.95570	2.20720	0.27934
trans-> cis 30'	3.03150	1.92450	0.29681
trans-> cis 45'	2.98850	1.37090	0.39014

Tabla 4: Datos espectroscópicos del ligando ttp-AZO (5): Absorbancia máxima de los diferentes picos del espectro. vs tiempo de exposición a la luz UV

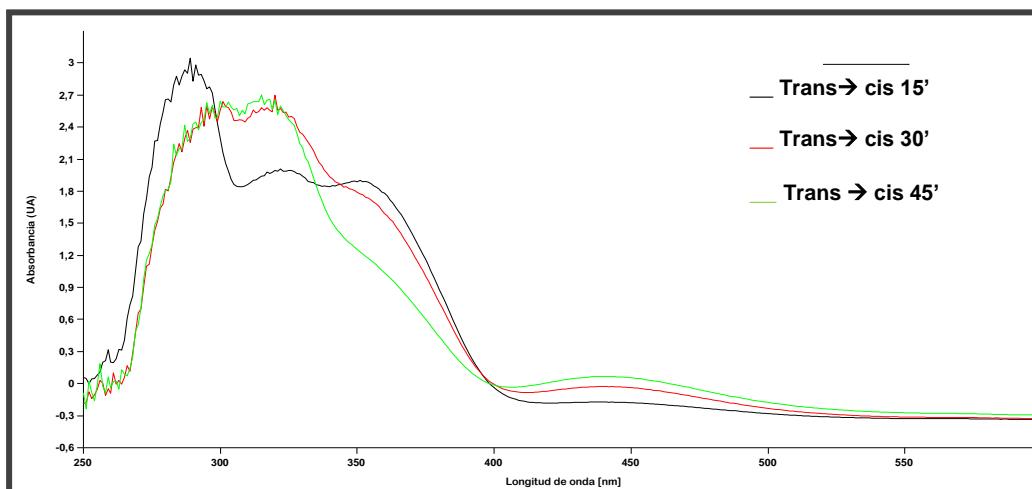


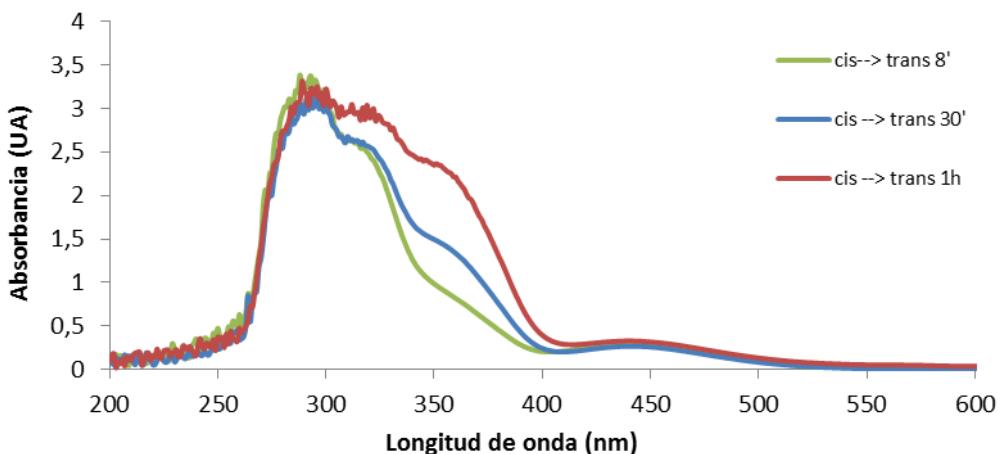
Figura 53: Espectro UV-vis de la evolución de la isomerización Trans → Cis de (5). Irradiación a 365 nm.

En la **Figura 53**, junto con los datos de la **Tabla 4**, se puede observar la disminución de la absorbancia de la banda a 360 nm y el aumento del que se encuentra a 450 nm, que indican la formación del isómero *cis* (ver punto 1.1.1 de la introducción de este trabajo). La conversión es total después de 45 minutos de exposición a la luz ultravioleta de 365 nm.

Para promover la isomerización inversa, y así recuperar el isómero *trans* (Z) a partir del previamente foto-generado *cis* (E), se irradia la muestra a longitudes de onda cortas (254 nm). Tanto en la **Figura 54** como en la **Tabla 5**, se muestra la evolución de la isomerización *cis* → *trans* del ligando, y cómo aumenta la absorbancia del pico a 360 nm a medida que el tiempo de exposición a 254 nm también aumenta. La conversión es total después de una hora de radiación.

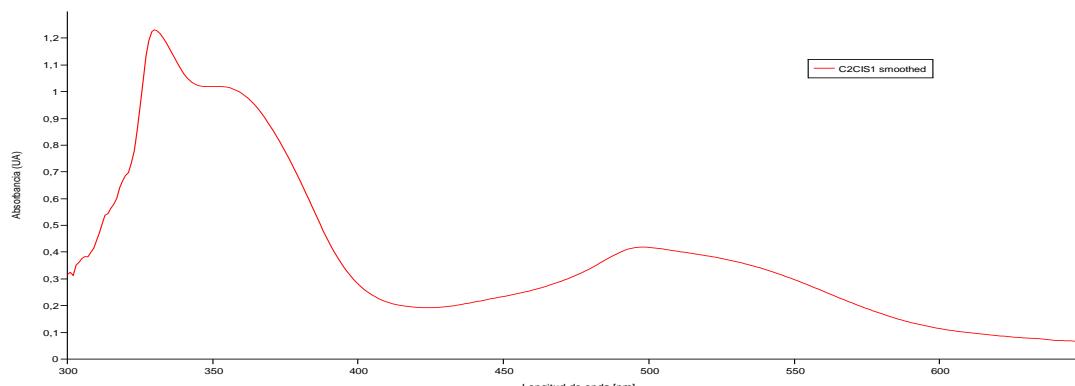
Tiempo exposición	Abs<320nm>	Abs<360nm>	Abs<450nm>
<b><i>cis</i> → <i>trans</i> 8'</b>	2.47130	0.81713	0.29472
<b><i>cis</i> → <i>trans</i> 30'</b>	2.56050	1.33480	0.25864
<b><i>cis</i> → <i>trans</i> 1h</b>	2.89690	2.21300	0.31749

**Tabla 5: Datos espectroscópicos del ligando ttp-AZO (5): Absorbancia máxima de los diferentes picos del espectro. vs tiempo de exposición**



**Figura 54: Espectro UV-vis de la evolución de la isomerización *cis* → *trans* de (5). Irradiación a 254 nm**

#### 4.5.2 Espectro del compuesto mononuclear de Ru(II) C2

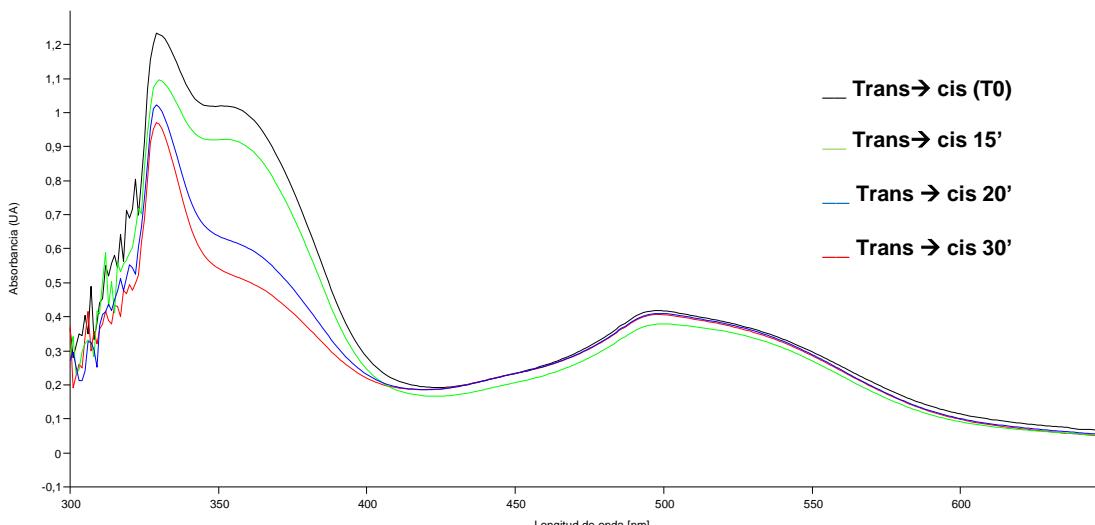


**Figura 55: Espectro UV-vis para el complejo de Ru(II) C2 en la forma más estable: trans (Z)**

El espectro mostrado en la **Figura 55** presenta tres bandas: la primera con un máximo a 320 nm, corresponde a las transferencias electrónicas de la terpiridina y bipiridina, y se observa un desplazamiento respecto a la mostrada por el ligando libre hacia longitudes de onda más largas, lo que es un indicador de que el ligando se encuentra coordinado al rutenio. Una segunda confirmación de este hecho se encuentra si se observa la tercera onda: con un máximo próximo a 500 nm en la región del visible, se observa la transición electrónica correspondiente a la interacción de los orbitales d del metal con los orbitales vacíos del ligando. Son las llamadas transferencia de carga metal-ligando (MLCT), y nos vuelven a confirmar la existencia del complejo de rutenio.

Por último, si se estudia la segunda onda del espectro, a unos 360 nm, se puede observar en qué isómero se encuentra el complejo. En este caso, la banda intensa indica la presencia del isómero *trans* (Z), que es también el más estable, y corresponde a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo azobenceno.

#### **4.5.2.1 ISOMERIZACIÓN E/Z FOTOINDUCIDA**



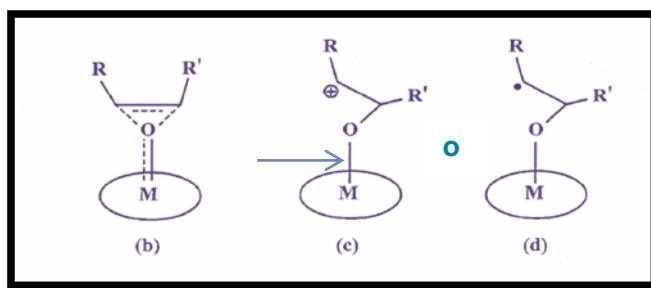
**Figura 56: Espectro UV-vis de la evolución de la isomerización trans → cis del complejo C2. Irradiación a 360 nm**

En la **Figura 56** se puede observar la evolución de la foto-isomerización del azobenceno que contiene el ligando, desde el isómero *trans* al *cis*, en la disminución de la segunda banda a 360 nm y el ligero aumento de intensidad de la banda MLCT en la zona visible. Esto último, se debe a la aparición de la banda del isómero *cis* entre 400-450 nm, que queda solapada con la banda de MLCT, que es mucho más intensa. La isomerización es total después de media hora.

## 4.6 ESTUDIOS CATALÍTICOS: PRUEBAS DE EPOXIDACIÓN EN MEDIO HOMOGENEO Y HETEROGENEO

Los catalizadores de epoxidación de olefinas se suelen clasificar en función del oxidante empleado en el proceso. De acuerdo con este criterio, puede efectuarse una clasificación en dos grupos:

- (a) catalizadores de transferencia de grupos oxo que utilizan fuentes de átomos de oxígeno como yodosilarenos ( $\text{PhIO}$  y derivados), hipoclorito o persulfatos. Éste es nuestro caso (**Figura 57**).
- (b) catalizadores de transferencia de peróxidos, que utilizan peróxido de hidrógeno o alquil-hidroperóxidos como oxidantes.



**Figura 57: La interacción oxo-olefina**

Se ha realizado el estudio de epoxidación de *cis*- $\beta$ -metilestireno en catálisis homogénea utilizando el complejo **C2** y en heterogénea, con el complejo anclado en sílica **C3-SIL**.

Utilizando el método explicado en la parte experimental (pág. 19), se han obtenido los siguientes resultados preliminares (**Tabla 6** y **Figura 58**) de actividad catalítica para ambos sistemas:

CATALIZADOR	RENDIMIENTO	% EPÓXIDO FINAL CIS	% EPÓXIDO FINAL TRANS	% BENZALDEHIDO FINAL	TIEMPO FINALIZACIÓN	NÚMERO MÁXIMO DE CICLOS CATALÍTICOS
C2: $[\text{RuCl}(\text{ttp-AZO}_\text{P})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$	55%	48 %	2 %	5 %	24 horas	477
C3-SIL: $[\text{RuCl}(\text{ttp-AZO}_\text{D})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ - $\text{SiO}_2$	54%	47%	3%	4%	54 horas	466

**Tabla 6: Resultados de la actividad catalítica de C2 y C3-SIL.**

\* Hacia el epóxido final *cis*.

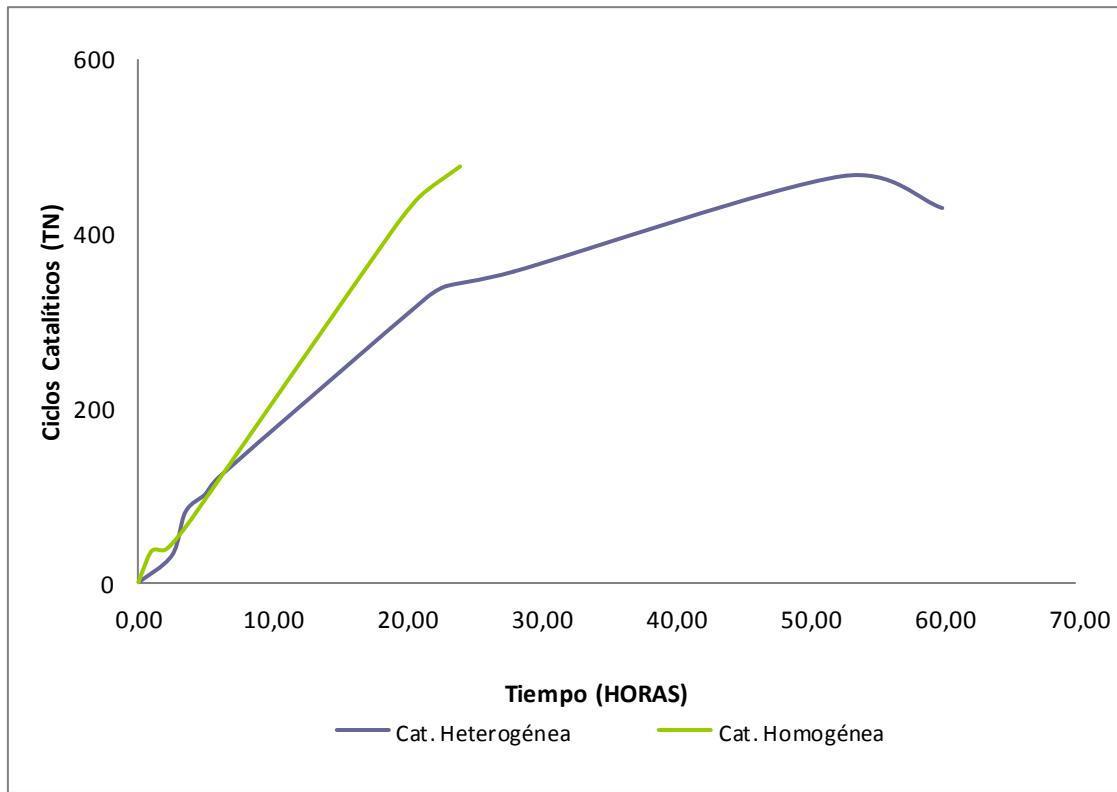


Figura 58: Evolución de formación de epóxido expresada en ciclos catalíticos vs. tiempo (h)

A partir de los datos de la **Tabla 5** se puede afirmar que el catalizador funciona casi de la misma manera en fase homogénea, como en heterogénea. Las diferencias se pueden apreciar en que el rendimiento y el numero máximo de ciclos catalíticos (moles de substrato convertido/mol de catalizador) son ligeramente mejores en catálisis homogénea, así como la selectividad del epóxido *cis/trans*. Es relevante también la alta selectividad del catalizador respecto a la formación del epoxido *cis*, manteniendo así totalmente la configuración inicial de la olefina utilizada.

Otra diferencia a destacar entre los sistemas **C2** y **C3-SIL** sería que en fase heterogénea el catalizador tarda más del doble de tiempo en conseguir alcanzar unos resultados similares a los que se obtiene en fase homogénea. Este resultado, habitual después del anclaje de catalizadores moleculares en soportes sólidos, se debe mayoritariamente a la menor frecuencia de encuentro entre sustrato y catalizador que tiene lugar cuando este último se encuentra en fase sólida.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de un ligando del tipo terpiridina que contiene en su estructura un grupo azobencénico y un grupo fosfonato, así como de los complejos mononucleares de rutenio que de él derivan en combinación con el ligando bipiridina (bpy). Se ha conseguido la síntesis de un catalizador heterogéneo a partir del anclaje en sílica del grupo fosfonato del ligando, previamente hidrolizado. Con ello, se han realizado las pruebas pertinentes en catálisis heterogénea y homogénea para la epoxidación de *cis*- $\beta$ -metilestireno y, finalmente, se han realizado estudios de foto-isomerización para analizar el comportamiento dinámico del grupo azo en el ligando libre y en el complejo de rutenio. Así pues, de manera detallada se han conseguido los siguientes objetivos:

- Sintetizar y caracterizar el ligando tridentado de tipo terpiridina ttp-AZO (**5**), que contiene en su estructura un grupo azo y grupo fosfonato, y la mejora de la purificación de uno de sus precursores: el azobenceno OH-AZO (**3**) mediante un nuevo método basado en extracciones a diferentes pH.
- Sintetizar, aislar y caracterizar exhaustivamente los complejos de rutenio **C1**:  $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{ttp-AZO}_{\text{P}})]$  y **C2** :  $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{ttp-AZO}_{\text{P}})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ , respectivamente.
- Sintetizar el complejo **C3**:  $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{ttp-AZO}_{\text{D}})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ , que sólo se ha podido caracterizar mediante CV y RMN de  $^1\text{H}$  debido a su baja solubilidad en la mayoría de los solventes deuterados.
- Anclar el complejo **C3** en sílica, obteniendo la especie **C3-SIL**:  $[\text{RuCl}(\text{ttp-AZO}_{\text{D}})(\text{bpy})](\text{PF}_6)\text{-SiO}_2$ . No obstante, faltaría aumentar la concentración de complejo anclado en la superficie para poder realizar su caracterización y cuantificación en estado sólido. El objetivo de anclar el complejo en nanopartículas de magnetita recubiertas de sílica no se ha podido realizar por falta de tiempo, pero se espera llevarlo a cabo en un futuro próximo.
- Realizar ensayos de foto-isomerización (E/Z) del grupo azobenceno en el ligando libre (**5**) y en el complejo **C2**. En ambos casos, la foto-isomerización ha sido efectiva y reversible.
- Realizar pruebas preliminares de los complejos **C2** y **C3-SIL** en la catálisis homogénea y heterogénea de epoxidación del *cis*- $\beta$ -metilestireno, obteniendo un rendimiento de alrededor del 50% en ambos casos y ciclos catalíticos alrededor de 500.