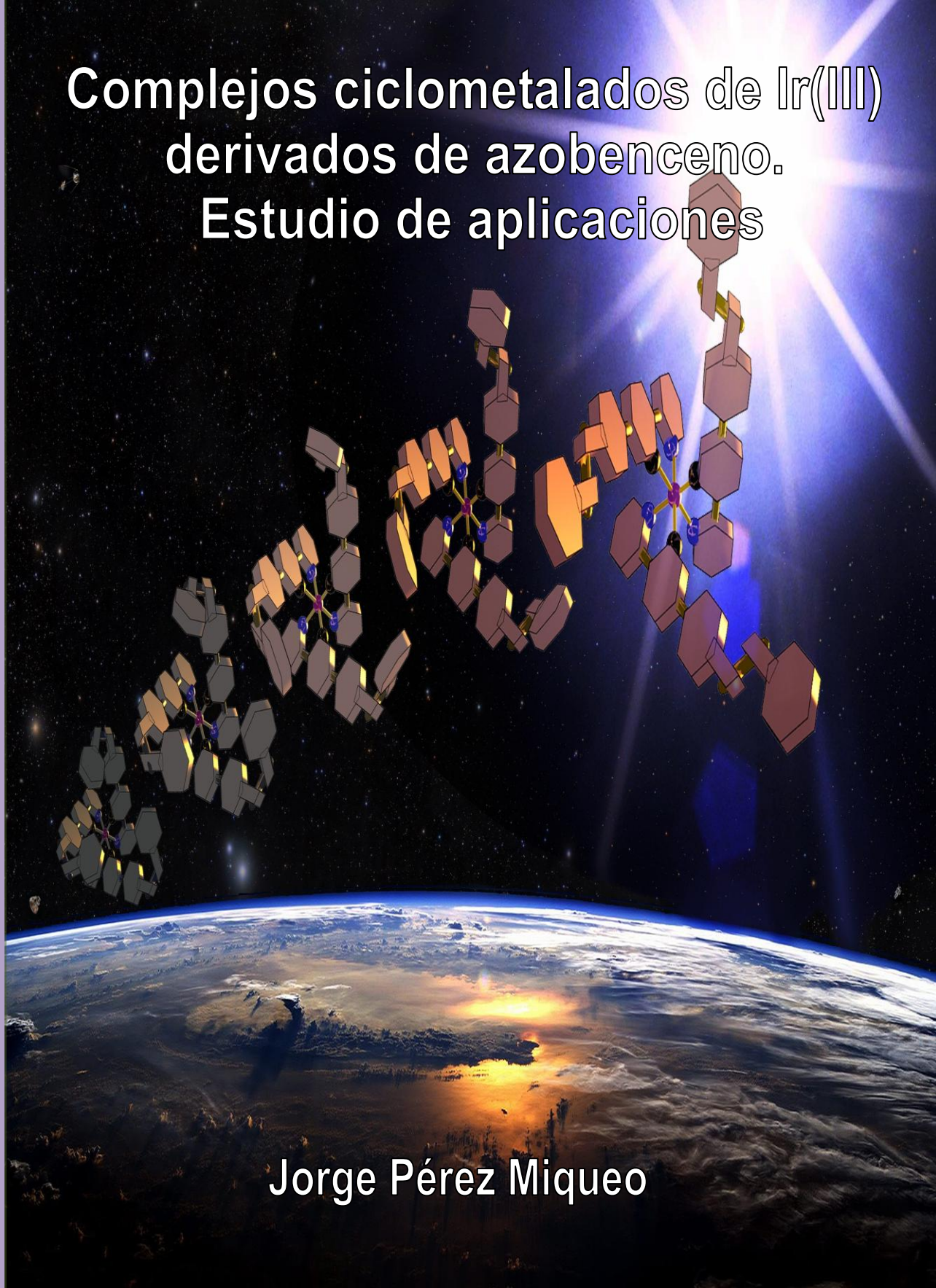


Tesis Doctoral

Complejos ciclometalados de Ir(III)
derivados de azobenceno.
Estudio de aplicaciones



Jorge Pérez Miqueo

eman ta zabal zazu



UPV EHU

Universidad del País Vasco
Facultad de Químicas
Departamento de Química Aplicada

Donostia/San Sebastián, 2017



Complejos ciclometalados de Ir(III) derivados de azobenceno. Estudio de aplicaciones

Tesis doctoral

Jorge Pérez Miqueo

2017



"Existe un lugar distinto a cualquier otro. Un país lleno de maravillas, de misterios, de peligros. Dicen que para sobrevivir en él tienes que estar tan loco como un sombrerero. Por suerte, yo lo estoy..."

Tim Burton. Alicia en el país de las maravillas.

FINANCIACIÓN

Ministerio de Economía y Competitividad y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). Projects: CTQ2011-23333 and CTQ2015-65268-C2.

UPV-EHU. Project: GIU13/06.

Basque Government. Saiotek Program. Projects: S-PE13UN020, S-PE12UN044 and S-PE11UN029.

Beca predoctoral del gobierno vasco. BFI-2012-147

C.T. Pirineos de redes, movilidad y proyectos de investigación/Gobierno Vasco: CTP2013_R03



GLOSARIO DE TERMINOS Y ABREVIATURAS

acac	Acetilacetato
APT	Attached Proton Test
aq.	acuosa
AZO	Azobenceno
BArF₂₄	tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borano
bipy	2,2'-Bipiridina
Bipy-NO₂	4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina
bpm	bis(pirazol-1-il)metano
BPO	Peróxido de benzoilo
Brppy	2-(4-Bromofenil)piridina
CG	Cromatografía de gases
COSY	Espectroscopía de correlaciones
Cp*	Pentametil ciclopentadienilo
DME	1,2-dimetoxietano
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EA	Análisis elemental
EL	Electroluminiscencia
ESI-MS	Espectroscopia de masas. Ionización por electrospray
Et	Etilo
ETL	Capa transportadora de electrones
fac	Facial
Fc	Ferroceno
Fppy	2-(2,4-Difluorofenil)piridina
HBL	Capa bloqueante de huecos

HSQC	Correlación heteronuclear a un enlace de distancia
HR-MS	Espectroscopia de masas de alta resolución
HTL	Capa transportadora de huecos
I^tBu	1,3,-bis(tert-butil)-2H-imidazol-2-ilideno
LC	Transición centrada en el ligando
LCD	Pantalla de cristal liquido
LLCT	Transición de transferencia de carga ligando-ligando
ln	Logaritmo neperiano
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por matriz
MC	Transición centrada en el metal
Me	Metilo
mer	Meridional
MLCT	Transición de transferencia de carga metal-ligando
NBS	N-Bromosuccinimida
n-BuLi	n-Butil litio
NHC	Carbeno N-heterociclico
NP	Nanopartículas
RMN	Resonancia magnética nuclear
OAc	Acetato
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
ORTEP	Diagrama de elipsoides de la Oak Ridge
OtBu	<i>Tert</i> -butóxido
PHMS	polimetilhidroxisiloxano
Rf	Factor de retención
<i>p</i>-Cym	<i>para</i> -cimeno
Ph	Fenilo

ppy	Fenilpiridina
ppyBr	5-Bromo-2-fenil-piridina
ppyOH	6-fenil-2-piridona
ppyOCH₃	2-metoxi-6-fenil-piridina
PSS	Estado fotoestacionario
quat	Cuaternario
SOC	Acoplamiento Espin-Orbita
TBA	Catión tetrabutilamonio
THF	Tetrahidrofurano
TCE	1,1',2,2'-tetracloroetano
TPP	Porfirina
DFT	Teoría del funcional de la densidad
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
vs	Versus

ÍNDICE

CAPITULO 1. COMPUESTOS FOTOCRÓMICOS	1
1.1. COMPUESTOS FOTOCRÓMICOS	3
1.2. AZOBENCENO	5
1.2.1. Isomerización reversible del azobenceno	6
1.2.2. Mecanismo de fotoisomerización del azobenceno	8
1.2.3. Posibles aplicaciones de compuestos fotocromicos que incorporan derivados de azobenceno	10
1.2.4. Compuestos organometálicos fotocromicos que incorporan azobencenos	13
1.2.4.1 Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-nitrógeno	14
1.2.4.2. Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-fósforo	26
1.2.4.3. Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-carbono	29
1.3. OBJETIVO GENERAL	31
1.4. REFERENCIAS	33
CAPÍTULO 2. LIGANDOS. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	37
2.1. LIGANDOS DERIVADOS DE 2-FENILPIRIDINA QUE INCORPORAN EL GRUPO AZOBENCENO	43
2.1.1. Ligandos 1, 2 y 3	43
2.1.2. Ligandos 4 y 5	48
2.1.3. Ligando 6	49
2.1.4. Ligando 7	52
2.2. LIGANDO DERIVADO DE ACETILACETONA CON UN GRUPO AZOBENCENO	54
2.3. ESTUDIOS DE FOTOISOMERIZACIÓN	55
2.4. REFERENCIAS	66
CAPÍTULO 3. COMPLEJOS DE Ir(III) DERIVADOS DE FENILPIRIDINA LUMINISCENTES	71
3.1. INTRODUCCIÓN	73
3.1.1. Dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)	76

3.1.2. Complejos fotosensibles	80
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
3.2.1. Síntesis de complejos ciclometalados de Ir(III)	82
3.2.1.1. Síntesis de dímeros de Ir(III)	82
3.2.1.2. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) meridionales	83
3.2.1.3. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) faciales	88
3.2.1.4. Síntesis de complejos bis-ciclometalados de Ir(III)	93
3.2.2. Síntesis de complejos ciclometalados de Ir(III) con grupos azobenceno	95
3.2.2.1. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) con los ligandos 1, 2 y 3	96
3.2.2.2. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) con los ligandos 6 y 7	102
3.2.2.3. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) que incorporan más de un grupo azobenceno (ligando 4 y 5)	106
3.2.2.4. Síntesis del complejo bis-ciclometalado de Ir(III) con el ligando 8	114
3.2.3. Voltamperometría cíclica	117
3.2.3.1. Complejos ciclometalados de Ir(III)	117
3.2.3.2. Complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporan grupos azobenceno	122
3.2.4. Caracterización UV-vis	129
3.2.4.1. Complejos ciclometalados de Ir(III)	130
3.2.4.2. Complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos azobenceno	132
3.2.5. Estudios de fotoisomerización	136
3.2.6. Rendimiento cuántico	145
3.2.7. Propiedades luminiscentes	152
3.3. ANEXO. SENSORES LUMINISCENTES	156
3.4. REFERENCIAS	163

CAPÍTULO 4. Complejos de Ir(III) y Ru(II) de tipo semi-sandwich para aplicaciones catalíticas. Síntesis y caracterización	171
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	173
4.1.1. Síntesis de ligandos de tipo fenilpiridina	173
4.1.2. Síntesis de complejos de Ir(III) de tipo semi-sandwich	177
4.1.2.1. Síntesis de complejos neutros de Ir(III) con formula general: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C-N})\text{Cl}]$	177
4.1.2.2. Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) con formula general: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C-N})(\text{H}_2\text{O})]^+$	186
4.1.2.3. Síntesis de complejos neutros de Ir(III) con formula general: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C-N})\text{OAc}]$	190
4.1.3. Síntesis de complejos de Ir(III) de tipo semi-sandwich que incorporan un grupo azobenceno	195
4.1.4. Síntesis de complejos de Ru(II) de tipo semi-sandwich que incorporan un grupo azobenceno	197
4.1.4.1. Síntesis de complejos de Ru(II) con formula general: $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{C-N})\text{Cl}]$	197
4.1.4.2. Síntesis de complejos de Ru(II) con fórmula general: $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{C-N})\text{OAc}]$	201
4.1.5. Estudios de fotoisomerización	205
4.2 REFERENCIAS	209
CAPÍTULO 5. HIDROSILILACIÓN DE IMINAS	211
5.1. Hidrosililación	214
5.1.1. Antecedentes	215
5.1.2 Hidrosililación de iminas	217
5.1.2.1. Catalizadores nucleófilos/electrófilos	219
5.1.2.2. Catalizadores basados en metales de transición	224
5.2. Resultados experimentales	235
5.2.1. Complejos semi-sandwich de Ru(II) e Ir(III) con ligandos fenilpiridina	235
	236

5.2.1.1. Ensayo preliminar. Condiciones experimentales Tabla 5.5, entrada A.	
5.2.1.2. Influencia del tiempo de Incubación	237
5.2.1.3. Ensayo Preliminar. Condiciones experimentales Tabla 5.5., entrada B.	238
5.2.1.4. Influencia de la utilización de Celita como tratamiento ácido	242
5.2.1.5. Utilización de diversos aditivos como co-catalizadores y su influencia en atmosfera abierta (sin protección de nitrógeno).	244
5.2.1.6. Influencia de la utilización de diferentes cantidades sílica como co-catalizador en atmosfera abierta (sin protección de nitrógeno).	246
5.2.1.7. Estudio in situ en presencia de sílica como co-catalizador. Reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas.	248
5.2.1.8. Estudio in situ en ausencia de sílica como co-catalizador. Reacción de hidrosililación de iminas.	249
5.2.1.9. Propuesta de mecanismo de reacción	253
5.2.1.10. Ensayo in situ de la reacción de hidrosililación de iminas con el resto complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) y Ru(II)	256
5.2.2. Complejos semi-sandwich de Ru(II) e Ir(III) con ligandos fenilpiridina fotosensibles	260
5.3 REFERENCIAS	262

Capítulo 1.

Compuestos fotocromicos

1.1. COMPUESTOS FOTOCRÓMICOS

Se define como compuestos fotocromicos a aquellas especies que experimentan una transformación reversible inducida por radiación electromagnética (ultravioleta, visible, etc.) ocasionando cambios en sus propiedades físicas y químicas. Aunque en ocasiones en este proceso está implicada más de una especie, la mayoría de compuestos fotocromicos están basados en reacciones unimoleculares.

Por ejemplo, en la Figura 1.1 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de absorción de una especie fotocromica. En este ejemplo, el compuesto A, termodinámicamente más estable, sufre un cambio producido por una fuente de radiación a una determinada longitud de onda para formar la especie B. La reacción es reversible, pudiendo revertir térmica o fotoquímicamente. Como puede observarse, las especies A y B presentan diferentes espectros de absorción, pero también pueden poseer diferentes índices de refracción, constante dieléctrica, estructura geométrica, potencial de oxidación/reducción, etc.

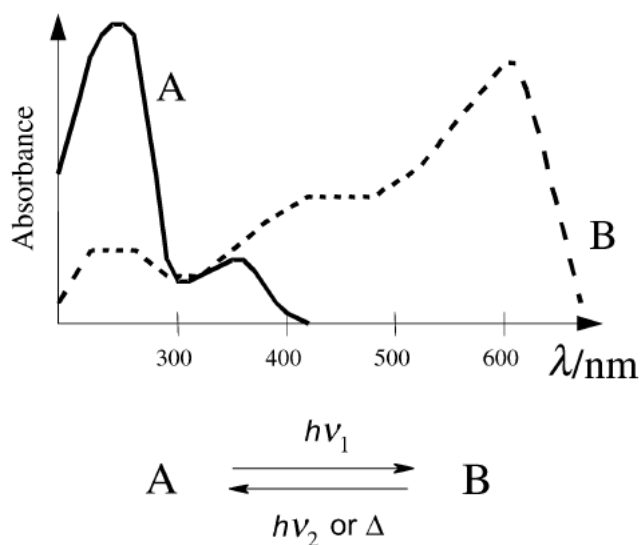
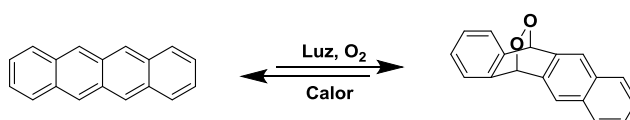


Figura 1.1. Espectro de absorción de un compuesto fotocromico antes (A) y después (B) de ser sometido a una fuente de radiación (imagen de referencia 2).

En las últimas décadas, el estudio de este tipo de compuestos se ha convertido en un área de intensa investigación destinada al desarrollo de nuevos materiales "inteligentes", cuyas propiedades, y eventualmente funcionalidad, son controladas por cambios en el entorno, más

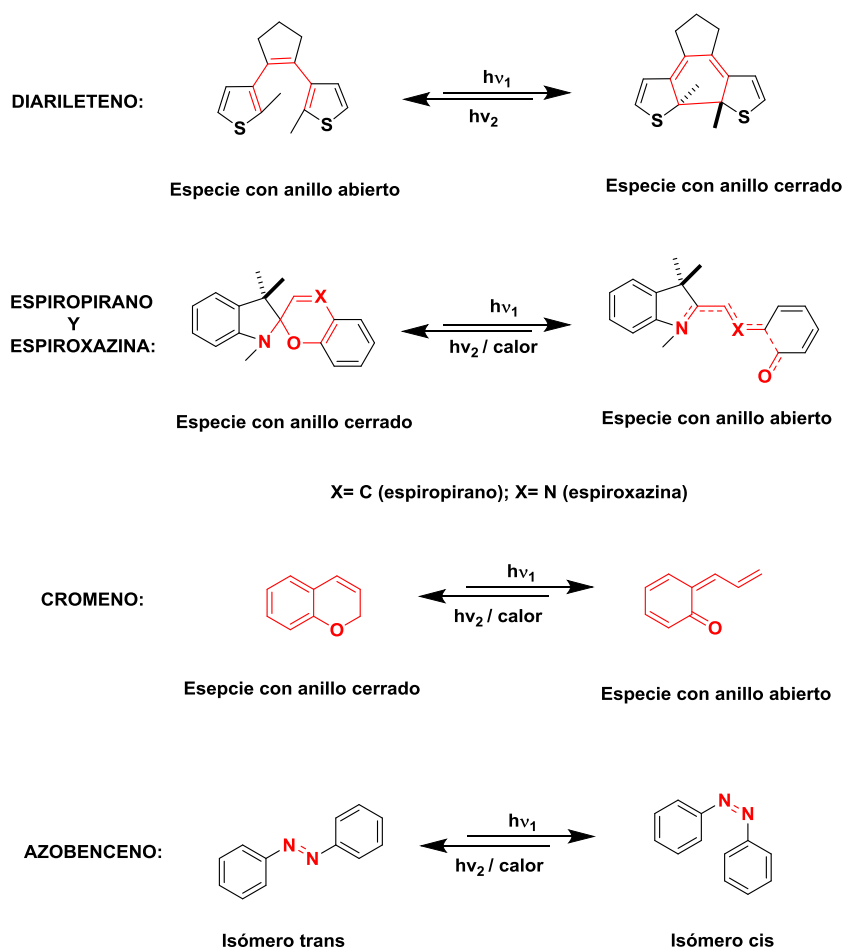
concretamente, por irradiación con luz. Este tipo de compuestos ya se han implementado en algunos dispositivos modernos como interruptores moleculares para aplicaciones como lentes, dispositivos de memoria, tintas fotocromáticas, etc.^{1,2} Los interruptores moleculares son moléculas que pueden interconvertirse entre dos formas diferentes mediante un estímulo externo (por ejemplo, la luz), cambiando sus propiedades físicas o químicas (conformación, color, pH, quiralidad, etc.).

El primer ejemplo de un compuesto fotocromático fue publicado en 1867 por Fritzsche, tal y como se describe en el libro *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Application*.³ Fritzsche observó que el tetraceno (color rojizo) en contacto con el aire y la luz producía un material incoloro, y era posible regenerar nuevamente el tetraceno mediante la aplicación de calor (ver Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Reacción fotocromática del tetraceno publicada por Fritzsche.

En la actualidad existen una gran multitud de compuestos orgánicos fotocromáticos. La forma general de clasificarlos es por la reacción química involucrada durante el proceso fotocromático (transferencia de protón, fotoisomerización *trans-cis*, ruptura homolítica y/o reacción de ciclación). De todos los compuestos existentes, tal vez los más abundantes son los derivados de diarileno, espiropirano y/o espiroxazina, cromenos y azobenceno (ver Esquema 1.2).^{3,4} En los cuatro primeros ejemplos (diarileno, espiropirano, espiroxazina y cromenos) el proceso fotoinducido es una ciclación reversible de los compuestos, mientras que en el azobenceno se trata de una fotoisomerización *trans/cis*. En todos los casos, se observan evidentes cambios estructurales en la molécula durante el proceso fotocromático reversible, los cuáles pueden tener consecuencias en sus propiedades físico-químicas. A modo de ejemplo, en el caso de los compuestos derivados de diarileno, la especie en su forma abierta es incolora mientras que la especie con el anillo cerrado es coloreada. En este trabajo de investigación, nos centraremos únicamente en la utilización de derivados de azobenceno como interruptor molecular debido a que constituye uno de los más simples compuestos fotocromáticos que se conocen.



Esquema 1.2. Derivados de los compuestos fotocromicos más representativos y sus correspondientes procesos fotocromicos.

1.2. AZOBENCENO

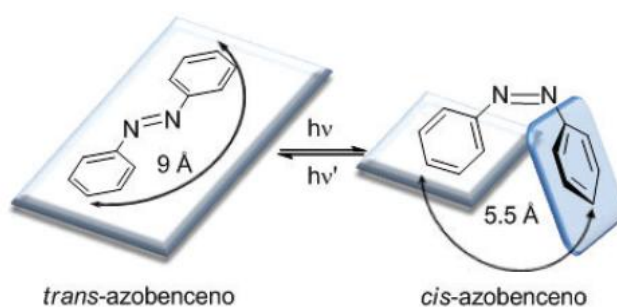
La primera síntesis de un compuesto derivado de azobenceno fue descrita en 1834 por Mitscherlich.⁵ La amplia gama de colores (amarillento-rojizo) que presentan los derivados de azobenceno impulsó su desarrollo motivado por su utilización en la industria de los colorantes. Sin embargo, su interés actual no sólo reside en dicha aplicación, sino que, tal y como se ha comentado anteriormente, en su utilización como interruptor molecular.

El descubrimiento de la fotocromicidad de la molécula de azobenceno fue realizado por Hartley en 1937. Hartley, realizando estudios cristalográficos del isómero *trans* del azobenceno, descubrió casualmente, en una disolución de azobenceno en acetona expuesta a luz solar, una nueva especie, que

identificó como el isómero *cis* del azobenceno. Ésta podía extraerse selectivamente de la disolución debido a la diferente polaridad que poseía en comparación con el isómero *trans* del azobenceno original.⁶

1.2.1. ISOMERIZACIÓN REVERSIBLE DEL AZOBENCENO

En la actualidad, se conoce que la molécula de azobenceno experimenta una fotoisomerización *trans*→*cis* cuando es expuesto a longitudes de onda entre 320–380 nm. Este proceso es reversible (isomerización *cis*→*trans*) y la reacción reversa puede facilitarse mediante irradiación a longitudes de onda de 400–450 nm o mediante el calentamiento de las muestras, aunque ocurre espontáneamente en la oscuridad (ver Esquema 1.2). Esto se debe a que el isómero *trans* (*E*) es $\sim 14 \text{ Kcal mol}^{-1}$ (0.6 eV) más estable que el isómero *cis* (*Z*), siendo la barrera de energía de este proceso de isomerización del orden de $\sim 23 \text{ Kcal mol}^{-1}$ (1.0 eV).⁷ Ambos isómeros *E* y *Z* poseen propiedades físicas y químicas diferentes, como por ejemplo, la geometría molecular, el momento dipolar (μ) o el espectro de absorción.^{8,9}



Esquema 1.2. Reacción de fotoisomerización reversible del azobenceno (imagen extraída de referencia 8)

La molécula de azobenceno presenta dos isómeros geométricos diferentes. El isómero *E* posee una geometría fundamentalmente planar y carece de momento dipolar ($\mu = 0$). Sin embargo, el isómero *Z* presenta una geometría angular con el fin de evitar las repulsiones estéricas causadas por los átomos de hidrogeno en la posición *orto* de los anillos aromáticos, confiriéndole un momento dipolar de 3.0 D. Como consecuencia de esta distorsión, la deslocalización electrónica existente en el isómero *E* se ve interrumpida en el isómero *Z*.^{8,9}

Las diferentes propiedades existentes entre los dos isómeros de la molécula de azobenceno permiten estudiar el proceso de fotoisomerización reversible por diferentes técnicas, como por ejemplo, UV-vis y resonancia magnética nuclear.

La diferente geometría que presentan ambos isómeros se refleja en la resonancia magnética nuclear. Las señales de los derivados de azobenceno (antes y después de la isomerización $E \rightarrow Z$) experimentan en los espectros de ^1H -RMN un desplazamiento a campos altos debidas a un efecto anisotrópico (falta de uniformidad en el campo magnético) que experimenta el isómero *cis*.⁸ Este fenómeno permite, en muchas ocasiones, realizar un análisis cuantitativo de la composición de isómeros *cis* y *trans* durante el proceso, mediante la integración de sus señales espectroscópicas. A diferentes tiempos de irradiación de los derivados de azobenceno, se alcanzarán distintas proporciones de los isómeros *Z* y *E*; hasta alcanzar el estado fotoestacionario (PSS), en el que la proporción de isómero *Z* es del ~90%.¹⁰

Los isómeros *Z* y *E* del azobenceno, además también presentan diferentes espectros de absorción UV-vis. En general, el espectro UV-vis del isómero *E* de un azobenceno presenta dos bandas de absorción. La banda de mayor intensidad, en la región UV del espectro, se asigna a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (~320 nm), y la otra menos intensa, se asigna a la transición $n \rightarrow \pi^*$ (prohibida por simetría) que se sitúa en la región visible (~450 nm). En el caso del isómero *Z*, la banda de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ aparece a menores longitudes de onda y es menos intensa que la del isómero *E*. Sin embargo, la banda asociada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ se sitúa en longitudes de onda similares a las del isómero *E*, pero con una mayor intensidad. La diferencia entre los patrones espectroscópicos de los isómeros *E* y *Z* facilita el seguimiento del proceso de fotoisomerización reversible mediante espectroscopia UV-vis. Por ejemplo, cuando el azobenceno experimenta una isomerización de *E* a *Z*, a una determinada longitud de onda, la banda de absorción correspondiente a la absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ disminuye gradualmente mientras que la banda correspondiente a la absorción $n \rightarrow \pi^*$ aumenta (ver Figura 1.2).

La posición de las bandas de absorción de los espectros pueden verse modificadas por la incorporación de diferentes sustituyentes en la molécula

de azobenceno (grupos dadores o aceptores de electrones), ya que introducen cambios en las energías de los orbitales π y π^* del azobenceno. Por ejemplo, si se incorporan grupos dadores de electrones (por ejemplo, un grupo amino) se observa, en el espectro de absorción, un desplazamiento a longitudes de onda mayores. El efecto contrario se observa cuando se utilizan grupos aceptores de electrones como sustituyentes.¹¹

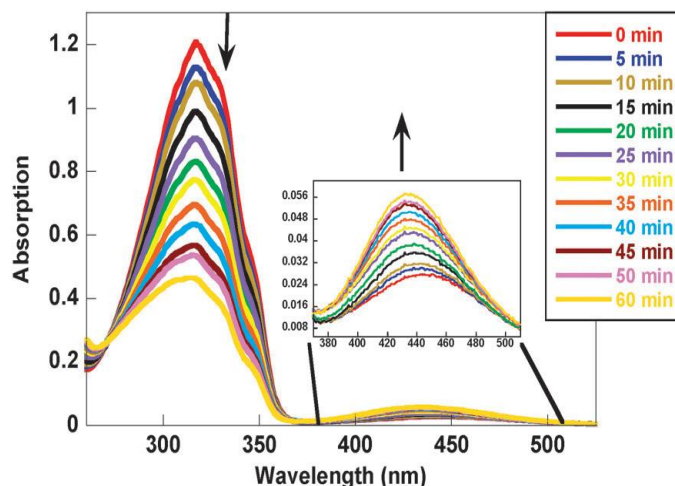
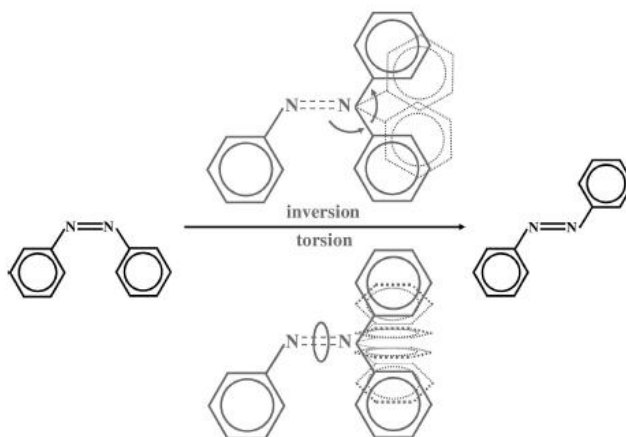


Figura 1.2. Espectros de absorción UV-vis de un derivado de azobenceno a diferentes tiempos de irradiación a una longitud de onda de 316 nm. La transición $n \rightarrow \pi^*$ aparece como una banda débil a 440 nm y la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a 320 nm (figura extraída de la referencia 16).

1.2.2. MECANISMO DE FOTOISOMERIZACIÓN DEL AZOBENCENO

El mecanismo por el cual se produce la isomerización del azobenceno y sus derivados, continúa siendo motivo de debate en la actualidad. Los dos mecanismos generalmente aceptados son los denominados de rotación e inversión, dominando uno u otro (o mecanismos intermedios) dependiendo del derivado. Estos se representan esquemáticamente en el Esquema 1.3. El mecanismo llamado rotación consiste en un giro alrededor del enlace simple (N-N), lo que implica la ruptura del doble enlace (N=N) del isómero *E* del azobenceno. Durante este proceso, los ángulos N-N-C permanecen fijos a 120° (y el nitrógeno mantiene su hibridación sp^2), y se da un cambio en el ángulo diedro C-N-N-C provocando que uno de los anillos salga fuera del plano, obteniéndose el isómero *Z* del azobenceno. Sin embargo, en el mecanismo denominado inversión, el giro se produce dentro del plano de la molécula, ya que el ángulo diedro C-N=N-C permanece fijo a 0° , mientras que uno de los ángulos N=N-C aumenta desde 120° hasta 240° , pasando por un

estado de transición en el que el ángulo N=N-C es de 180° (hibridación sp del átomo de nitrógeno).¹²



Esquema 1.3. Posibles mecanismos de fotoisomerización E→Z y Z→E del azobenceno (imagen extraída de referencia 12).

A nivel molecular, se representa en la Figura 1.3 de una forma simplificada para una mejor comprensión del proceso.

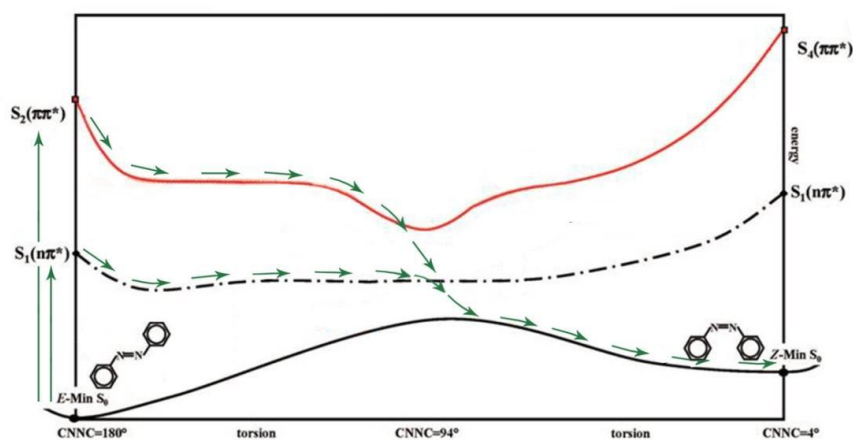
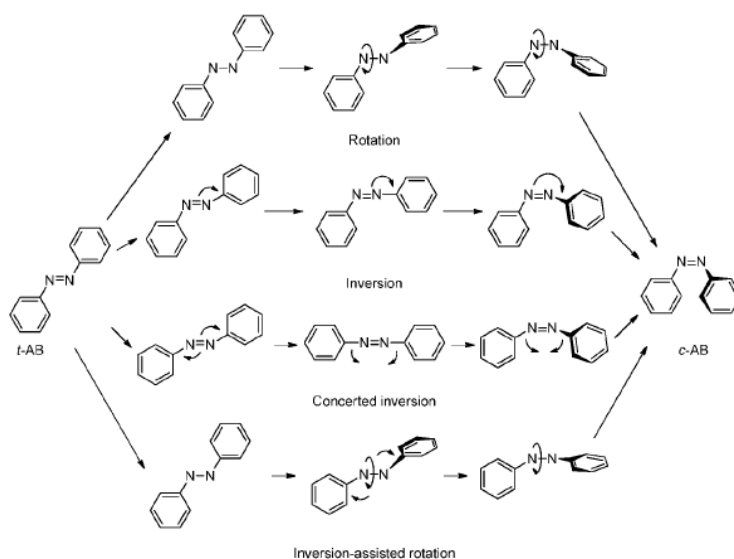


Figura 1.3. Diagrama de potenciales de energía del proceso de isomerización reversible de un compuesto azobenceno (figura extraída de referencia 13).

Este proceso puede describirse a nivel electrónico teniendo en cuenta que el estado fundamental del azobenceno (tanto en su forma *cis* como *trans*) es un singlete S_0 , siendo S_1 y S_2 el primer y segundo singlete excitado respectivamente. El primero de ellos S_1 implica una transición $n \rightarrow \pi^*$ y el segundo S_2 es de carácter $\pi \rightarrow \pi^*$. De una forma muy simplificada, podría decirse que la irradiación promueve el salto de un electrón desde el estado fundamental hacia el primer o segundo singlete excitado, dependiendo de la

energía de la misma. La formación del singlete S_1 ($n \rightarrow \pi^*$) favorece así un mecanismo de inversión, facilitando el cambio de hibridación del átomo de nitrógeno, mientras que la del singlete S_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) el de rotación, por la debilitación del enlace π ($N=N$). A continuación, de formarse el singlete S_2 , este relaja al singlete S_1 , a través del cual se produce la isomerización mediante un cruce de sistemas al primer singlete excitado S_1 del *cis*-azobenceno, relajando finalmente a su estado fundamental *cis* (S_0).¹⁶

Para poder justificar algunas de las evidencias experimentales y recientes estudios teóricos, se han postulado otros dos posibles mecanismos adicionales para la isomerización del azobenceno que se presentan en el Esquema 1.4. Estos serían, la llamada inversión concertada, en la que ambos ángulos de enlace $N=N-C$ aumentarían hasta 180° en el estado de transición,¹⁴ o mediante el mecanismo de rotación asistida por inversión, en el que se dan simultáneamente la rotación del ángulo diedro $C-N=N-C$ y la inversión del ángulo $N=N-C$.¹⁵



Esquema 1.4. Mecanismos propuestos para la fotoisomerización E→Z de derivados de azobencenos (esquema según referencia 16)

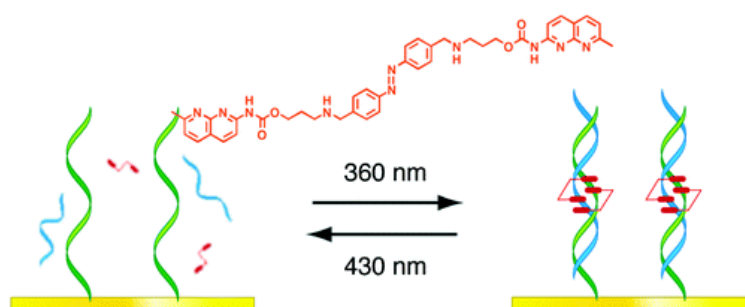
1.2.3. POSIBLES APLICACIONES DE COMPUESTOS FOTOCRÓMICOS QUE INCORPORAN DERIVADOS DE AZOBENCENO

Tal y como se ha comentado en la introducción de este capítulo, los compuestos fotocromáticos han sido utilizados en una multitud de aplicaciones.

En concreto, los derivados de azobenceno han sido implementados en una gran variedad de dispositivos fotosensibles, tales como polímeros inteligentes, cristales líquidos, enzimas inteligentes, así como diferentes interruptores y maquinas moleculares. Debido al amplio número de ejemplos existentes, únicamente se describirán algunos de los ejemplos más representativos.

Por un lado, las excelentes propiedades fotocromicas del azobenceno han permitido su uso como fotointerruptor en sistemas biológicos con el fin de impulsar cambios funcionales en péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, lípidos e hidratos de carbono.¹⁷

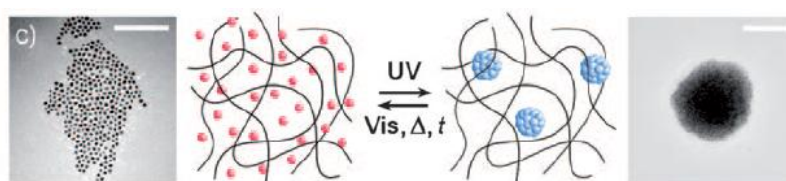
Personalmente, una de las aplicaciones biológicas más atractivas es la utilización de derivados de azobenceno en ácidos nucleicos o desoxirribonucleicos con el fin de fotocontrolar la estructura y funcionalidad del ADN y/o ARN. Los ácidos nucleicos, y en particular el ADN, son las macromoléculas encargadas de albergar la información hereditaria y de controlar la síntesis de las proteínas. El grupo de investigación de Nakatani se ha centrado en la síntesis de derivados de azobenceno, con el fin de fotocontrolar la unión de dos cadenas de ácidos nucleicos; este proceso es conocido como hibridación (ver Esquema 1.5). Nakatani utilizó un azobenceno unido a dos unidades de carbamato de naftiridina para inducir la hibridación de dos cadenas de ADN que no se hibridan de forma espontánea (verde y azul). Por irradiación UV se generaba el isómero Z del azobenceno que inducía la hibridación de los ácidos nucleicos. La irradiación visible revertía el proceso obteniendo el isómero *trans* del azobenceno y causando la disociación de las cadenas de ADN.¹⁸



Esquema 1.5. Efecto de la fotocromicidad de un derivado de azobenceno en la estructura y funcionalidad del ácido nucleico (esquema extraído de referencia 18).

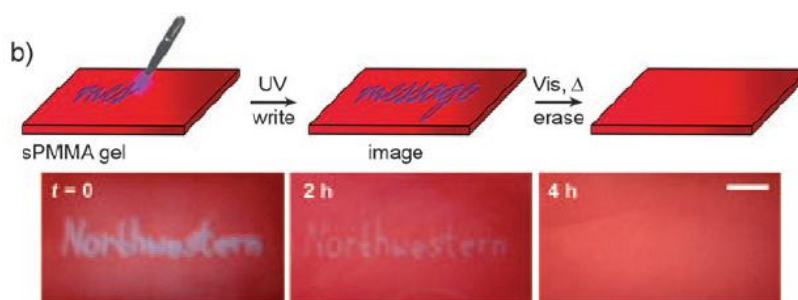
Por otro lado, los derivados de azobenceno han sido utilizados con gran éxito en la actual revolución de la nanotecnología. Por ejemplo, en el grupo de

investigación de Grzybowski han descrito una serie de nanopartículas (NPs) de oro y plata, estabilizadas mediante un recubrimiento superficial con ligandos que incorporan grupos azobenceno. Dichas NPs experimentan un proceso de dispersión/coagulación cuando se ven sometidas a irradiación a una determinada longitud de onda debido a la fotoisomerización reversible del grupo azobenceno. Las NPs que incorporan grupos azobenceno se encuentran dispersas cuando el azobenceno se encuentra en su forma *E*. Sin embargo, al irradiarlas, se obtiene el isómero *Z* del azobenceno y las NPs forman agregados. El proceso es reversible de forma espontánea, con luz visible o por calentamiento, pudiendo realizar infinitos procesos de dispersión/coagulación (ver Esquema 1.6).



Esquema 1.6. Imágenes tomadas por TEM de las NPs de Au y Ag fotocromicas, antes y después de ser irradiadas a una determinada longitud de onda (esquema según referencia 19).

Las diferentes propiedades que presentan las NPs cuando se encuentran dispersas o coaguladas ha promovida la utilización de estos compuestos en dos de las aplicaciones más innovadoras de los últimos tiempos. En el 2009, utilizaron dichas NPs como materiales para almacenar información temporal, por ejemplo, como tintas fotocromicas. Cuando las NPs poseían el azobenceno en su forma *E*, no eran visibles al depositarse sobre una matriz de gel. Sin embargo, al ser irradiadas por luz UV, el azobenceno se isomerizaba a su forma *Z* y se formaban agregados que presentaban color. Al irradiar con luz visible, calentando o incluso de manera espontánea, las NPs se volvían a dispersar y el dibujo era borrado (ver Esquema 1.7).¹⁹



Esquema 1.7. Utilización de nanopartículas de Au fotocromicas como tinta temporal sobre una matriz de gel (esquema según referencia 19).

El mismo grupo de investigación, estudio la posibilidad de utilizar dichas NPs foto-sensibles como catalizadores fotomodulables. Para ello, probaron la actividad catalítica de dichas NPs de oro en una reacción de hidrosililación con 4-metilbenzaldehído como sustrato. Las NPs presentaban una alta actividad catalítica cuando el azobenceno se encontraba en su forma *E*. Sin embargo, al exponer las NPs a luz UV, el azobenceno sufría una isomerización *E*→*Z* y las NPs se agregaban produciendo la desactivación de la catálisis. De este modo, al exponer las NPs a la luz visible, las partículas volvían a redispersarse y la catálisis continuaba (Figura 1.4).²⁰

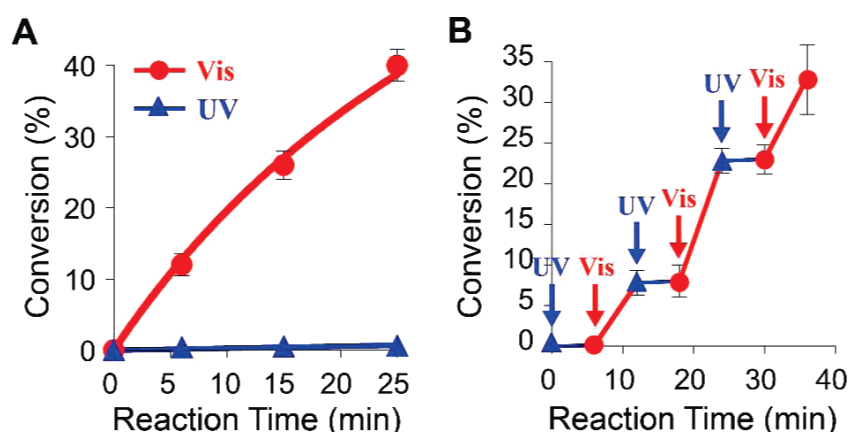


Figura 1.4. A) Grafica de conversión porcentual vs tiempo, para la hidrosililación de 4-metoxibenzaldehído catalizada por NP de oro fotocromicas bajo irradiación con luz visible (marcadores rojos) o bajo irradiación UV 365 nm (marcadores azules). B) Grafica de conversión porcentual vs tiempo, de la hidrosililación del 4-metoxi-benzaldehído activada por luz visible (porciones rojas de la curva) y desactivada por UV (porciones azules) (figura de la referencia 20).

1.2.4. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS FOTOCRÓMICOS QUE INCORPORAN AZOBENCENOS

Sorprendentemente, a pesar de la importancia y versatilidad que presentan los complejos organometálicos, la síntesis de derivados fotosensibles permanece bastante inexplorada en comparación con los foto-interruptores orgánicos. Una de las estrategias más simples para construir dichos complejos organometálicos fotosensibles es la incorporación de unidades fotocromicas orgánicas en la estructura de sus ligandos.^{21,22,23,24,25,26} De esta forma, dichos ligandos, en lugar de actuar como simples modificadores de las propiedades del centro metálico, los transforman en

entidades dinámicas, capaces de ofrecer una respuesta funcional a un estímulo externo, en este caso concreto, la luz.²⁷

Aunque en un principio los estudios se centraron en como la coordinación al centro metálico afectaba a las propiedades fotocromicos del azobenceno (incorporado en el ligando), en la actualidad el interés radica en la modificación de las propiedades, y por lo tanto, en la funcionalidad del complejo metálico tras la isomerización del fragmento fotocromico presente en los ligandos.

A continuación, se recogen algunos de los ejemplos más relevantes de compuestos organometálicos que contienen grupos azobenceno descritos en la literatura; además se estudiarán sus posibles aplicaciones. En general, los ligandos con grupos azobenceno más utilizados en la construcción de complejos organometálicos fotosensibles son aquellos que se coordinan al metal por átomos de nitrógeno o fósforo, aunque también existen complejos en los que la coordinación al ligando se da por el átomo de carbono. Para un mejor análisis de dichos compuestos se realizará una clasificación en base al tipo de átomo coordinado al metal.

1.2.4.1 Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-nitrógeno

- *2,2'-Bipiridinas*

Uno de los primeros ejemplos descritos en la literatura, de la utilización de compuestos de tipo bupiridina que incorporan grupos azobenceno para la síntesis de complejos organometálicos fotosensibles, son los descritos por Otsuki y colaboradores (ver Figura 1.5). Otsuki describió una familia de complejos mono-, di- y tetranucleares de rutenio y osmio con el ligando 4,4'-azobis-(2,2'-bupiridina). Este ligando estaba formado por dos bupiridinas unidas por un grupo azobenceno (posición *para* respecto a uno de los nitrógenos de coordinación). Estos sistemas de Ru y Os presentaban excelentes propiedades para su aplicación en sistemas electrónicos/fotónicos.^{28,29}

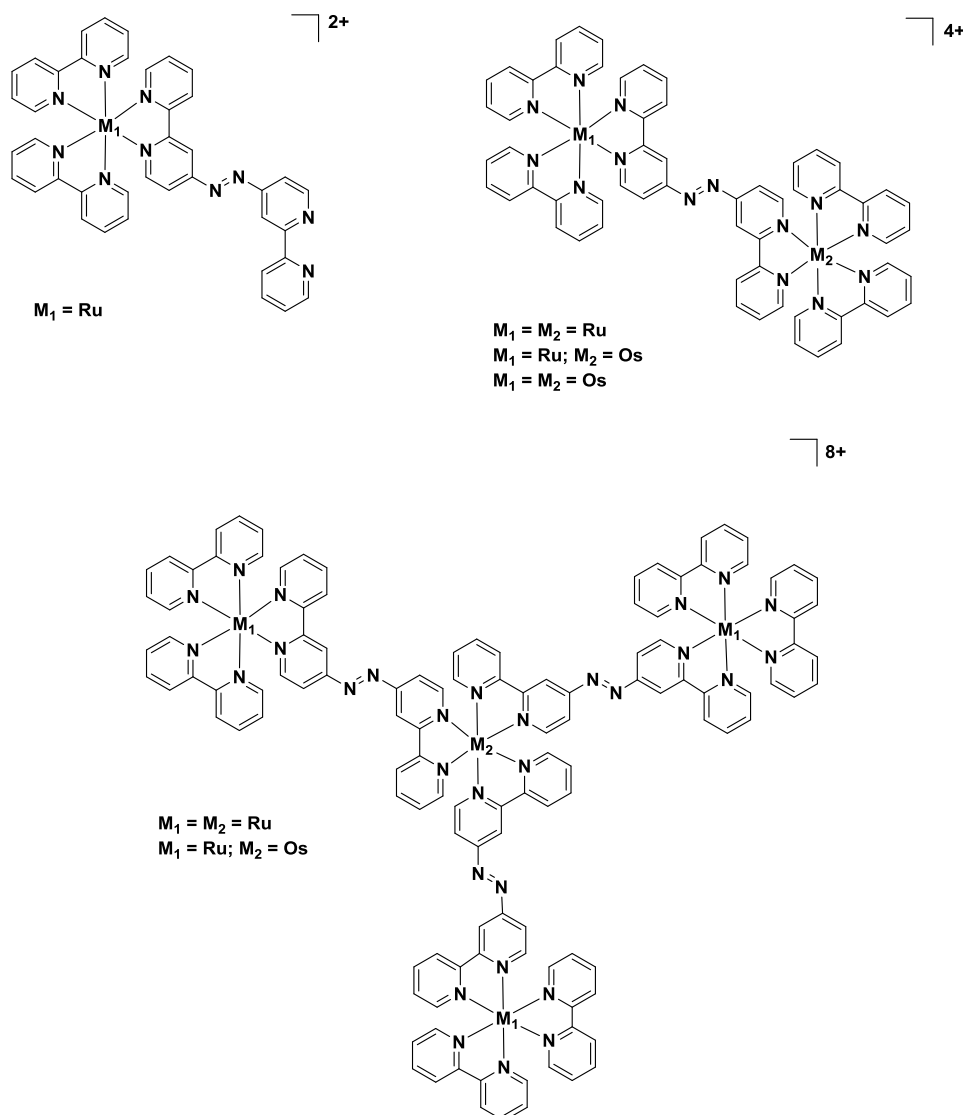
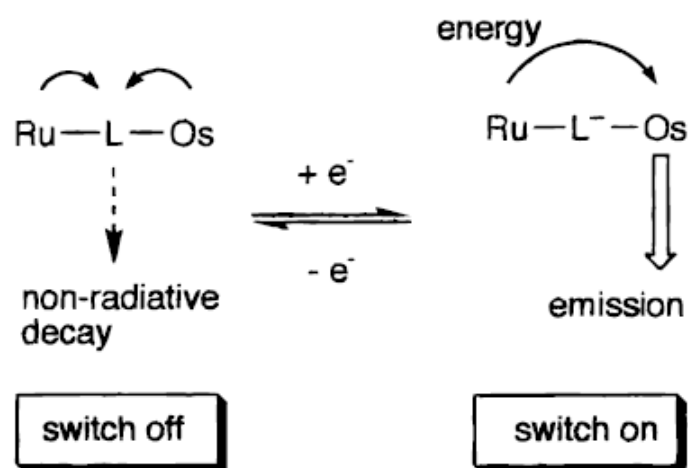


Figura 1.5. Complejos mono-, di- y tetra-nucleares de rutenio y osmio sintetizados con ligandos de tipo bipyridina que incorporan grupos azobenceno sintetizados por Otsuki.

En estos sistemas, la función del grupo azobenceno es la de controlar la comunicación electrónica que debe existir entre los grupos fotoactivos, encargados de la emisión de la luz. En dichos sistemas, el proceso de luminiscencia se ve inhibido debido a la presencia del grupo azobenceno. Sin embargo, al reducir el grupo azobenceno, se favorece el intercambio de electrones entre los centros metálicos y el sistema recupera la luminiscencia (ver Esquema 1.8). Este tipo de complejos organometálicos presentan unas propiedades excelentes como complejos fotosensibles a reacciones redox.³⁰



Esquema 1.8. Esquema del proceso foto-físico que ocurre en los complejos descritos por Otsuki al verse sometidos a una reacción redox reversible (figura de la referencia 28).

Alternativamente, Otsuki estudió la importancia de la posición del azobenceno en los ligandos tipo biperidina. Para ello, sintetizó una nueva especie, 5,5'-azobis-(2,2'-biperidina), que consistía en dos biperidinas unidas por un grupo azobenceno en las posiciones *meta* respecto a uno de los nitrógenos de coordinación. Al igual que en la ocasión anterior, sintetizó una nueva familia de complejos de rutenio coordinados a este ligando (ver Figura 1.6). De este modo, Otsuki estudió las propiedades estructurales, electroquímicas y ópticas de los complejos de Ru comparando la posición del azobenceno en los ligandos biperidina (*para vs meta* respecto al nitrógeno de coordinación). La posición del azobenceno en el fragmento piridina (del ligando biperidina) apenas presenta diferencias en las propiedades electroquímicas de los complejos. Sin embargo, las propiedades espectroscópicas eran muy diferentes entre sí. En los complejos sintetizados con el ligando 5,5'-azobis-(2,2'-biperidina), la isomerización del grupo azobenceno no se inhibía tras la coordinación al metal, hecho que si ocurría cuando los complejos se sintetizaban con los ligandos 4,4'-azobis-(2,2'-biperidina)³¹

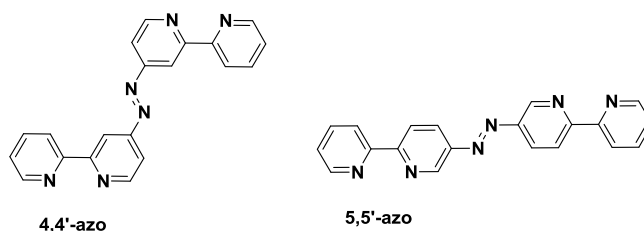


Figura 1.6. Ligandos de tipo biperidina que incorporan un grupo azobenceno utilizados en la síntesis de complejos de rutenio por Otsuki.

Simultáneamente, el grupo de investigación de Nishihara también se especializó en la síntesis de complejos fotocromicos utilizando ligandos bipyridina que incorporan grupos azobenceno. Utilizó diferentes metales de transición, como cobalto, cobre y/o platino para obtención de dichos complejos. A continuación, se detallarán los complejos descritos por este grupo de investigación y serán clasificados en función del metal de transición utilizado.

A) **Cobalto**. En el 2001, Nishihara y colaboradores diseñaron una familia de complejos de Co(II) y Co(III) formados por tres ligandos bipyridinas que incorporaban un grupo azobenceno en la posición *para* respecto al ligando bipyridina(Co(*p*-azo)₃). Estudiaron la influencia del estado de oxidación del centro metálico (cobalto) en la isomerización del azobenceno, descubriendo que la isomerización del isómero *trans* al *cis* es más eficaz para complejos de Co(II) que para los de Co(III).³²

Adicionalmente, estudiaron la efectividad de la isomerización *E*→*Z* variando la posición del grupo azobenceno respecto al ligando bipyridina (*para* vs *meta*). Mediante resonancia magnética nuclear, cuantificaron la proporción de isómero *trans/cis* que existía en el estado fotoestacionario (PSS), tras irradiar los complejos con luz UV. La proporción de isómero *cis* era mayor para los complejos que contienen el azobenceno *meta*-sustituido (43/57) que para los complejos *para*-sustituidos (60/40). Estos resultados sugieren que la comunicación electrónica existente entre el centro metálico y el grupo azobenceno es más fuerte para los complejos *para*-sustituidos que para los *meta*-sustituidos.³³

En el 2005, Nishihara duplicó el número de azobencenos por molécula, introduciendo una segunda unidad de azobenceno adicional en los ligandos de tipo bipyridina. De este modo, demostró que la eficiencia de la fotoisomerización no depende del número de grupos azobenceno que se incorporen en la molécula, ya que los resultados obtenidos fueron semejantes a los descritos anteriormente.³⁴

A continuación, se presentan los complejos de Co(II) y Co(III) sintetizados por Nishihara y colaboradores (ver Figura 1.7).

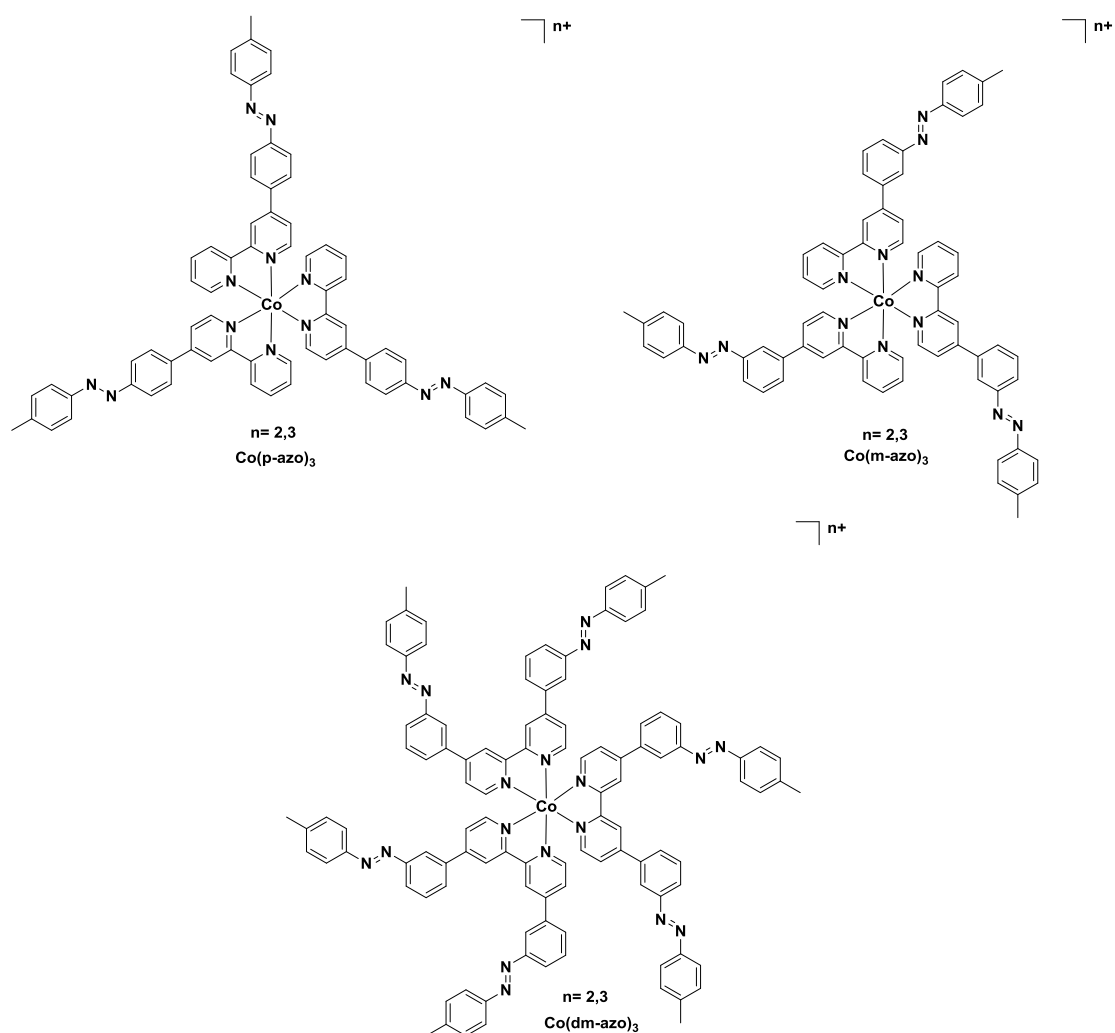


Figura 1.7. Complejos de Co(II) y Co(III) con ligandos de tipo bipyridina que incorporan grupos azobenceno sintetizados por Nishihara.

B) **Platino.** En el año 2005, Nishihara sintetizó una nueva familia de complejos fotocromicos de platino que estaban formados por dos tipos de ligandos diferentes: ditiolato y/o bipyridina. El grupo azobenceno se encontraba tanto en el ligando ditiolato como en la bipyridina (ver Figura 1.8). Observaron que es posible controlar la isomerización independiente de ambos azobencenos con diferentes longitudes de onda, ya que dicho proceso es dependiente del ligando en el que se encuentre el azobenceno. La longitud de onda optimizada para isomerizar el azobenceno del ligando ditiolato es ~405 nm, mientras que para el azobenceno en el ligando bipyridina es ~365 nm.^{35,36}

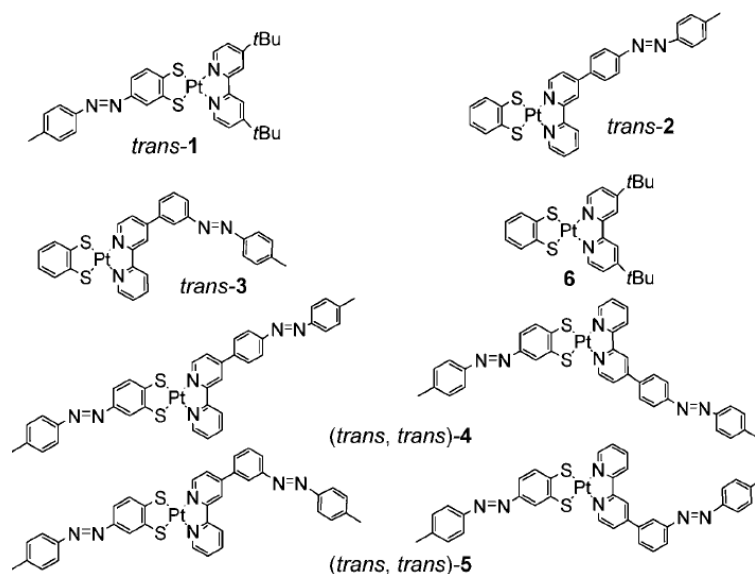


Figura 1.8. Complejos de platino con ligandos de tipo biperidina y ditiolato que incorporan grupos azobenceno sintetizados por Nishihara (figura de la referencia 36)

C) **Cobre.** Nishihara y colaboradores sintetizaron también complejos de cobre que contenía ligandos de tipo biperidina que incorporaban grupos azobenceno. En este caso, y debido a la labilidad del enlace Cu–N demostraron que es posible un intercambio de ligandos (biperidina libre y biperidina que incorporan grupos azobenceno) controlado mediante la fotoisomerización reversible de los grupos azobencenos incorporados en los ligandos biperidina (ver Figura 1.9).^{37,38,39}

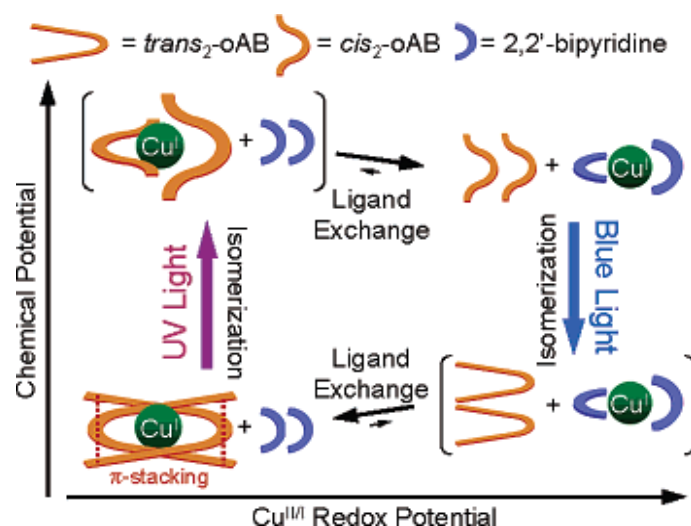


Figura 1.9. Representación esquemática del intercambio de ligandos biperidina unidos a azobenceno y biperidinas libres que ocurre en los complejos de cobre cuando se da la isomerización del sistema por irradiación de luz (figura extraída de referencia 39).

Adicionalmente, en el 2004, Wenger y colaboradores sintetizaron una serie complejos tricarbónicos de Re(I) con ligandos de tipo biperidina fotoisomerizables con el propósito de ser utilizados como sistemas fotomodulables en sensores biológicos (ver Figura 1.10). Este metal de transición presenta excelentes propiedades de luminiscencia y fotoredox. Desafortunadamente, tanto la luminiscencia como la fotoisomerización se encontraban inhibidas en este tipo de complejos.⁴⁰

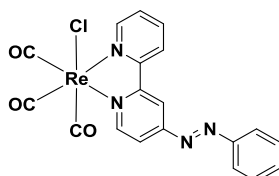


Figura 1.10. Complejo de Re(I) con ligando tipo biperidina que incorpora un grupo azobenceno sintetizado por Wenger.

En los últimos años, impulsados por el potencial de este tipo de complejos organometálicos fotosensibles, en nuestro grupo de investigación, hemos sintetizado una multitud de complejos de Ir(III) y Ru(II) con ligandos de tipo biperidina que incorporan grupos azobenceno (ver Figura 1.11). Estos complejos han sido estudiados como potenciales fosfores para celdas electroquímicas de emisión de luz y/o catalizadores para la generación del hidrógeno, o agentes anticancerígenos.^{41,42,43}

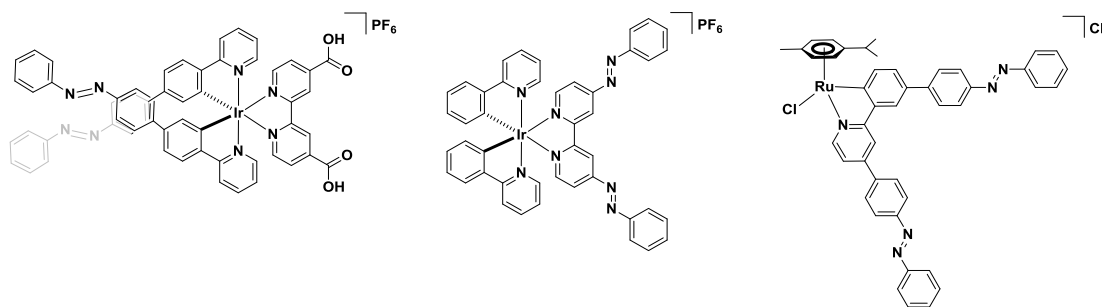


Figura 1.11. Algunos de los ejemplos más representativos de los complejos de Ir(III) y Ru(II) con ligandos de tipo biperidina que incorporan grupos azobenceno sintetizados por Telleria y utilizados en diferentes aplicaciones.

Desafortunadamente, en la mayoría de los ejemplos descritos, la fotoisomerización de los azobencenos se inhibió tras la coordinación del ligando (donde estaba incorporado el azobenceno) al metal. Los complejos que contienen el azobenceno más alejado del centro metálico presentan una mayor efectividad en el proceso de isomerización de los azobencenos. Para aplicaciones luminiscentes, al igual que ya se había observado por otros

grupos de investigación, la isomerización del grupo azobenceno y la luminiscencia son dos procesos incompatibles. En aplicaciones catalíticas, los catalizadores que incorporan el azobenceno en el ligando de tipo bipyridina no mostraron cambios significativos en sus actividades catalíticas tras la irradiación.

- Terpiridinas

Los grupos de investigación de Otsuki y Nishihara también trabajaron en el desarrollo de compuestos con ligandos terpiridina con grupos azobenceno. Por un lado, Otsuki estudió la síntesis de complejos dinucleares de osmio y rutenio basados en este tipo de ligandos (Figura 1.12). Los resultados obtenidos fueron semejantes a los de los complejos con ligandos de tipo bipyridina, ya que la presencia de grupos azobenceno inhibían la luminiscencia del sistema; pero podía ser recuperada tras la reducción reversible del grupo azo.⁴⁴

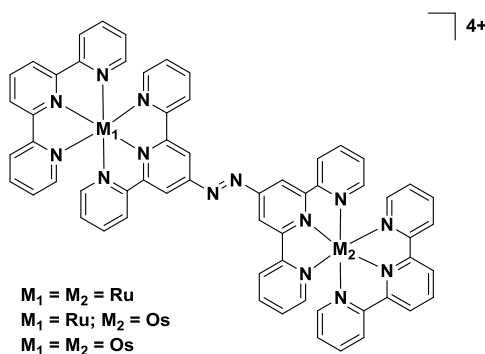


Figura 1.12. Complejos de rutenio y osmio que incorporan el grupo azobenceno en el ligando terpiridina sintetizados por Otsuki.

Por otro lado, Nishihara sintetizó una serie de complejos con diferentes metales de transición, como platino, rodio y rutenio que incorporaban el grupo azobenceno en los ligandos de tipo terpiridina (ver Figura 1.13).^{45,46,47} Desafortunadamente, en ninguno de los complejos de rutenio sintetizados por Nishihara, el azobenceno incorporado en el ligando tipo terpiridina experimentó isomerización $E \rightarrow Z$ al someterlo a irradiación con luz UV. Sin embargo, los complejos de rodio y platino mostraron procesos de fotoisomerización $E \rightarrow Z$ efectivos; además, presentaban procesos de isomerización térmica ($Z \rightarrow E$) reversible con velocidades más lentas que las de los azobencenos orgánicos. Ni los complejos de Ru, ni los de Rh, presentaban

emisión de luminiscencia, sin embargo, el complejo de platino, además de poseer propiedades fotocromicas excelentes, presentaba luminiscencia.⁴⁵

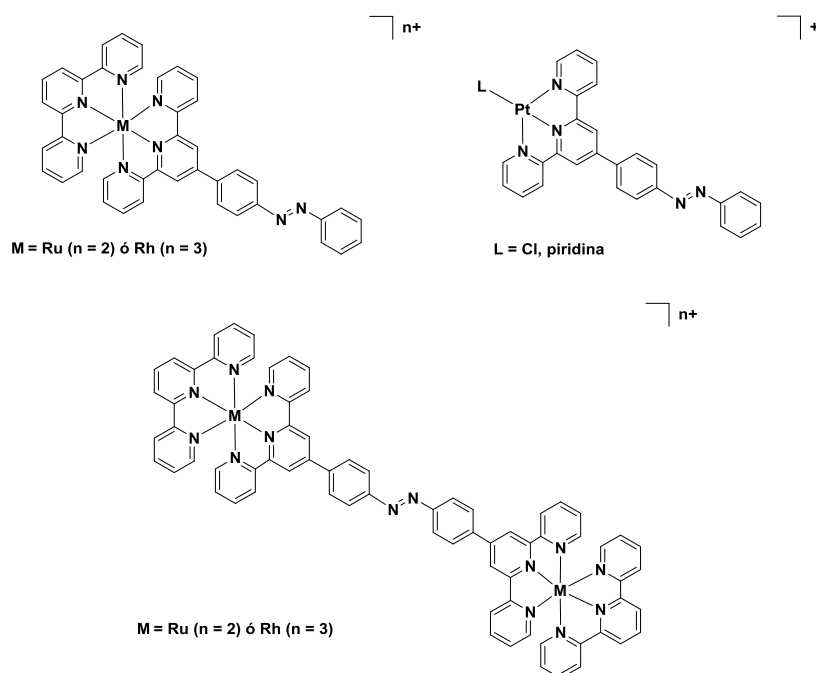


Figura 1.13. Complejos de platino, rutenio y rodio que incorporan el grupo azobenceno en el ligando terpiridina sintetizados por Nishihara.

- Azopiridinas

En la mayoría de los ejemplos descritos en la literatura,^{48,49,50} este tipo de ligando se ha utilizado como puente entre dos centros metálicos (ver Figura 1.14). Los cambios estructurales a nivel molecular que sufre el azobenceno tras verse sometido a irradiación, producen cambios en las propiedades del sistema potenciando su uso en diversas aplicaciones en las que la transferencia de electrones posee un papel importante.

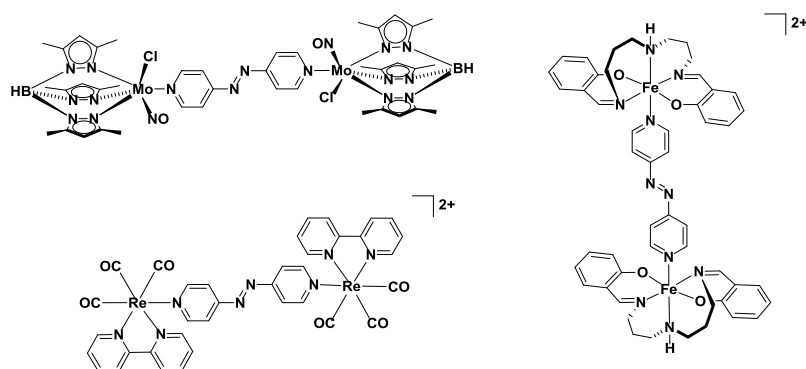
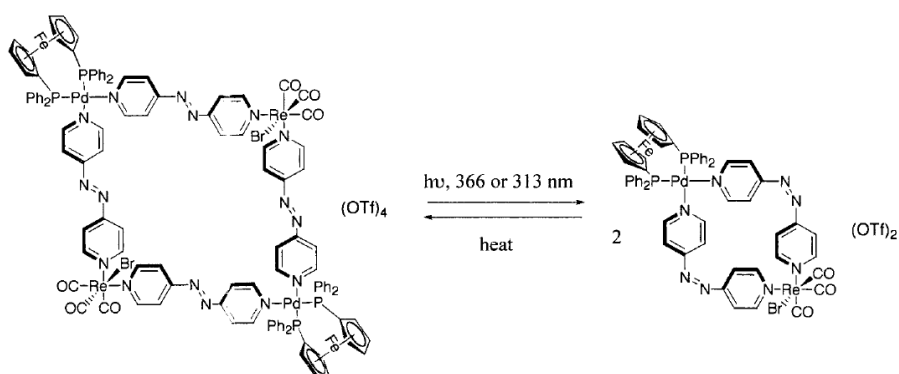


Figura 1.14. Algunos ejemplos en los que se utiliza el ligando puente azobis(4-piridina) entre dos centros metálicos.

Además, este tipo de ligandos puente han sido utilizados en la construcción de diversas arquitecturas supramoleculares diferentes, tales como cuadrados, hélices, cajas, sistemas interconectados, etc. La utilización de dichos ensamblajes moleculares parece ser un método atractivo en la tecnología de detección molecular. Lees y colaboradores describieron una serie de macrociclos de paladio y renio que incorporaban este tipo de ligandos puente fotocromicos en sus estructuras. Como se puede observar en el Esquema 1.9, la isomerización reversible $E \rightarrow Z$ del ligando puente de los macrociclos, debida a la irradiación a una determinada longitud de onda, indujo la conversión de las especies tetranucleares en especies dinucleares.^{51,52}



Esquema 1.9. Proceso de isomerización reversible $E \rightarrow Z$ de los macrociclos de Pd y Re unidos por ligandos puente azobis(4-piridina) a una determinada longitud de onda, que induce la conversión de las especies tetranucleares en especies dinucleares (figura extraída de referencia 52).

Adicionalmente, en lugar de ser utilizados como ligandos puente, este tipo de compuestos azopiridinas pueden ser utilizados como simples ligandos en la construcción de complejos organometálicos fotosensibles.

Yam y colaboradores, además de obtener los complejos dinucleares descritos anteriormente, sintetizaron un grupo de complejos de Re(I) que incorporaban azopiridinas como ligandos (ver Figura 1.16).^{53,54} Estos complejos mantenían el fotocromismo del grupo azobenceno una vez coordinado al centro metálico, pudiendo estudiar tanto por UV-vis como por ^1H -RMN el proceso de fotoisomerización reversible. Este proceso era ligeramente menos efectivo en los complejos que en los ligandos libres.

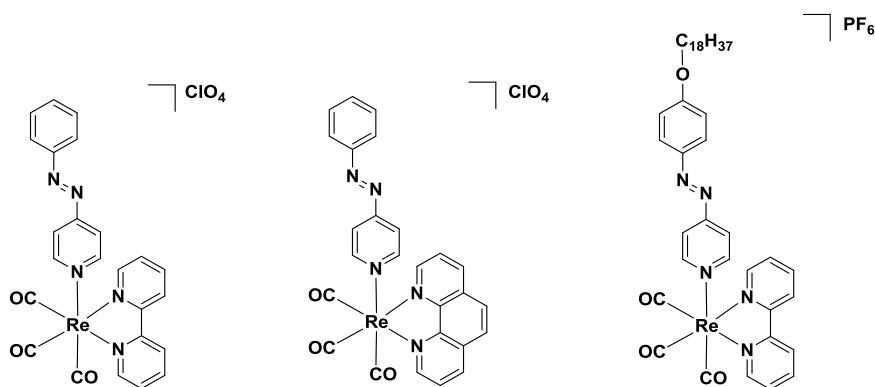


Figura 1.15. Complejo de renio con un ligando azopiridina sintetizados por Yam.

El grupo de investigación de Katz, sintetizó un complejo de renio muy parecido al complejo sintetizado por Wegner (descrito anteriormente). En esta ocasión, en lugar de incorporar la unidad azobenceno en un ligando de tipo bipyridina, incluyeron el grupo fotocromico en el ligando azobis(4-piridina). Como se ha comentado anteriormente, el renio presenta excelentes propiedades de luminiscencia y fotoredox. Pero al igual que en la mayoría de los complejos descritos anteriormente, cuando Katz utilizó el compuesto fotocromico azobis(4-piridina) como ligando, la luminiscencia del sistema se inhibió tras la coordinación del ligando con el metal; el proceso de luminiscencia puede recuperarse al reducir el grupo azobenceno (ver Figura 1.16).⁵⁵

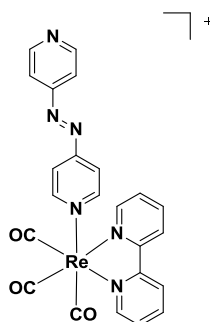
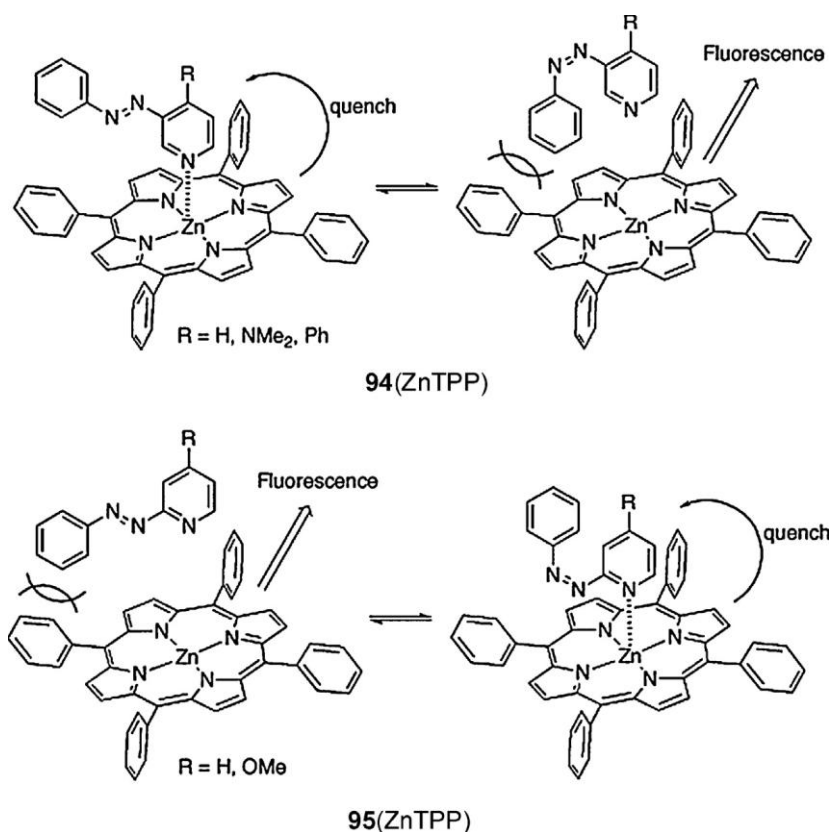


Figura 1.16. Complejo de renio con un ligando azobis(4-piridina) sintetizado por Katz.

En el 2004, Otsuki describió un sistema basado en una porfirina de Zn y un derivado de azopiridina (coordinada axialmente con el Zn-porfirina), en el cual la fluorescencia se neutralizaba de manera más eficiente en la forma *trans* que en la forma *cis*. Así, la isomerización inducida por luz de la azopiridina daba como resultado el aumento/disminución de la fluorescencia de porfirina (ver Esquema 1.10).^{56,57}



Esquema 1.10. Proceso de isomerización de aductos de Zn-porfirina (ZnTPP) que dan como resultado el aumento/disminución de la fluorescencia (imagen extraída de referencia 56).

En nuestro grupo de investigación también se ha trabajado con este tipo de ligandos (ver Figura 1.17); la Dra. Telleria sintetizó dos complejos de Ru(II) que incorporaban en su estructura uno o dos ligandos azopiridinas. Estos complejos se utilizaron como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de amoniaco borano. Desafortunadamente, los complejos de Ru (II) que contenían el ligando de azopiridina no presentaron diferencias significativas, a la irradiación, en las actividades catalíticas.

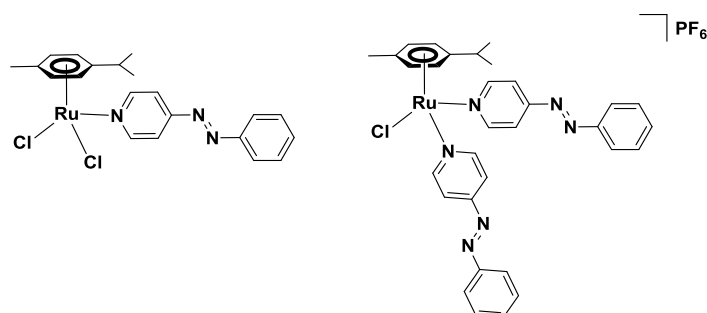


Figura 1.17. Complejos de Ru(II) con ligandos de tipo azopiridina sintetizados por Telleria y utilizados en deshidrogenación de amoniaco borano.

1.2.4.2. Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-fósforo

En la actualidad, no existen muchos ejemplos en la literatura de complejos con ligandos P-dadores que contengan azobenceno. En 1998, el grupo de investigación de Flower contempló por primera vez la posibilidad de coordinar un compuesto fotocromico de fósforo a diferentes centros metálicos. De este modo, utilizando dicho compuesto como ligando, sintetizaron una nueva familia de complejos con diversos metales de transición como Cr, Mo, W, Au y Pd. Desafortunadamente, en ninguno de las publicaciones se recogen estudios del proceso de fotoisomerización de los complejos metálicos (ver Figura 1.18).^{58,59,60}

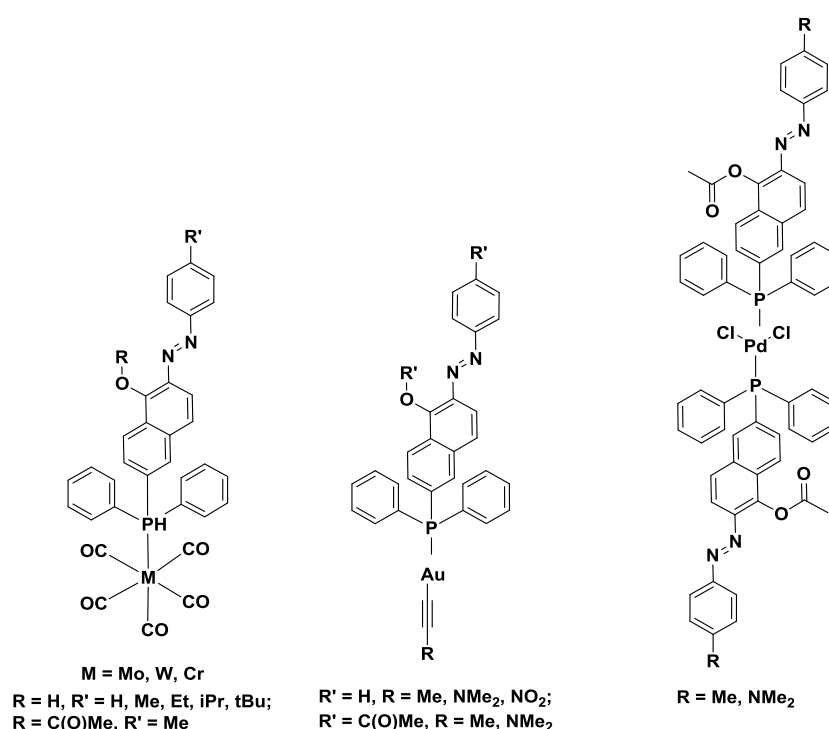


Figura 1.18. Complejos metálicos, con diferentes metales de transición, con enlaces M-P que incorporan grupos azobenceno, sintetizados por Flower y colaboradores.

En 2005, Corriu y colaboradores sintetizaron unas sales de fosfonio sililadas que incorporaban grupos azobenceno capaces de estabilizar nanopartículas de Au (ver Figura 1.19). Este fue el primer ejemplo de un material mesoporoso ordenado que contenía un grupo fotocromico y cuyas propiedades podían ser modificadas.⁶¹

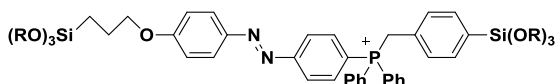


Figura 1.19. Sales de fosfonio sililadas que incorporan grupos azobenceno sintetizadas por Corriu.

Freixa y colaboradores sintetizaron una nueva familia de derivados de triarilfosfinas que contenían un grupo azobenceno con diferentes sustituciones *para* o *meta*. Además, sintetizaron un compuesto de fósforo que incorporaba tres grupos azobenceno en la molécula. Estos compuestos fueron sintetizados con el fin de coordinarlos a un centro metálico de Pt, y de este modo, estudiar el proceso de fotoisomerización. En dichos ejemplos, no observaron la inhibición del proceso de isomerización fotoquímica y/o térmica de los grupos azobenceno tras la coordinación al metal. Desafortunadamente, al utilizar dichos complejos fotocromicos en diversas aplicaciones catalíticas como hidroformilación, alquilación e hidrosililación, los experimentos preliminares mostraron una mínima influencia del proceso de isomerización sobre la catálisis (ver Figura 1.20).⁶²

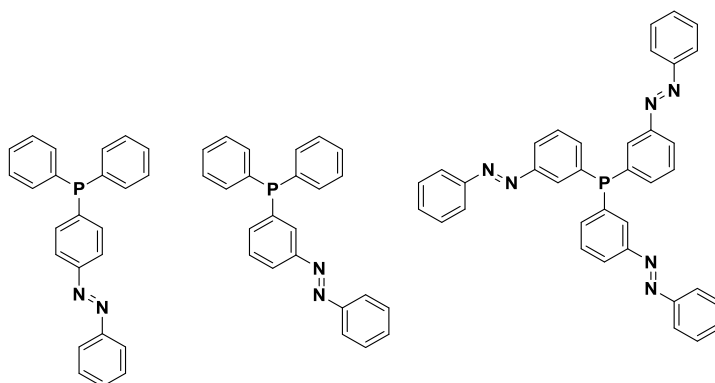
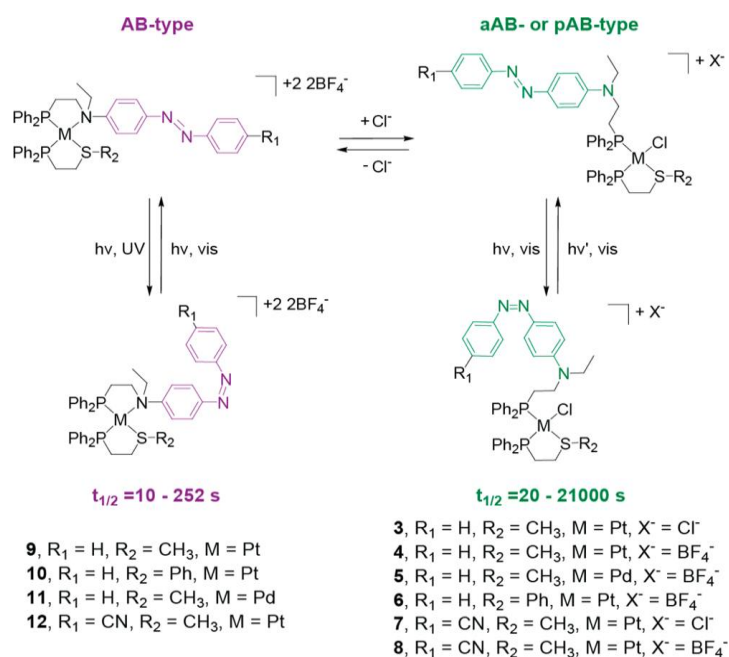


Figura 1.20 Derivados de triarilfosfinas fotocromicas sintetizados por Freixa.

En 2013, Mirkin y colaboradores publicaron una nueva familia de complejos de Pt(II) y Pd(II) con ligandos fosfina (monodentado (P) o quelato (P-N)) que contenían grupos azobenceno.⁶³ Tanto la fotoisomerización de los ligandos libres como la de los complejos fue estudiada siendo efectiva en la mayoría de los casos. El estudio realizado por Mirkin no fue realizado para ninguna aplicación concreta, sino para estudiar las propiedades fotofísicas y electrónicas de los complejos fotocromicos (ver Esquema 1.11).



Esquema 1.11. Familia de complejos de Pt(II) y Pd(II) con ligandos fosfina (monodentado (P) o quelato (P-N)) que incorporaban grupos azobenceno, descritos por Mirkin.

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado una serie de complejos de Ru(II) que contienen ligandos de tipo triarilfosfina que incorporan grupos azobencenos (ver Figura 1.21). Estos complejos fueron sintetizados con el propósito de ser utilizados como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de amoniaco borano, como fuente de producción de H_2 . Dichos complejos mostraron cambios significativos en las actividades catalíticas tras su irradiación a una determinada longitud de onda y constituyen el primer ejemplo de catalizadores para la generación de hidrógeno fotocontrolados.⁴²

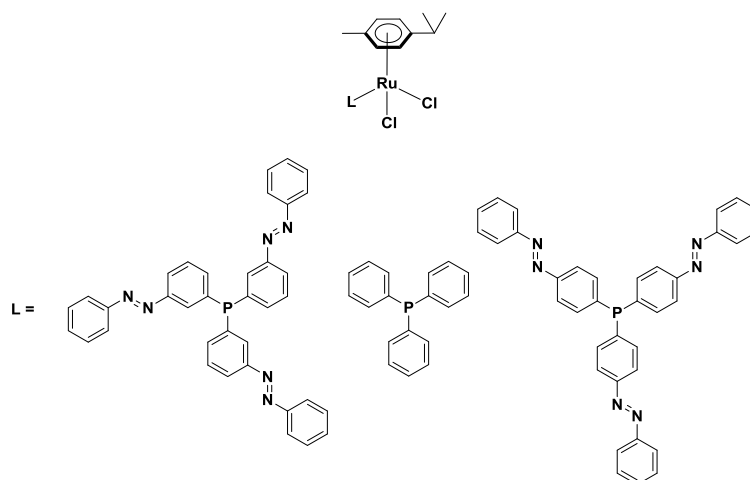
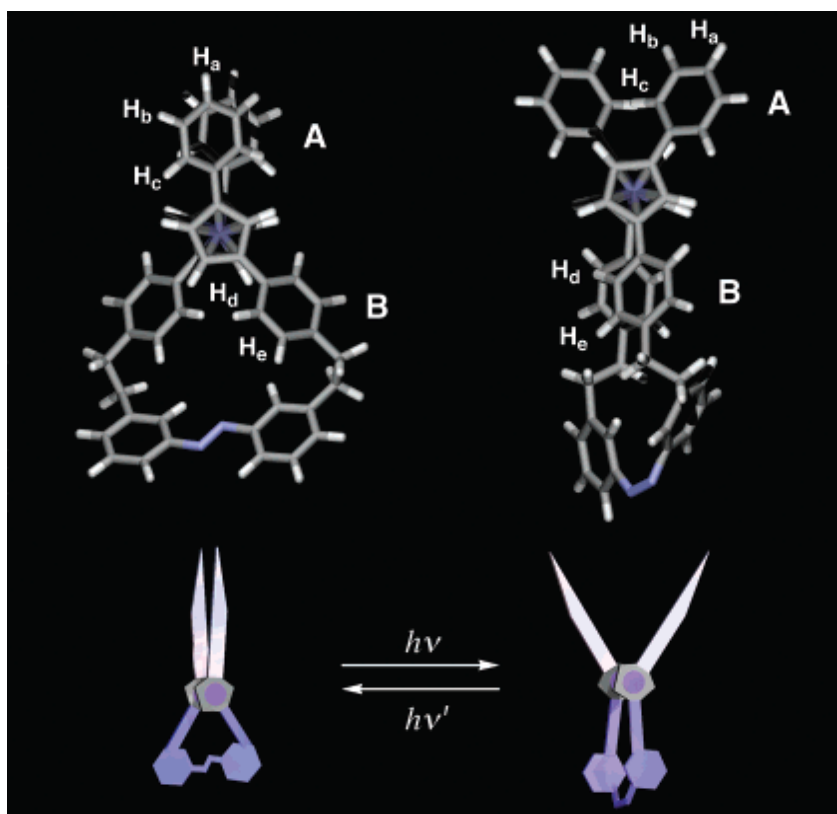


Figura 1.21. Complejos fotocromicos con ligandos derivados de triarilfosfinas sintetizados por Telleria.

1.2.4.3. Compuestos organometálicos fotocromicos con enlace metal-carbono

A pesar del gran número de aplicaciones que encuentran los complejos organometálicos, sólo se han descrito unos pocos ejemplos de este tipo de complejos que incorporan un grupo azobenceno en el ligando.

La mayoría de ejemplos de este tipo de compuestos se basan en la utilización de derivados del ferroceno al que se incorporan el grupo azobenceno en los ligandos ciclopentadienilos. Este tipo de compuestos ha despertado un gran interés debido a su utilización para la construcción de las llamadas “máquinas moleculares”. Su funcionamiento radica en el “movimiento” que ocurre durante la fotoisomerización reversible del azobenceno. Por ejemplo, destaca el ejemplo de las llamadas “tijeras moleculares” cuya fotoisomerización reversible simula los movimientos de apertura y cierre de unas tijeras (ver Esquema 1.12).^{64,65,66}



Esquema 1.12. Representación gráfica de las estructuras moleculares de los isómeros *E* (izquierda) y *Z* (derecha) de derivados de ferroceno que incorporan grupos azobenceno.

Estructuras optimizadas por cálculos DFT (B3LYP/3-21G*) (arriba), y la representación esquemática de su movimiento de apertura-cierre inducido por la fotoisomerización del grupo azobenceno (abajo). Esquema extraído de referencia 64.

En el año 2007, Yam y colaboradores describieron un macrociclo tetranuclear de Au(I) que contenía dos fragmentos de azobenceno con dos grupos alquinilo *para*-sustituidos, que se unían al centro metálico por enlaces metal-carbono (ligando monodentado) (ver Figura 1.22). Los estudios de fotoisomerización mostraron que tras la irradiación UV se producía la fotoisomerización $E \rightarrow Z$ del grupo azobenceno, mientras que la irradiación con luz visible promovía el proceso de isomerización inversa ($Z \rightarrow E$). Dicha fotoisomerización se veía inhibida tras la adición de iones Ag^+ como consecuencia de la coordinación de las unidades de plata al grupo alquinilo. Cuando se eliminaban los iones Ag^+ del sistema, se recuperaba el proceso de fotoisomerización.⁶⁷

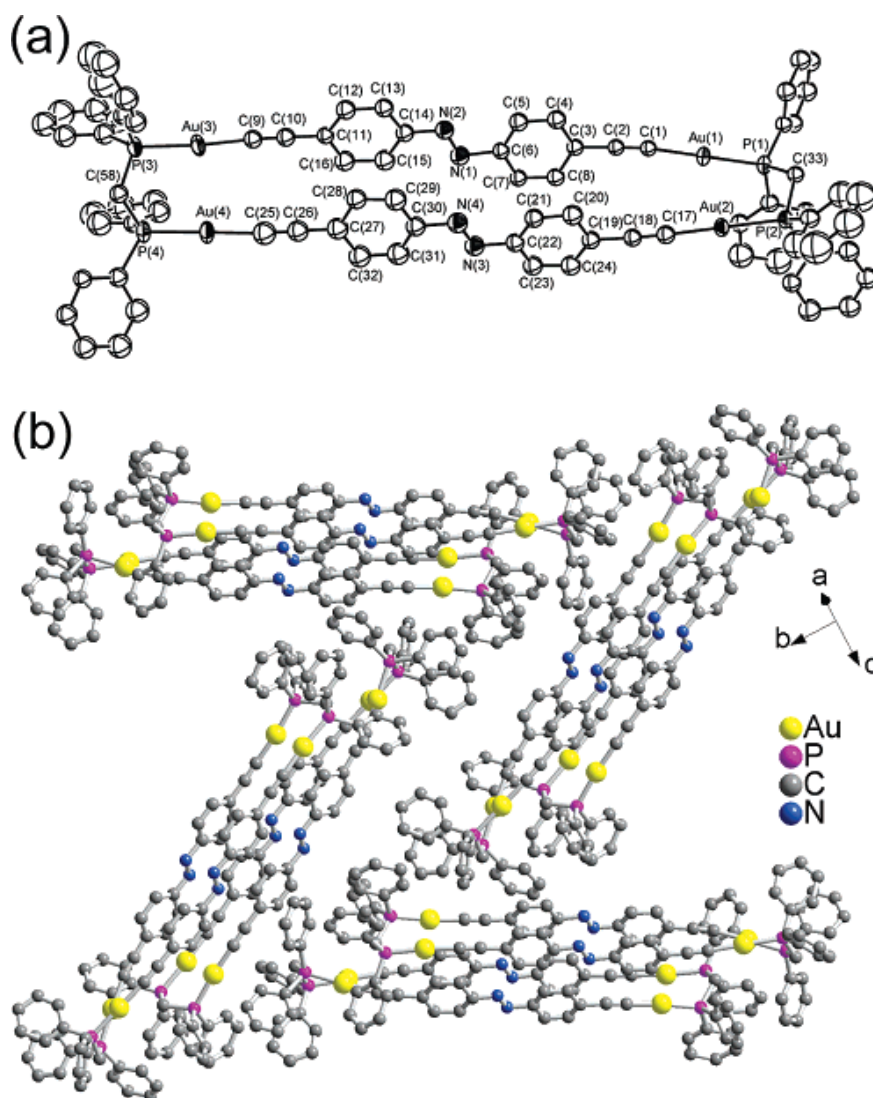


Figura 1.22 Macrociclo de Au que incorpora grupos azobenceno, descrito por Yam (figura extraída de referencia 67).

Durante estos últimos años algunos grupos de investigación han sintetizado compuestos organometálicos, con diversos metales de transición como, platino, oro o plata, que incorporan grupos azobenceno en sus moléculas (ver Tabla 1.1). Los ligandos monodentados eran los encargados de albergar el grupo azobenceno y de coordinarse con enlaces metal-carbono. En la mayoría de los casos, tras la coordinación del metal al ligando se mantuvo la fotocromicidad de la unidad azobenceno. Este tipo de compuestos no se han utilizado para ningún tipo de aplicación.

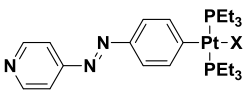
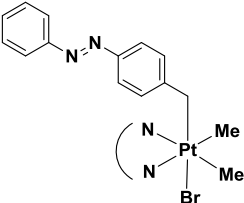
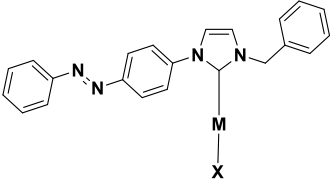
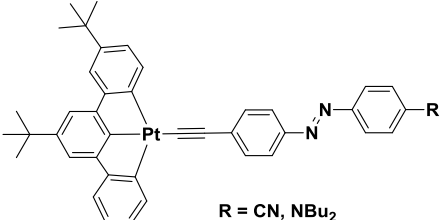
Referencia	Complejo	Año
68	 <p>X = Br, I</p>	2007
69		2013
70	 <p>M = Br, X = Ag; M = Cl, X = Au</p>	2013
71	 <p>R = CN, NBu₂</p>	2013

Tabla 1.1. Algunos de los complejos organometálicos con enlace metal-carbono que incorporan unidades azobenceno en sus moléculas.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Hasta donde nosotros sabemos, no hay ejemplos de complejos con ligandos tipo fenilpiridina que incorporen grupos azobenceno. Inspirados en

Capítulo 1

la diversidad de aplicaciones que poseen los complejos con ligandos fenilpiridina, el propósito de esta tesis es sintetizar una nueva familia de compuestos ciclotalados de Ir(III) y Ru(II), que incorporen un grupo azobenceno en el ligando **ppy**, como modelos iniciales en el estudio de su comportamiento fotocromico.

En particular, dichos complejos serán estudiados como potenciales especies en la obtención de una nueva generación de dispositivos fotosensibles para la producción de dispositivos electrofosforescentes (OLEDs) y como catalizadores fotocontrolables en la reacción de hidrosililación de iminas.

1.4. REFERENCIAS

-
- ¹ J. Zmija and M. J. Malachowski, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **2010**, 41, 48–56.
- ² H. Bouas-Laurent and H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 639–665.
- ³ K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, and R. Métivier, *Introduction: Organic Photochromic Molecules*, **2016**, 1–45. H. Tian and J. Zhang (Ed.), *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Wiley.
- ⁴ A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browne and D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3719–3759.
- ⁵ E. Mitscherlich, *Ann. Pharm.* **1834**, 12, 311–314.
- ⁶ G. S. Hartley, *Nature*, **1937**, 140, 281–282.
- ⁷ E. V. Brown, G. R. Grunneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 621–627.
- ⁸ M. Ribagorda, E. Merino, *An. Quím.*, **2009**, 105, 290–299.
- ⁹ E. Merino and M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1071–1090.
- ¹⁰ P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 648–652.
- ¹¹ Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi and C. J. Barrett, *Polym. Bull.*, **2012**, 69, 967–1006.
- ¹² I. Conti, M. Garavelli and G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5216–5230.
- ¹³ L. Brzozowski and E. H. Sargent, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2001**, 12, 483–489.
- ¹⁴ C. R. Crecca and A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8188–8203.
- ¹⁵ Y. Dou, Y. Hu, S. Yuan, W. Wu and H. Tang, *Molecular Physics*, **2009**, 107, 2, 181–190.
- ¹⁶ H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1809–1825.
- ¹⁷ A. A. Beharry and G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4422–4437.
- ¹⁸ C. Dohno, S. Uno and K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11898–11899.
- ¹⁹ R. Klajn, P. J. Wesson, K. J. M. Bishop, and B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7035–7039.
- ²⁰ Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, and B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11018–11020.
- ²¹ S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Trans.*, **2008**, 3260–3364.
- ²² H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1468–1475.
- ²³ M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 125–135.
- ²⁴ A. Bianchia, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgia and F. Pina, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 260, 156–215.

- ²⁵ Y. Hasegawa, T. Nakagawa and T. Kawai, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2643–2651.
- ²⁶ J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coordination Chemistry Reviews*, **2008**, 252, 32–56.
- ²⁷ R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 18–23.
- ²⁸ J. Otsuki, M. Tsujino, T. Iizaki, T. Araki, M. Seno, K. Takatera and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7895–7896.
- ²⁹ J. Otsuki, A. Imai, K. Sato, D.-M. Li, M. Hosoda, M. Owa, T. Akasaka, I. Yoshikawa, K. Araki, T. Suenobu and S. Fukuzumi, *Chem. – Eur. J.*, **2008**, 14, 2709–2718.
- ³⁰ J. Otsuki, K. Sato, M. Tsujino, N. Okuda, K. Araki and M. Seno, *Chem. Lett.*, **1996**, 847–848.
- ³¹ J. Otsuki, N. Omokawa, K. Yoshiba, I. Yoshikawa, T. Akasaka, T. Suenobu, T. Takido, K. Araki and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3057–3066.
- ³² S. Kume, M. Kurihara and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2001**, 1656–1657.
- ³³ S. Kume, M. Kurihara and H. Nishihara, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2002**, 5, 189–191.
- ³⁴ K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai, and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9056–9067.
- ³⁵ R. Sakamoto, S. Kume, M. Sugimoto and H. Nishihara, *Chem. – Eur. J.*, **2009**, 15, 1429–1439.
- ³⁶ R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2005**, 1215–1217.
- ³⁷ S. Umeki, S. Kume and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4925–4933
- ³⁸ S. Umeki, S. Kume and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 204–205.
- ³⁹ S. Kume, M. Murata, T. Ozeki and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 490–491.
- ⁴⁰ O. S. Wenger, L. M. Henling, M. W. Day, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2955–2958.
- ⁴¹ A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar and Z. Freixa, *Organometallics*, **2015**, 34, 5513–5529.
- ⁴² A. Telleria, P. W. N. M. van Leeuwen and Z. Freixa, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3569–3578.

- ⁴³ A. Telleria, *Azobenzene-appended iridium(III) and ruthenium (II) complexes. Screening of applications*, tesis doctoral, 2016.
- ⁴⁴ T. Akasaka, J. Otsuki and K. Araki, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 130–136.
- ⁴⁵ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 7143–7150.
- ⁴⁶ T. Yutaka, M. Kurihara, K. Kubo and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3438–3439.
- ⁴⁷ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4986–4995.
- ⁴⁸ S. Hayami, K. Inoue, S. Osaki and Y. Maeda, *Chem. Lett.*, **1998**, 987–988.
- ⁴⁹ V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau and L.-X. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1461–1468.
- ⁵⁰ A. Das, J. P. Maher, J. A. McCleverty, J. A. Navas Badiola and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 681–686
- ⁵¹ S. S. Sun and A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8956–8967.
- ⁵² S.-S. Sun, J. A. Anspach and A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1862–1869.
- ⁵³ V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau and K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 259–261.
- ⁵⁴ V. W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B. W.-K. Chu, and N. Zhu, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4911–4918.
- ⁵⁵ G. Pourrieux, F. Fagalde, I. Romero, X. Fontrodona, T. Parella and N. E. Katz, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4084–4091.
- ⁵⁶ J. Otsuki_ and K. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1537–1544.
- ⁵⁷ J. Otsuki, K. Narutaki, and J. M. Bakke, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 3, 356–357.
- ⁵⁸ M. J. Alder, W. I. Cross, K. R. Flower and R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *568*, 279–285.
- ⁵⁹ M. J. Alder, K. R. Flower and R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *629*, 153–159.
- ⁶⁰ M. J. Alder, W. I. Cross, K. R. Flower and R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *590*, 123–128.
- ⁶¹ E. Besson, A. Mehdi, V. Matura, Y. Guari, C. Reyé and R. J. P. Corriu, *Chem. Commun.*, **2005**, 1775–1777.
- ⁶² M. D. Segarra-Maset, P. W. N. M. van Leeuwen, and Z. Freixa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2075–2078.

- ⁶³ J. S. Park, A. M. Lifschitz, R. M. Young, J. Mendez-Arroyo, M. R. Wasielewski, C. L. Stern and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16988–16996.
- ⁶⁴ T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5612–5613.
- ⁶⁵ T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Nature*, **2006**, *440*, 512–515.
- ⁶⁶ T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Chem. Commun.*, **2007**, 1441–1443.
- ⁶⁷ H.-S. Tang, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *Organometallics*, **2007**, *26*, 22–25.
- ⁶⁸ O. Zenkina, M. Altman, G. Leitus, L. J. W. Shimon, R. Cohen, and M. E. van der Boom, *Organometallics* **2007**, *26*, 4528–4534.
- ⁶⁹ M. E. Moustafa, M. S. McCready, and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2552–2557.
- ⁷⁰ M. Kaiser, S. P. Leitner, C. Hirtenlehner, M. List, A. Gerisch and U. Monkowius, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14749–14756
- ⁷¹ P. Savel, C. Latouche, T. Roisnel, H. Akdas-Kilig, A. Boucekkine and J.-L. Fillaut, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16773–16783.

Capítulo 2.

Ligandos.
Síntesis y caracterización

Gran parte de los compuestos organometálicos utilizados en este trabajo de investigación, contienen ligandos derivados de 2-fenilpiridina (**H-ppy**). Esta especie, por reacción con ciertos metales de transición actúan como ligandos en forma de quelato, uniéndose al centro metálico a través del par electrónico libre del nitrógeno y del átomo de carbono en posición 2 del fenilo, tras una activación C-H de éste, resultando un ligando formalmente aniónico (**ppy**).

Además, se ha realizado un pequeño estudio con un ligando derivado de la acetilacetona (**H-acac**). En este caso, mediante la desprotonación de la acetilacetona se forma el ligando quelato, acetilacetonato (**acac**), que se coordina, como un ligando monoaniónico, al centro metálico a través de los dos oxígenos de los grupos carbonilo.

En los compuestos organometálicos, la función de los ligandos coordinados al centro metálico, además de dar estabilidad al complejo, es la de modificar sus propiedades. Los ligandos se consideran modificadores "estáticos" de los centros metálicos, actuando como meros espectadores en las reacciones en las que estos intervienen. Sin embargo, en la actualidad, existen algunos ligandos que además de actuar como simples modificadores de las propiedades de los complejos, incorporan ciertas unidades funcionales en su estructura. Por ejemplo, pueden incorporar grupos reactivos adicionales o "interruptores moleculares" que les dotan de sensibilidad a los cambios de su entorno.¹ Dichos ligandos, convierten a sus complejos en entidades "dinámicas" que potencialmente pueden modificar sus propiedades en respuesta a diversos estímulos externos (pH, luz, etc.).

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es el desarrollo de compuestos organometálicos que potencialmente puedan responder a la irradiación. La estrategia utilizada es la de incorporar al ligando un interruptor molecular sensible a la luz, en concreto en este trabajo nos centraremos en el grupo azobenceno. El azobenceno es uno de los interruptores moleculares más estudiados y, probablemente, el fotointerruptor más frecuentemente utilizado para dotar a ciertas moléculas de fotosensibilidad. Las unidades azobenceno experimentan una isomerización reversible fotoinducida del isómero *trans* al isómero *cis*, por lo que diversas propiedades de las moléculas que lo contengan pueden verse modificadas de forma reversible, tales como el

momento dipolar, la forma geométrica o la deslocalización electrónica extendida.²

En la actualidad, existe un gran número de ligandos con grupos azobenceno, siendo los más relevantes los ligandos neutros con nitrógeno o fósforo: fosfina,^{3,4,5,6} 2,2'-bipiridina,^{7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17} terpiridina^{8,18,19,20,21} o ligandos que actúan como puente azobis(4-piridina).^{22,23,24,25,26,27,28} Adicionalmente, también existen ligandos aniónicos, como por ejemplo acetilacetona, que incorporan el grupo azobenceno en su estructura.^{29,30,31} Sin embargo, los ligandos presentados en este trabajo de investigación son los primeros ligandos de tipo **ppy** que incorporan este grupo.^{32,33}

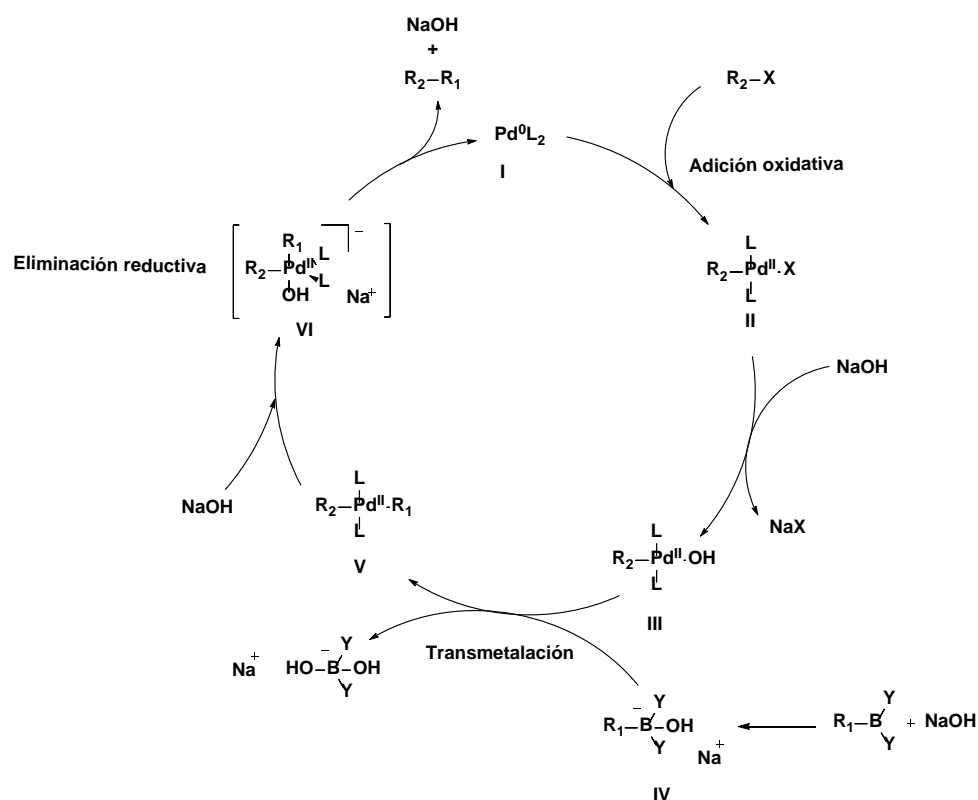
Por esta razón, nos planteamos la síntesis de una serie de ligandos que incorporan grupos azobenceno así como un ejemplo de un ligando acetilacetona que también incorpora dicha unidad fotosensible. Estos ligandos serán utilizados en la síntesis de complejos ciclotmetalados de Ir(III) y Ru(II), tal y como se discutirá en capítulos posteriores. Uno de los propósitos de este trabajo de investigación es estudiar si las propiedades fotocromáticas de los ligandos con el grupo azobenceno se transfieren al metal tras la coordinación de estos ligandos.

Puesto que en todas las rutas sintéticas planteadas para la obtención de los ligandos fenilpiridina y acetilacetona que incorporan el grupo azobenceno se utiliza un acoplamiento de tipo Suzuki en una o varias de sus etapas sintéticas, se ha considerado oportuno incluir una breve descripción de esta reacción y de las condiciones de reacción que se utilizarán con mayor frecuencia (ver Esquema 2.1). Esta reacción se puede describir como un acoplamiento cruzado, catalizado por un complejo de paladio, entre un compuesto aril o vinil borónico ($R_1-B(Y)_2$) y un haluro de vinilo o arilo (R_2-X) en presencia de una base aniónica, dando como resultado la formación de un enlace C-C. La función de la base en la reacción siempre ha sido un tema de debate. En 2011, los grupos de investigación de Amatore y Jutand propusieron que ésta podía desempeñar hasta tres funciones: 1) formación de la especie metálica implicada en la etapa de transmetalación 2) activación del ácido borónico implicado también en esta etapa y 3) aceleración de la etapa de eliminación reductiva.³⁴



Esquema 2.1. Reacción general de Suzuki

El mecanismo de la reacción general de Suzuki se detalla en el Esquema 2.2. Dicho mecanismo comienza con la adición oxidativa de un haluro vinílico o aromático (R_2-X) a un compuesto de Pd(0), generando el compuesto de Pd(II) (II). A continuación, la base activa este compuesto formando el oxocomplejo de Pd(II) (III). Simultáneamente, la base reacciona con el alquilo borónico ($R_1-B(Y)_2$) formando el ácido organoborónico (IV), mucho más oxofílico, favoreciendo de este modo la reacción de transmetalación.³⁴ Dicha reacción, entre estos dos compuestos, forma la especie organometálica $R_2-Pd^{II}L_2-R_1$. Finalmente, mediante una eliminación reductiva que también puede estar facilitada por la base, vía intermedio de reacción VI, se forma el producto de acoplamiento R_2-R_1 , recuperando la especie de Pd^0L_2 (I).³⁴



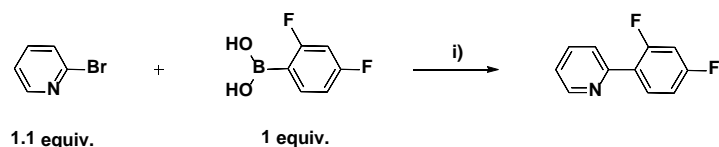
Esquema 2.2. Mecanismo general de la reacción de Suzuki con NaOH como base.

Aunque existe una gran variedad de complejos de paladio que pueden ser empleados como precatalizadores en esta reacción, tal y como menciona Suzuki en su artículo de revisión, el más utilizado es el complejo $Pd(PPh_3)_4$.³⁵ Otros precatalizadores como $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ y $Pd(OAc)_2$ también presentan

buenos resultados en este tipo de reacciones, sin embargo, en estos casos es necesaria la utilización de ligandos de tipo fosfina, tanto para estabilizar el paladio, como para reducir estos complejos de Pd(II) a su forma activa de Pd(0).^{36,37,38,39}

Tradicionalmente, este tipo de reacciones se llevan a cabo en disolventes como THF, tolueno, DME, DMF o dietil éter, y la base más comúnmente utilizada es Na₂CO₃. Sin embargo, esta base es a menudo ineficaz con sustratos con fuertes impedimentos estéricos. En tales casos se obtienen mejores resultados con bases como Cs₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, Ba(OH)₂ o K₃PO₄. Dichas bases se introducen en forma de disolución acuosa en el medio de reacción, que en la mayoría de los casos finalmente es una emulsión bifásica.

En 2004, los grupos de investigación de Beeby y Fairlamb, describieron un método sintético basado en la reacción de Suzuki para la obtención de ligandos derivados de fenilpiridina mediante el acoplamiento de 2-bromopiridina y derivados aril borónicos.⁴⁰ En este procedimiento se utiliza Pd(PPh₃)₄ como catalizador a 80 °C en THF, además de una solución acuosa de Na₂CO₃ como base (ver ejemplo en el Esquema 2.3).



Esquema 2.3. Condiciones generales para la obtención de ligandos de tipo fenilpiridina mediante la reacción de Suzuki: i) Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1 M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h.

Excepto en algún caso excepcional, este tipo de reacción y condiciones se utilizarán en este trabajo de investigación para la síntesis del esqueleto fenilpiridina, y son las que consideraremos condiciones generales para esta reacción. Estas condiciones fueron modificadas únicamente en los casos en los que esta metodología no dio buenos resultados o existía otro procedimiento experimental ya descrito para el producto, siendo detalladas en cada proceso sintético de forma individual.

2.1. LIGANDOS DERIVADOS DE 2-FENILPIRIDINA QUE INCORPORAN EL GRUPO AZOBENCENO

Para este trabajo de investigación se sintetizaron siete ligandos derivados de fenilpiridina que incluyen el grupo azobenceno (ver Imagen 2.1). Los ligandos 1–3 incorporan un grupo azobenceno en el fragmento de fenilo, respondiendo de este modo a las tres posibles sustituciones (4, 3 y 2), a las que denominaremos *para*, *meta* y *orto*, respectivamente. Además, se sintetizaron los ligandos 4 y 5 con el objetivo de aumentar la distancia entre el azobenceno y el centro metálico, manteniendo la conjugación electrónica. Finalmente, los ligandos 6 y 7, que contienen el grupo azobenceno en el fragmento fenilo o piridilo de la fenilpiridina, poseen espaciadores entre los grupos azobenceno y fenilpiridina ($-\text{OCH}_2-$ y $-\text{CH}_2-$ respectivamente), con el objeto de interrumpir la conjugación electrónica entre el grupo azobenceno y la fenilpiridina.

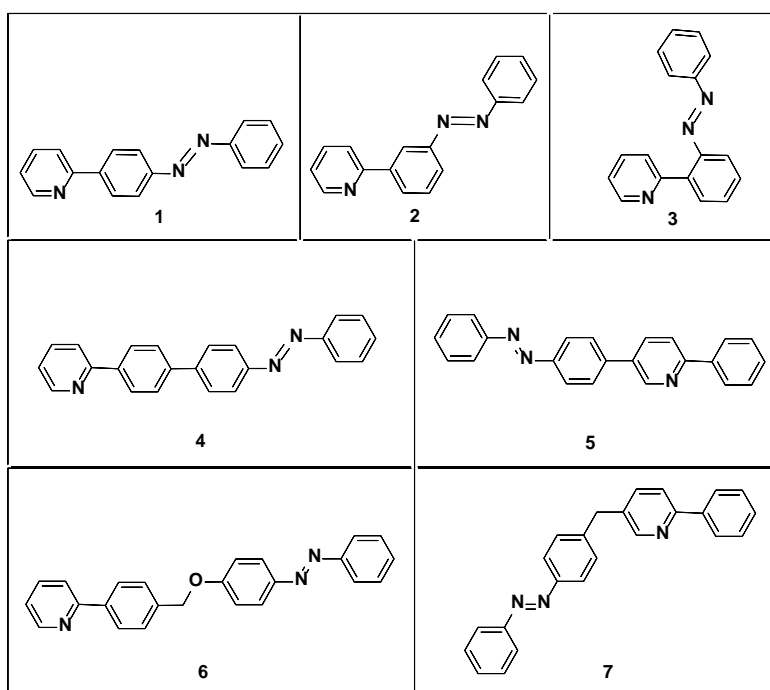
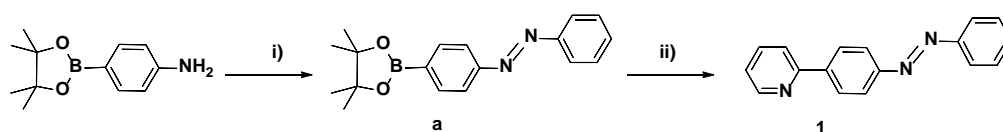


Imagen 2.1. Ligandos derivados de fenilpiridina utilizados en este trabajo de investigación que incorporan el grupo azobenceno.

2.1.1. LIGANDOS 1, 2 y 3

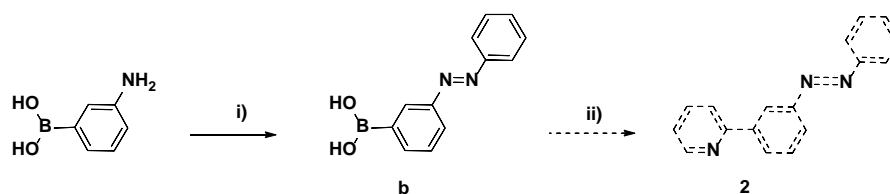
La estrategia sintética más frecuentemente utilizada para la síntesis de derivados de azobenceno consiste en la condensación entre compuestos nitroso-aromáticos y anilinas. Basándonos en esta metodología, se obtuvo un

primer lugar el ligando **1**, que incorpora el grupo azobenceno en la posición *para* del fragmento fenilo respecto al fragmento piridilo (ver Esquema 2.4). Siguiendo el protocolo descrito por Harvey,⁴¹ el compuesto intermedio, éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (**a**), se obtuvo vía condensación en medio ácido del éster de pinacol del ácido 4-aminofenilborónico y nitrosobenceno. Después, mediante la reacción de Suzuki entre el compuesto organoborado previamente sintetizado **a** y 2-bromopiridina, utilizando las condiciones generales descritas anteriormente se obtuvo el producto de acoplamiento cruzado deseado, que es el ligando **1**, como un sólido naranja con un rendimiento del 70%.



Esquema 2.4. Ruta sintética para la obtención del ligando **1**. i) Nitrosobenceno (1.5 equiv.), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 3.5 h. Rendimiento: 95%. ii) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1 M aq., 1.6 equiv.), $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 70%.

Cuando se utilizó el mismo procedimiento sintético para la síntesis del ligando **2**, se obtuvieron resultados poco prometedores (ver Esquema 2.5). La primera etapa, descrita por el grupo de Owashi con un rendimiento del 30%, consiste en la reacción de condensación entre ácido 3-aminofenilborónico y nitrosobenceno (1.5 equiv.) en ácido acético glacial a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener el compuesto intermedio ácido 3-azofenilborónico (**b**).⁴² Sin embargo, al realizar dicha síntesis, no se consiguió el producto esperado. En su lugar, se obtuvo el compuesto azoxibenceno procedente de la reacción de homoacoplamiento del nitrosobenceno, recuperando el ácido 3-aminofenilborónico sin reaccionar.



Esquema 2.5. Ruta sintética para la obtención del ligando **2**. i) Nitrosobenceno, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 3.5 h. ii) 2-Bromopiridina, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, Na_2CO_3 (1 M aq.), $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h.

Como se puede observar en el espectro de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) del crudo de reacción (ver Figura 2.1) aparece un único juego

de señales que se han identificado como las debidas al azoxibenceno, descritas en la literatura.⁴³

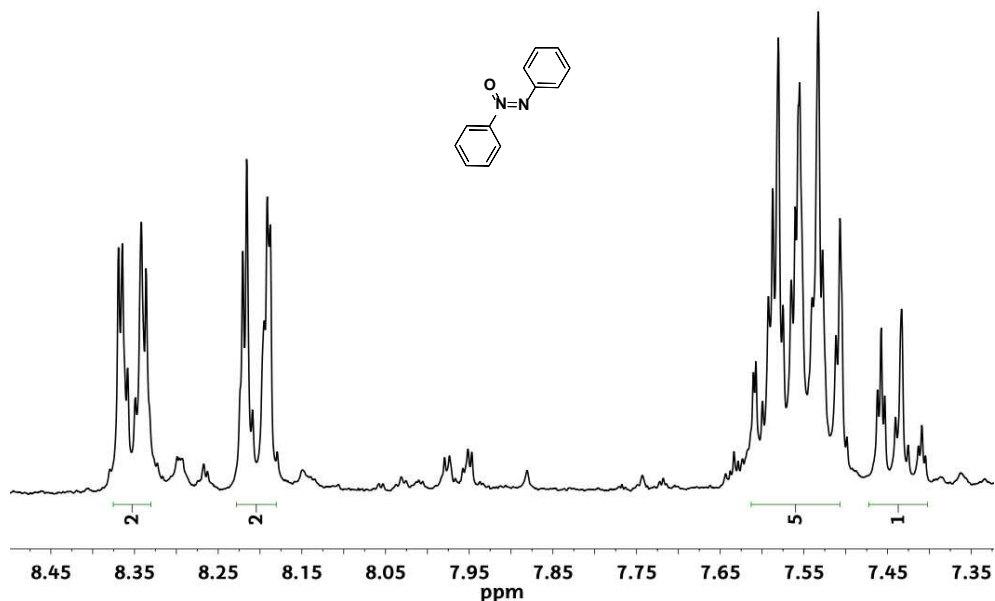
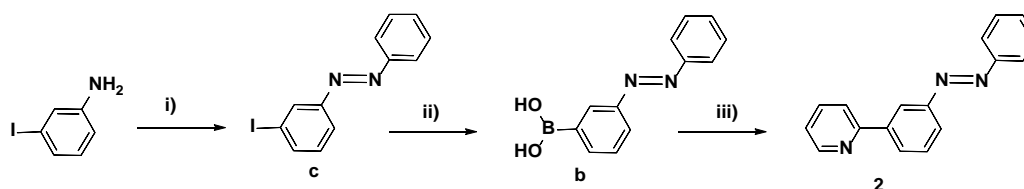


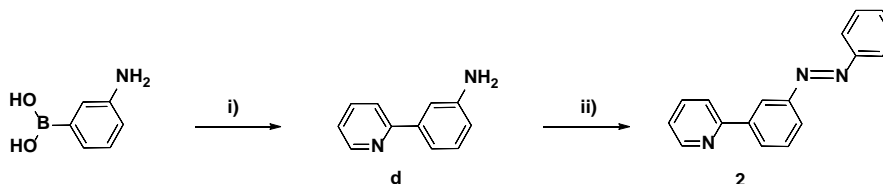
Figura 2.1. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN del crudo de reacción de la síntesis del compuesto intermedio **b** en CDCl_3 , 300 MHz.

Debido a la nula reactividad observada en la etapa de condensación entre el ácido 3-aminofenilborónico y nitrosobenceno para la obtención del intermedio **b**, se decidió diseñar una nueva ruta sintética para la obtención de este intermedio, partiendo en este caso de 2-iodoanilina (ver Esquema 2.6). En primer lugar se sintetizó 3-iodoazobenceno (**c**) mediante una condensación, en ácido acético glacial de nitrosobenceno y 3-iodoanilina.³ A continuación, para la síntesis del ácido 3-azofenilborónico se utilizó el procedimiento sintético descrito por Kano para el ácido 2-azofenilborónico.⁴⁴ A una disolución del 3-iodoazobenceno en Et_2O se le añadió $n\text{-BuLi}$ y borato de trimetilo a $-112\text{ }^\circ\text{C}$ y, tras 15 horas de reacción, se adicionó ácido sulfúrico diluido a $0\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo **b** con un rendimiento del 80%. Los datos espectroscópicos coinciden con los publicados anteriormente para este compuesto.⁴⁵ Finalmente, y como en la síntesis del ligando **1**, el ligando **2** se sintetizó mediante un acoplamiento de Suzuki, utilizando la metodología general, entre el compuesto intermedio **b** y 2-bromopiridina. El producto esperado se aisló como una sustancia oleosa roja con un rendimiento global del 47%.



Esquema 2.6. Ruta sintética para la obtención del ligando **2**. i) Nitrosobenceno (1 equiv.), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 15 h. Rendimiento: 74%. ii) *n*-BuLi (1.1 equiv.), Et_2O , $-112\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (1.1 equiv.), Et_2O , $-112\text{ }^\circ\text{C}$; dil. H_2SO_4 , $0\text{ }^\circ\text{C}$. Rendimiento: 80%. iii) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1M aq., 1.6 equiv.), $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 79%.

Alternativamente, el ligando **2** se obtuvo también a través de otra ruta sintética más directa (ver Esquema 2.7). En este caso, se invirtió el orden de las etapas de reacción, realizando en primer lugar la reacción de Suzuki, y a continuación la reacción de condensación. Así, el compuesto 2-(3-aminofenil)piridina (**d**) se obtuvo a partir de la reacción de Suzuki entre 2-bromopiridina y el ácido 3-aminofenilborónico utilizando las condiciones generales.⁴⁶ Posteriormente, vía condensación de **d** con nitrosobenceno en ácido acético a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3.5 h, se obtuvo el ligando **2** con un rendimiento global del 32%.

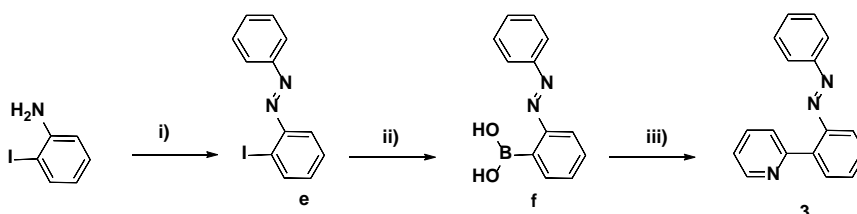


Esquema 2.7. Ruta sintética alternativa para la obtención del ligando **2**. i) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1M aq., 1.6 equiv.), $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 64%. ii) Nitrosobenceno (1 equiv.), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3.5 h. Rendimiento: 50%.

Realizando una comparación de los rendimientos globales de las rutas sintéticas ensayadas para la obtención del ligando **2**, se concluyó que la óptima era aquella en la que se empleaba 3-iodoanilina como producto de partida.

Basándonos en estos resultados, se ideó una ruta sintética análoga para la obtención del ligando **3** (ver Esquema 2.8). El compuesto 2-iodoazobenceno (**e**) se sintetizó mediante la reacción de condensación en medio ácido entre 2-iodoanilina y nitrosobenceno.⁴⁷ Este se disolvió en éter y se hizo reaccionar con *n*-BuLi y borato de trimetilo a $-112\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez transcurrido el tiempo de reacción estipulado, y tras la adición de una disolución diluida de ácido

sulfúrico a 0 °C sobre la mezcla de reacción, se obtuvo el compuesto **f** con un rendimiento del 73%.⁴⁴ Finalmente, la síntesis del ligando **3** se llevó a cabo mediante un acoplamiento de Suzuki entre el compuesto **f** y 2-bromopiridina utilizando las condiciones experimentales generales descritas anteriormente. El producto de acoplamiento cruzado esperado se aisló como un producto oleoso rojo con un rendimiento global del 32%.



Esquema 2.8. Ruta sintética para la obtención del ligando **3**. i) Nitrosobenceno (1 equiv.), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3.5 h. Rendimiento: 54%. ii) $n\text{-BuLi}$ (1.1 equiv.), Et_2O , -112 °C; $\text{B}(\text{OMe})_3$ (1.1 equiv.), Et_2O , -112 °C; dil. H_2SO_4 , 0 °C. Rendimiento: 73%. iii) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1M aq, 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimiento: 80%.

La influencia de la posición del grupo azobenceno sobre el fragmento piridilo del ligando fenilpiridina se hace evidente observando los espectros de ^1H -RMN de los ligandos **1-3** (ver Figura 2.2). En dichos espectros se puede observar que las señales asignadas a los protones 1 (~8.7 ppm) y 2 (~7.4 ppm) de los tres ligandos presentan desplazamientos químicos muy similares. En el ligando **3**, que es el que posee el grupo azo más próximo al fragmento piridilo de la **ppy**, las señales de los protones 3 y 4 aparecen a desplazamientos químicos significativamente más bajos en comparación con los de los ligandos **1** y **2**. El protón 3 experimenta un desplazamiento desde 7.93 ppm (ligando **1**) a 7.86 ppm (ligando **3**) debido a la proximidad del grupo azo. En el caso del protón 4, la diferencia en el desplazamiento químico es mayor, desde 8.03 ppm (ligando **1**) a 7.60 ppm (ligando **3**), ya que el grupo azo se encuentra más próximo a este protón.

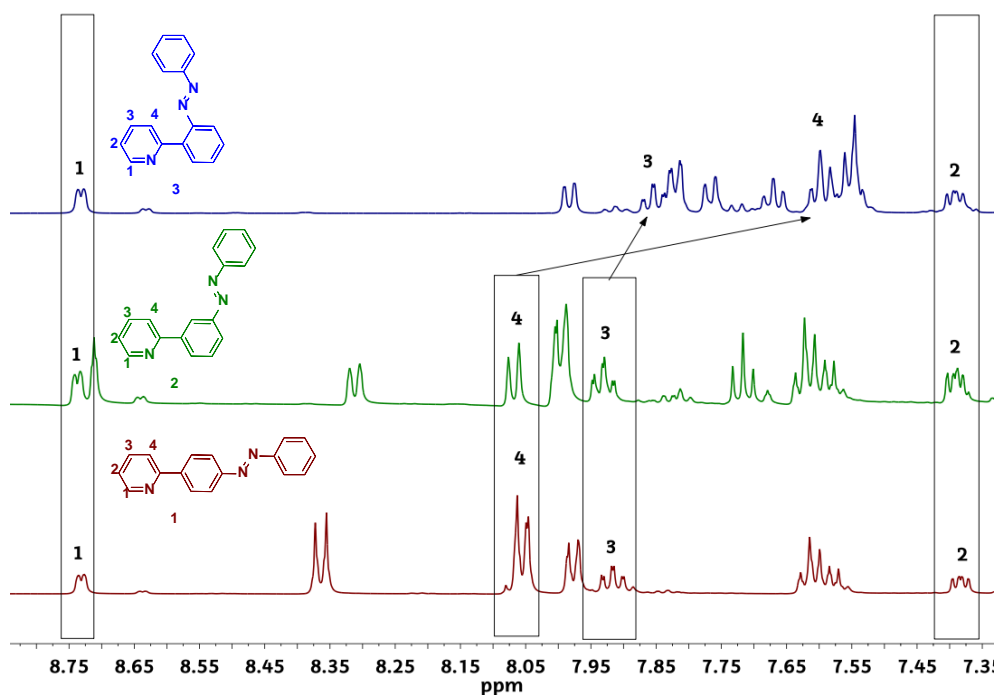


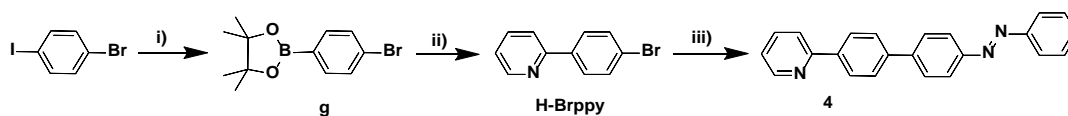
Figura 2.2. Espectros ^1H -RMN de los ligandos 1–3 en acetona- d_6 , 500 MHz.

2.1.2. LIGANDOS 4 y 5

Los ligandos **4** y **5**, que poseen un grupo azobenceno unido a los fragmentos fenilo y piridilo, se sintetizaron a partir de las fenilpiridinas bromadas (**H-Brppy** y **H-ppyBr**, respectivamente) mediante un acoplamiento de Suzuki con el éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (**a**). Estos ligandos únicamente fueron utilizados como compuestos aislados para estudios comparativos, ya que tal y como se explicará en el próximo capítulo, existe la posibilidad de construir este tipo de ligandos *a posteriori* sobre el complejo ciclotalado bromado del metal de transición.

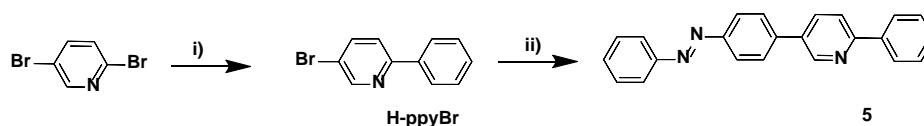
El ligando **4** que posee el grupo azobenceno en la posición 4 del fenilo respecto del fragmento piridilo, se obtuvo a través de una ruta sintética en tres etapas (ver Esquema 2.9). La primera etapa consistió en una reacción de acoplamiento entre 4-bromiodobenceno y pinacolborano en THF catalizada por CuI, para obtener el compuesto **g**.⁴⁸ En una segunda etapa, y mediante un acoplamiento de Suzuki con 2-bromopiridina, siguiendo el procedimiento experimental descrito para el producto **H-Brppy**,⁴⁹ se aisló **H-Brppy** con un rendimiento del 94%. Finalmente, mediante una reacción de Suzuki entre **H-Brppy** y el éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (**a**), utilizando las

condiciones estándar, se obtuvo el ligando **4** como un sólido naranja y con un rendimiento del 60%.



Esquema 2.9. Ruta sintética para la obtención del ligando **4**. i) pinacolborano (1.5 equiv.), CuI (0.1 equiv.), NaH (1.5 equiv.), THF, 25 °C, 15 h. Rendimiento: 100%. ii) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), etanol/DME (1/1, v/v), Na₂CO₃ (2 M aq., 2.7 equiv.), 95 °C, 15 h. Rendimiento: 94%. iii) Éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (1.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1 M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimientos: 60%.

El ligando **5**, se sintetizó utilizando un procedimiento análogo, a partir de **H-ppyBr** que posee el grupo bromo en la posición 5 de la 2-fenilpiridina (ver Esquema 2.10). La fenilpiridina (**H-ppyBr**) se obtuvo siguiendo el procedimiento experimental descrito en la literatura,⁵⁰ mediante una reacción de Suzuki catalizada por paladio entre 2,5-dibromopiridina y 4,4',5,5'-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano (ambos comerciales) a 100 °C en una mezcla etanol/tolueno. El producto deseado, **H-ppyBr**, se aisló como un polvo blanco con un rendimiento del 89%. A continuación, mediante una reacción de Suzuki entre **H-ppyBr** y el éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (**a**), utilizando las condiciones estándar, se obtuvo el ligando **5** como un sólido naranja y con un rendimiento del 88%.

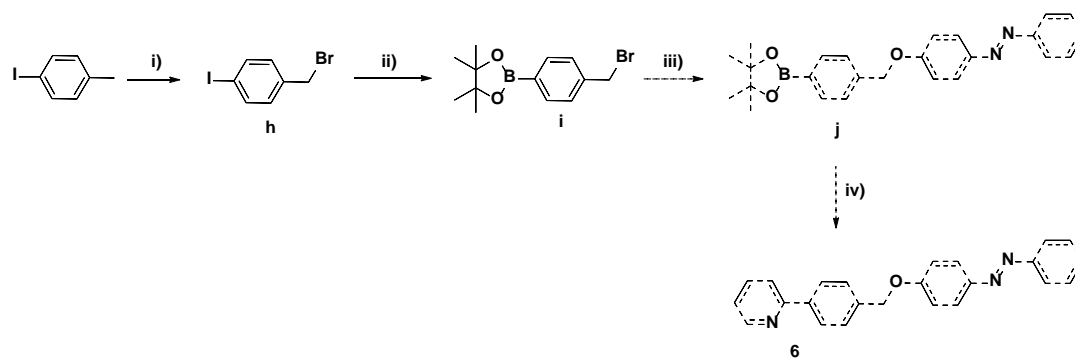


Esquema 2.10. Ruta sintética para la obtención del ligando **5**.

i) 4,4',5,5'-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano (0.9 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), etanol/tolueno (3/5, v/v), Na₂CO₃ (2 M aq., 2.7 equiv.), 100 °C, 5 h. Rendimiento: 89%. ii) Éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico (1.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1 M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimientos: 88%.

2.1.3. LIGANDO 6

Como se ha mencionado anteriormente, el ligando **6** se diseñó para introducir un espaciador -OCH₂- entre el azobenceno y el fragmento fenilo del ligando **ppy**, y la ruta sintética propuesta inicialmente es la que se muestra en el Esquema 2.11.



Esquema 2.11. Ruta sintética para la obtención del ligando **6**. i) N-bromosuccinimida (NBS), peróxido de benzoilo (BPO), CCl_4 , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h. ii) Pinacolborano, CuI, NaH, THF, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h.; disol. sat. NH_4Cl . iii) 4-(fenilazo)fenol, NaOH, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (20/3, v/v), $95\text{ }^\circ\text{C}$, 48 h. iv) 2-Bromopiridina, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, Na_2CO_3 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h.

Partiendo del compuesto 4-iodotolueno, se sintetizó el intermedio bromometil-4-iodobenceno (**h**) mediante una reacción de monobromación con N-bromosuccinimida utilizando peróxido de benzoilo en CCl_4 durante 2 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Este producto monobromado **h** se obtuvo con un rendimiento del 52%.⁵¹ Sin embargo, cuando se procedió a la reacción de acoplamiento catalizada por CuI (0.1 equiv.) del compuesto **h** con pinacolborano (1.5 equiv.) y NaH (1.5 equiv.), no se obtuvo el compuesto **i** esperado. En su lugar, se obtuvo un compuesto con dos grupos dioxoborolano (ver Figura 2.3) de acuerdo a las señales del espectro de ^1H -RMN del producto obtenido que coinciden con las publicadas para este producto.⁵² Esto posiblemente sea debido a la presencia de dos halógenos (iodo y bromo) en el sustrato, que favorecen su sustitución por grupos borónicos.

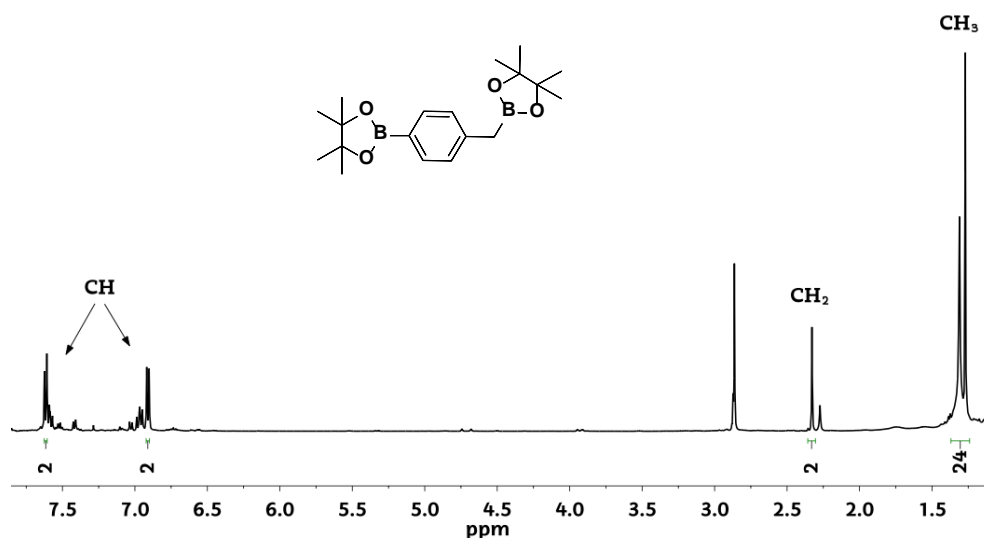
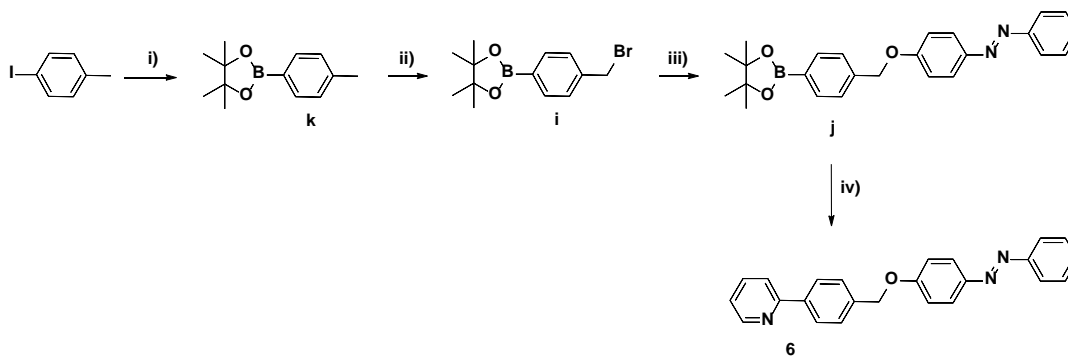


Figura 2.3. Espectro ^1H -RMN del crudo de reacción de la síntesis del compuesto **i** CDCl_3 , 500 MHz.

Debido a la dificultad observada en la obtención del compuesto **i** se probó una ruta sintética alternativa (ver Esquema 2.12). Se decidió invertir las etapas, realizando en primer lugar el acoplamiento catalizado por cobre del 4-iodotolueno para introducir el grupo borónico, y posteriormente su monobromación.



Esquema 2.12. Ruta sintética para la obtención del ligando **6**. i) Pinacolborano (1.5 equiv.), CuI (0.1 equiv.), NaH (1.5 equiv.), THF, 25 °C, 15 h.; disol. sat. NH₄Cl. Rendimiento: 100% ii) NBS (0.95 equiv.), BPO (0.05 equiv.), CCl₄, 100 °C, 2 h. Rendimiento: 50% iii) 4-(fenilazo)fenol (1 equiv.), NaOH (2 equiv.), CH₃CN/CH₂Cl₂ (20/3, v/v), 95 °C, 48 h. Rendimiento: 65%. iv) 2-Bromopiridina (1.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1 M aq., 3.0 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimiento: 100%.

El éster de pinacol del ácido 4-tolilborónico (**k**), se obtuvo a través de una reacción de acoplamiento, catalizada por CuI, entre 4-iodotolueno y pinacolborano en THF a temperatura ambiente, tal y como se había publicado anteriormente para otros derivados de arilo borados.⁴⁸ A continuación, se realizó la monobromación del grupo metilo del compuesto **k** mediante el uso de cantidades sub-estequiométricas de NBS (0.95 equiv.) en CCl₄, obteniendo el compuesto **i** con un rendimiento del 50%. Cuando se utilizaron mayores cantidades de NBS (1.1 equiv. de NBS, tal y como se describe en la literatura)⁵³ se obtuvo una mezcla de los compuestos de mono y dibromación del compuesto **i** (ver Figura 2.4). A continuación se obtuvo el intermedio **j** a partir de **i** mediante la reacción de Williamson de formación de éteres, la cual se basa en la formación de un grupo éter a partir de un grupo fenol/fenolato y un haluro de alquilo. El compuesto **j** se aisló con un rendimiento del 95% a partir de la reacción del 4-(fenilazo)fenol (obtenido a partir de una condensación entre anilina y fenol, descrita por Haghbeen)⁵⁴ y el compuesto **i** en una mezcla de CH₃CN/CH₂Cl₂ (20/3, v/v) y NaOH a 95 °C durante 48 h. Por último, mediante una reacción de Suzuki, entre 2-bromopiridina y el compuesto **j**, utilizando las

condiciones generales descritas anteriormente, se obtuvo el ligando **6** deseado como un sólido naranja y con un rendimiento del 100%.

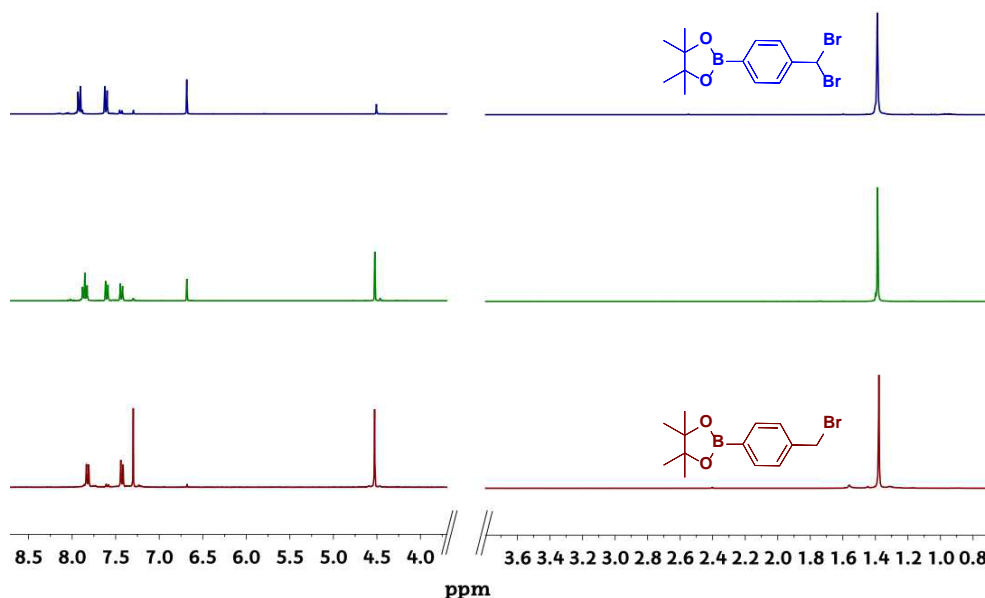
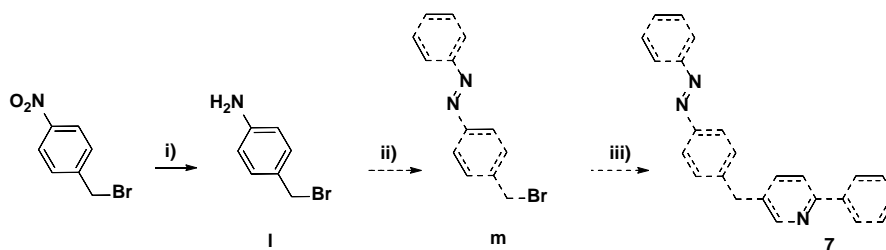


Figura 2.4. Espectros ¹H-RMN del compuesto monobromado **i** (rojo), compuesto dibromado (azul) y mezcla de compuestos de mono y dibromación (verde) en CDCl₃, 300 MHz.

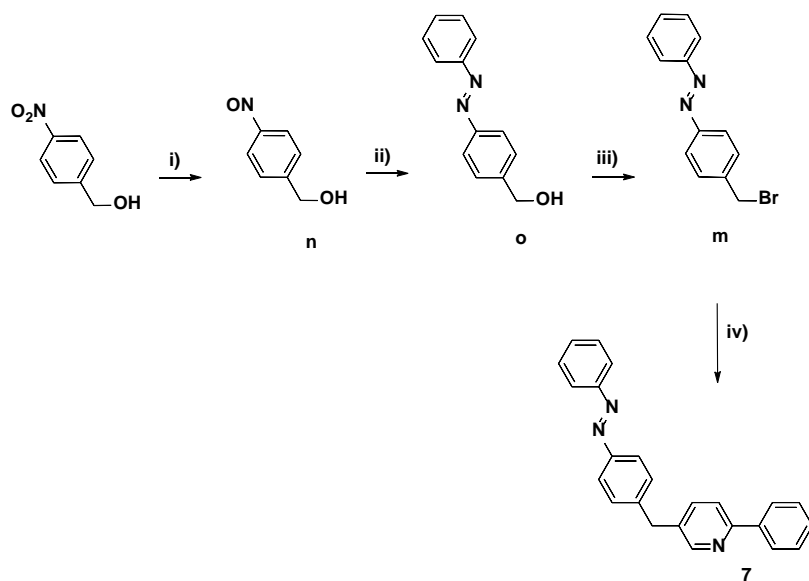
2.1.4. LIGANDO 7

Para la obtención del ligando **7** se ideó una ruta sintética basada en tres etapas utilizando bromuro de 4-nitrobencilo como producto de partida (ver Esquema 2.13). Aunque existían procedimientos sintéticos descritos para la reducción del bromuro de 4-nitrobencilo al compuesto **1** con diferentes catalizadores (derivados de acridina⁵⁵ ó azufre⁵⁶), se probó la reducción del grupo nitro del producto de partida con las metodologías estudiadas en nuestro grupo de investigación. Sin embargo, ninguno de los procedimientos utilizados, basados en diferentes catalizadores (Pd/C,⁵⁷ Fe,^{58,59} o SnCl₂·2H₂O^{60,61}) funcionaron. En la mayoría de los casos se obtuvo el producto de partida y productos minoritarios desconocidos. Es importante mencionar que con posterioridad (cuando ya se había abandonado esta ruta sintética), se publicaron métodos sintéticos para la obtención del compuesto **1** por reducción del bromuro de 4-nitrobencilo utilizando SnCl₂^{62,63} Ni/Fe⁶⁴ ó Pd^{65,66} como agente reductor.



Esquema 2.13. Ruta sintética para la obtención del ligando **7**. i) Fe ,^{58,59} Pd/C ⁵⁷ o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{60,61}
 ii) Nitrosobenceno, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 15 h. iii) **H-ppyB(OH)₂**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3 mol%), DME/etanol, Na_2CO_3 ,
 110 °C, 15 h.

Puesto que no se consiguió llevar a cabo la reducción del grupo nitro a su derivado amina, se decidió probar una ruta sintética alternativa basada en la reducción del grupo nitro a un grupo nitroso. En la bibliografía no existen referencias de este tipo de reducciones para el bromuro de 4-nitrobencilo. Sin embargo, se encontró una descriptiva para dicha reducción con un producto de partida similar, 4-nitrobencilalcohol.⁶⁷ Teniendo en cuenta estos hechos, se ideó una nueva ruta de síntesis alternativa utilizando dicho compuesto como producto de partida (ver Esquema 2.14). Siguiendo la metodología descrita por Tamaoki, basada en dos etapas de reacción, se obtuvo el compuesto **o** a partir del compuesto 4-nitrobencilalcohol.⁶⁷ Para ello, se redujo el compuesto intermedio 4-nitrobencilalcohol a su correspondiente derivado nitroso **n** utilizando en primer lugar NH_4Cl y Zn metálico, y posteriormente vertiendo dicha mezcla sobre una disolución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, mediante un acoplamiento del compuesto **n** con anilina en medio ácido, se obtuvo el correspondiente compuesto **o**. A continuación, y de acuerdo con la metodología previamente publicada para el compuesto **m**, éste se sintetizó a partir de una reacción de bromación del alcohol bencílico **o** a bromuro bencílico utilizando NBS y PPh_3 .⁶⁸ Finalmente, el ligando **7** se obtuvo mediante una reacción de acoplamiento catalizada por paladio basada en un procedimiento sintético análogo en el que utilizaban compuestos derivados de halogenuros de bencilo como productos de partida.⁶⁹ Para ello, se hizo reaccionar el compuesto **m** con **H-ppyB(OH)₂** (cuya síntesis está descrita por Okamura.⁷⁰ a partir de **H-ppyBr**), en una mezcla DME/etanol a 110 °C obteniendo el producto deseado con un rendimiento del 40%.



Esquema 2.14. Ruta sintética para la obtención del ligando **7**. i) NH_4Cl (1.3 equiv.), Zn (2.5 equiv.), 2-metoxietanol/agua (10/1, v/v), $25\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 equiv.), agua, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 97%. ii) Anilina (1.3 equiv.), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ /etanol (1/9, v/v), $25\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h. Rendimiento: 98%. iii) NBS (1.5 equiv.), PPh_3 (1.5 equiv.), THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 98%. iv) **H-ppyB(OH)₂** (1.5 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3 mol%), DME/etanol (12/1, v/v), Na_2CO_3 (2 M aq., 2.7 equiv.), $110\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h. Rendimiento: 40%.

Todos los espectros y procedimientos sintéticos detallados para la síntesis de los ligandos **1–7** han sido recogidos en el *material complementario*. Los siete nuevos derivados de fenilpiridina han sido caracterizados por espectroscopía de RMN, análisis elemental y espectroscopía HR-MS.

2.2. LIGANDO DERIVADO DE ACETILACETONA CON GRUPO AZOBENCENO

Como se ha mencionado al inicio de este capítulo, también se sintetizó un ligando derivado de acetilacetona que incorpora un grupo azobenceno en el carbono central de la acetilacetona, al que llamaremos ligando **8** (ver Imagen 2.2).

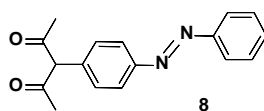
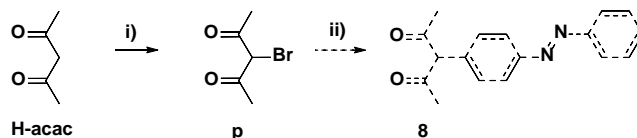


Imagen 2.2. Ligando derivado de acetilacetona que incorpora el grupo azobenceno, **8**.

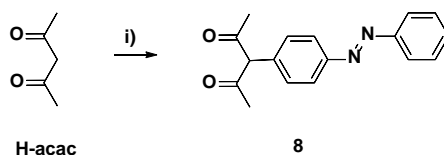
Para la obtención del ligando **8** se diseñó una ruta sintética basada en la bromación del carbono central de la acetilacetona para su posterior reacción con el compuesto **a** mediante un acoplamiento de Suzuki (ver Esquema 2.15).

Inicialmente se llevó a cabo la bromación de la acetilacetona con NBS (1.05 equiv.) en éter, bajo irradiación UV (365 nm), siguiendo la reacción descrita por Arbuj.⁷¹ Sin embargo, en lugar del producto deseado, se obtuvo una mezcla del producto de partida y de degradación de la acetilacetona.



Esquema 2.15. Ruta sintética para la obtención del ligando **8**. i) NBS, éter, 3 min., UV (365 nm).
ii) Éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico, Pd(PPh₃)₄, THF, Na₂CO₃ (1 M aq.), 80 °C, 15 h.

Por esta razón, se planteó una ruta sintética alternativa para la obtención del ligando **8** basada en la reacción de arilación de la acetilacetona con 4-iodobenceno utilizando CuI y L-prolina como catalizadores, tal y como se describe para la síntesis de un compuesto análogo (3-fenil-2,4-pentanodiona) (ver Esquema 2.16).⁷² Siguiendo esta metodología, se obtuvo el ligando **8** con un rendimiento del 36%. En ausencia de L-prolina como co-catalizador los rendimientos de esta reacción decrecen hasta un 13%.⁷³



Esquema 2.16. Ruta sintética para la obtención del ligando **8**. i) 4-fenilaziodobenceno (0.5 equiv.), K₂CO₃ (4 equiv.), CuI (0.1 equiv.), L-prolina (0.2 equiv.), DMSO, 90 °C, 6 h; HCl (1 M aq.).

2.3. ESTUDIOS DE FOTOISOMERIZACIÓN

Los ligandos **1-8** fueron estudiados mediante espectroscopía UV-vis, en CH₃CN, a una concentración $2.5 \cdot 10^{-5}$ M (los espectros han sido recogidos en el *material complementario*). La posición de los máximos de absorbancia y los coeficientes de extinción molar de las bandas más representativas observadas tanto de los ligandos como del azobenceno prístino se presentan en la Tabla 2.1.

Ligando	λ_{\max} [nm] (ϵ [$M^{-1} \text{cm}^{-1}$])	λ_2 [nm] (ϵ [$M^{-1} \text{cm}^{-1}$])
Azobenceno ^{74,75}	317 ($2.3 \cdot 10^4$)	439 ($0.4 \cdot 10^3$)
1	339 ($2.8 \cdot 10^4$)	439 ($0.9 \cdot 10^3$)
2	319 ($1.8 \cdot 10^4$)	429 ($0.4 \cdot 10^3$)
3	323 ($1.6 \cdot 10^4$)	454 ($0.4 \cdot 10^3$)
4	348 ($3.8 \cdot 10^4$)	441 ($1.4 \cdot 10^3$)
5	347 ($3.3 \cdot 10^4$)	436 ($1.5 \cdot 10^3$)
6	345 ($1.7 \cdot 10^4$)	444 ($0.6 \cdot 10^3$)
7	326 ($2.2 \cdot 10^4$)	435 ($0.9 \cdot 10^3$)
8	326 ($2.0 \cdot 10^4$)	439 ($0.8 \cdot 10^3$)

Tabla 2.1. Datos espectroscópicos (UV-vis) de los ligandos 1-8. Condiciones: CH_3CN , $2.5 \cdot 10^{-5}$ M.

Todos los ligandos estudiados (así como el propio azobenceno) presentan dos bandas de absorción características de los derivados de azobenceno (que denominaremos λ_{\max} y λ_2) en la región de 300-500 nm.² En la región UV, se encuentra la banda de mayor intensidad (λ_{\max}) que se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo azobenceno. En la región visible, se observa la banda menos intensa (λ_2) que se asigna a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del mismo grupo, prohibida por simetría. Como se puede observar, la banda de mayor intensidad (λ_{\max}) de todos los ligandos se encuentra a mayores longitudes de onda que la del azobenceno, siendo este desplazamiento más notable en el caso de los ligandos **1**, **4**, **5** y **6**. En el caso de los ligandos **4** y **5**, probablemente, este efecto sea debido a la presencia de grupos conjugados aromáticos en la posición *para* con respecto al grupo azobenceno. Es conocido que la conjugación de cromóforos afecta a las propiedades espectrales, ya que cuanto mayor es el número de insaturaciones mayor será el desplazamiento del pico de absorción hacia mayores longitudes de onda.⁷⁶ En el caso del ligando **6**, es posible que dicho desplazamiento sea debido a la existencia del sustituyente alcoxi.²

Como se ha mencionado en la introducción, una de las características más conocidas del azobenceno y sus derivados es que experimentan una fotoisomerización del isómero *trans* (*E*) al isómero *cis* (*Z*) mediante la irradiación a una longitud de onda cercana a su máximo de absorción. Este proceso revierte de forma espontánea en la oscuridad, debido a que el isómero *E* es termodinámicamente más estable que el *Z*, aunque puede verse acelerado mediante irradiación a determinadas longitudes de onda (próximas a λ_2).^{77,78,79,80} La diferencia entre los patrones espectroscópicos de los isómeros *E* y *Z* facilita el seguimiento del proceso de fotoisomerización mediante espectroscopia UV-vis y/o técnicas de RMN.

Por espectroscopia UV-vis, la banda de absorción más indicativa del proceso de fotoisomerización es la asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, que es más intensa para el isómero *trans* que para el isómero *cis*. Por esta razón, cuando el azobenceno isomeriza de la forma *E* a la *Z*, disminuye la intensidad de esta banda. Por el contrario, la intensidad de la banda atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ aumenta, pero es menos apreciable ya que su intensidad es mucho menor.⁸¹ Sin embargo, aunque estas características permiten analizar cualitativamente el proceso de fotoisomerización mediante espectroscopia UV-vis, la proporción exacta de isómeros en el estado fotoestacionario (PSS) no se puede calcular directamente a partir de estos espectros debido a la superposición de las bandas de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dos isómeros *cis* y *trans*, y a la carencia del espectro de absorción del compuesto *cis* aislado. Sin embargo, sí es posible un análisis cualitativo del proceso, ya que cambios significativos en la intensidad de la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ tras la irradiación son indicativos de una isomerización eficiente, y menores cambios apuntan a una fotoisomerización menos efectiva.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos del estudio del proceso de fotoisomerización del grupo azobenceno en los ligandos libres mediante espectroscopia UV-vis. Estos resultados serán utilizados como referencia a lo largo de este trabajo de investigación, con el fin de determinar la influencia de la coordinación de estos ligandos al centro metálico.

Para llevar a cabo estas medidas se prepararon disoluciones 0.025 mM de los ligandos 1-8 en CH₃CN. Para incrementar la proporción del isómero *cis* en el PSS, se optimizó la longitud de onda de irradiación, individualmente para cada ligando, siguiendo la metodología descrita por Monkowious.⁸² De acuerdo con esta metodología, la longitud de onda óptima (λ_{opt}) para el proceso de fotoisomerización se obtiene a partir de la diferencia entre los espectros UV-vis antes y después de la irradiación a una determinada longitud de onda (cerca de la banda de transición $\pi \rightarrow \pi^*$). Para determinar la λ_{opt} de irradiación de cada ligando se registraron sus espectros de absorción de UV-vis antes y después de 30 minutos de irradiación a la longitud de onda atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (seleccionada individualmente para cada ligando). La diferencia de ambos espectros (antes y después de la irradiación) se utilizó para determinar la longitud de onda óptima de irradiación de cada ligando. En la Figura 2.5, se representa un ejemplo práctico para el ligando 1. En esta

figura, se recogen los espectros del ligando 1 antes (rojo) y después de 30 minutos de irradiación a la longitud de onda asociada a su transición $\pi \rightarrow \pi^*$, 339 nm (morada). El espectro de la diferencia de ambos es la línea discontinua verde, cuyo máximo a 343 nm se asignó como λ_{opt} . Como se puede observar, cuando el ligando se irradió a λ_{opt} durante 30 minutos adicionales (azul), se produjo una mayor proporción de isómero Z en comparación con la irradiación previa a $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (339 nm). Irradiaciones prolongadas a $\lambda_{max.}$, no produjeron un aumento en la proporción de isómero cis, ya que se había alcanzado el PSS a dicha longitud de onda.

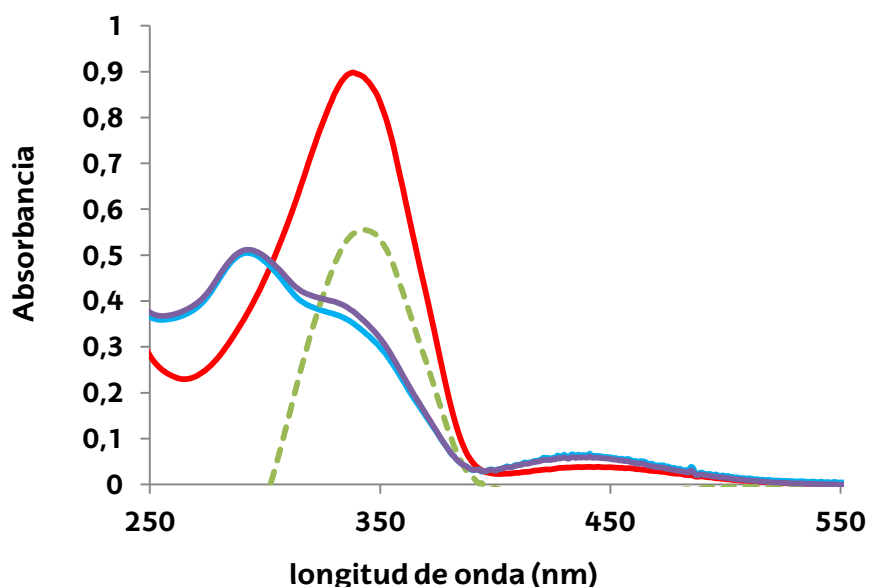


Figura 2.5. Espectros de absorción UV-vis del ligando 1, antes de la irradiación (rojo), después de 30 min de irradiación a la longitud de onda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (339 nm) (morada). Espectro diferencia entre antes y después de la irradiación (verde discontinua) y después de 30 min de irradiación adicional a λ_{opt} (343 nm) (azul).

Cuando se llevó a cabo este estudio con los ligandos 1-8 se observó que en todos los casos, la longitud de onda óptima se encuentra a longitudes de onda ligeramente superiores a la banda de transición asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Todos ellos presentaron un cambio importante en sus espectros de absorción UV-vis tras ser irradiados a λ_{opt} (ver Figura 2.6).

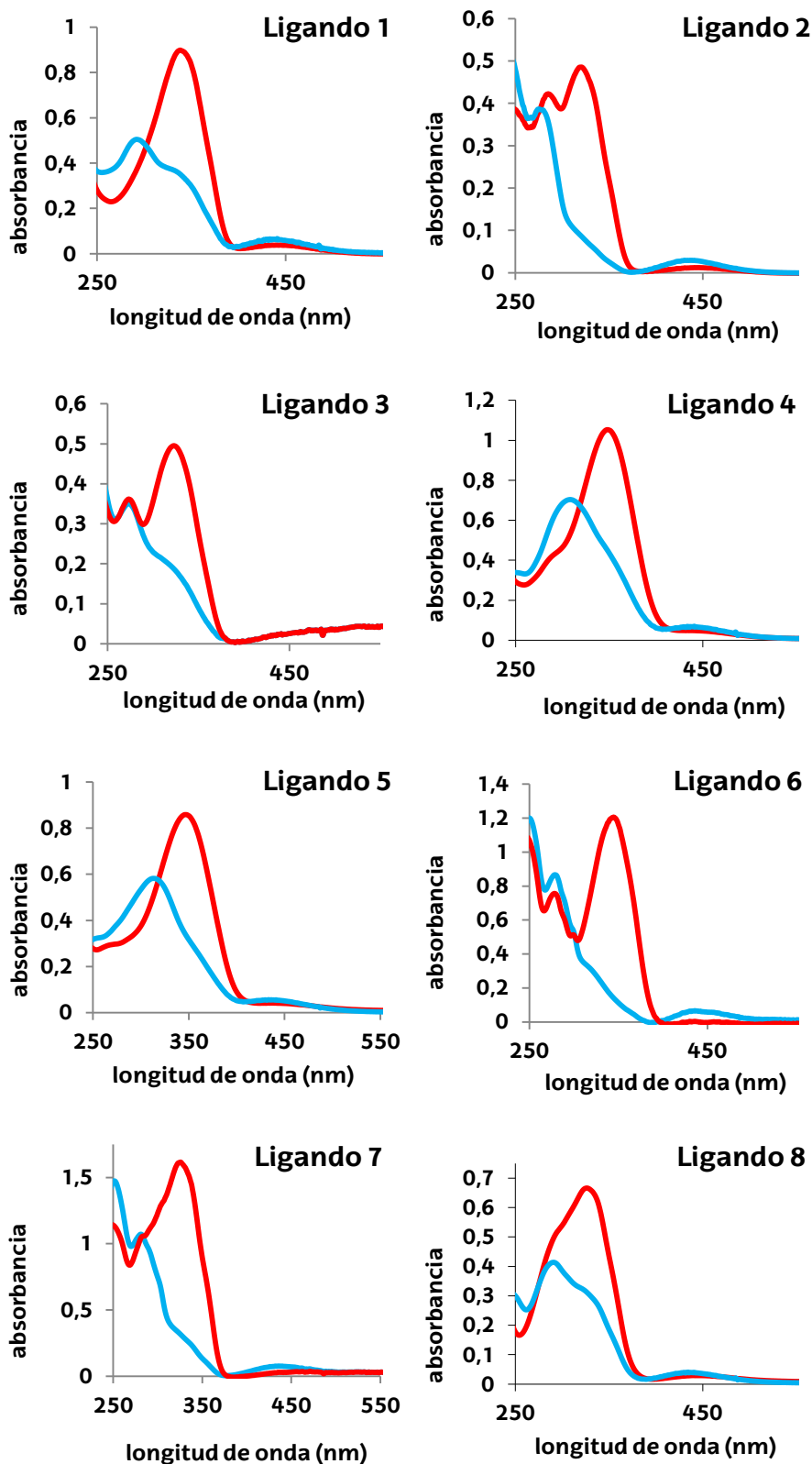


Figura 2.6. Espectros UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) antes (rojo) y después (azul) de la irradiación de los ligandos. 30 min. de irradiación a $\lambda_{\text{azo}} \pi \rightarrow \pi^*$ y 30 minutos de irradiación a $\lambda_{\text{opt.}}$ CH_3CN ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M)

Como era de esperar, en todos los ligandos se observó la disminución de la intensidad de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del azobenceno, y el aumento de la banda menos intensa debida a la transición $n \rightarrow \pi^*$, además de un desplazamiento de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ hacia longitudes de onda inferiores. Los espectros de absorción UV-vis de todos los ligandos antes y después de la irradiación se han recogido en el *material complementario*.

La espectroscopia UV-vis, además de ser útil para el estudio del proceso de isomerización $E \rightarrow Z$ de los ligandos, también es eficaz para estudiar y monitorizar la reversibilidad de este proceso. Después de la irradiación de las muestras, y una vez que el ligando ha alcanzado el PSS, el proceso reverso se estudió mediante la adquisición de los espectros UV-vis a intervalos de tiempo regulares. Como este proceso es dependiente de la temperatura,⁷⁷ los espectros se realizaron a 55 °C para reducir el tiempo de análisis, que de otro modo (a temperatura ambiente) tardaría varios días. Un ejemplo representativo de la isomerización térmica $cis \rightarrow trans$ se muestra en la Figura 2.7 (ligando 1). Como se puede observar, al superponer todos los espectros obtenidos durante este proceso se observa la presencia de dos puntos isobásticos (entorno a 300 y 400 nm, respectivamente) lo que confirma que se trata de un equilibrio entre dos especies.

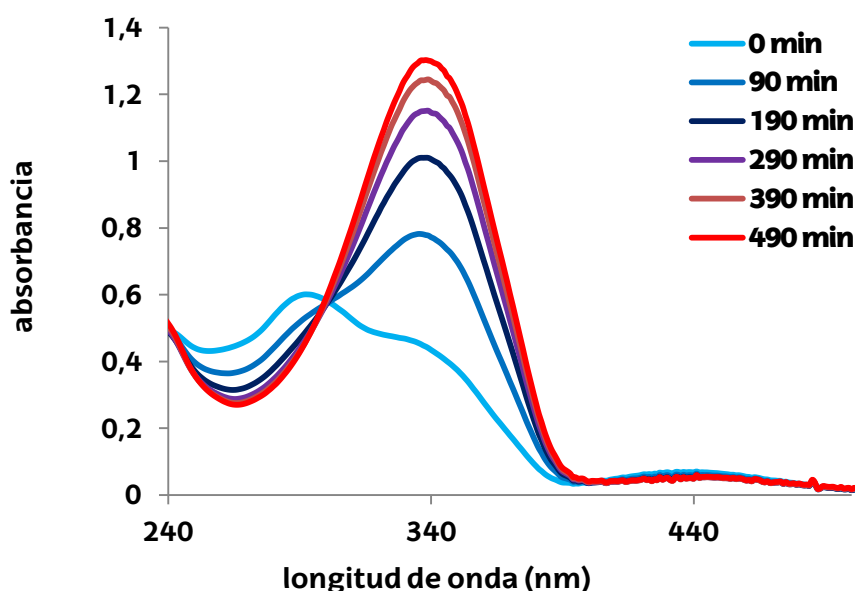


Figura 2.7. Espectros UV-vis de la isomerización térmica (55 °C) del isómero *cis* al *trans* del ligando 1, después de 30 minutos de irradiación a 339 nm y 30 minutos adicionales de irradiación a 343 nm, $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_3CN

Se confirmó además que este proceso, como cabría esperar, respondía a una cinética de primer orden, mediante el estudio de la evolución de la absorción a $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$ a lo largo del proceso. Las curvas obtenidas permitieron calcular las correspondientes constantes de velocidad. A modo de ejemplo, se muestra en las Figuras 2.8, la gráfica de absorbancia vs. tiempo obtenida para el ligando 1, así como la representación de primer orden utilizada para calcular la constante de velocidad del proceso.

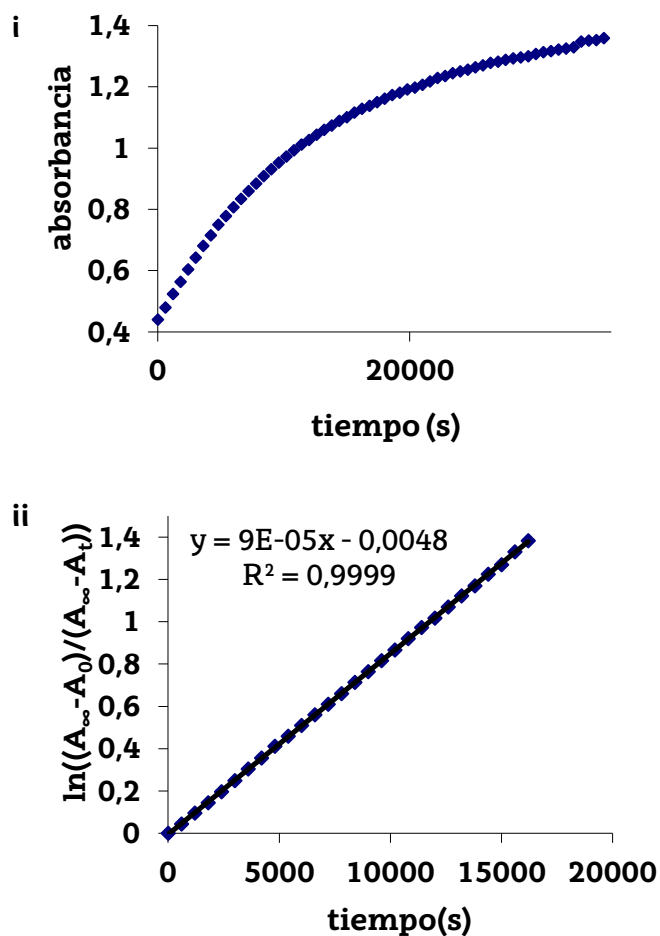


Figura 2.8. Seguimiento del proceso de isomerización $Z \rightarrow E$ en la oscuridad a 55 °C para una disolución $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_3CN del ligando 1. i) Gráfica de absorbancia ($\lambda = 343$ nm) vs. tiempo ii) Representación gráfica de $\ln((A_{\infty} - A_0)/(A_{\infty} - A_t))$ vs tiempo (s) del proceso de isomerización térmica $Z \rightarrow E$ en la oscuridad a 55 °C para una disolución $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_3CN del ligando 1 ($\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*} = 343$ nm).

Con la metodología descrita anteriormente se realizó el estudio cinético para todos los ligandos 1–8 que contienen el grupo azobenceno. Las longitudes de onda λ_{opt} y los datos cinéticos (constantes velocidad de primer orden y tiempos de vida media) de isomerización térmica del isómero *cis* al isómero

trans se recogen en la Tabla 2.2. Todos los cálculos y gráficas utilizados para la obtención de los datos cinéticos se han detallado en el *material complementario*.

Ligando	$\lambda_{\text{opt}}^{\text{a}}$ (nm)	$\Delta\text{Abs}_{\pi\rightarrow\pi^*}^{\text{b}}$	k (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (s)
1	343	0.55	$0.9 \cdot 10^{-4}$	8100
2	321	0.40	$0.2 \cdot 10^{-4}$	33000
3	327	0.32	$0.7 \cdot 10^{-4}$	9500
4	354	0.61	$1.3 \cdot 10^{-4}$	5500
5	353	0.55	$1.1 \cdot 10^{-4}$	6500
6	347	1.12	$0.9 \cdot 10^{-4}$	7600
7	327	1.30	$0.4 \cdot 10^{-4}$	16000
8	332	0.37	$1.3 \cdot 10^{-3}$	530

Tabla 2.2. Resultados cinéticos para el proceso de isomerización térmica. ^aLongitud de onda optimizada para la isomerización *E*→*Z*.

^b $\Delta\text{Abs}_{\pi\rightarrow\pi^*}$ = Absorbancia $_{\pi\rightarrow\pi^*}$ (antes de la irradiación) – Absorbancia $_{\pi\rightarrow\pi^*}$ (después de la irradiación). *E*→*Z* a 55 °C en CH₃CN ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M).

Basándonos en los evidentes cambios en la intensidad de la absorción a la longitud de onda asociada a λ_{max} que experimentan todos los ligandos tras la isomerización ($\Delta\text{Abs}_{\pi\rightarrow\pi^*}$), se podría afirmar que una gran proporción del grupo azobenceno de los ligandos está en la forma *cis* en el PSS. Los ligandos en los que el azobenceno no está conjugado con el fragmento **ppy**, debido a la presencia de conectores –OCH₂– y –CH₂– (ligandos **6** y **7**, respectivamente), mostraron una fotoisomerización *E*→*Z* más eficiente. Sin embargo, los ligandos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**, en el que la aromaticidad se encuentra extendida a lo largo del ligando, el proceso no es tan eficaz. Esto probablemente sea debido a la estabilización adicional que experimenta el isómero *trans* por la conjugación existente en los ligandos. Se puede observar además que la posición del azobenceno (fragmento piridilo (**5**) vs. fragmento fenilo (**4**)) no afecta a la eficiencia de la fotoisomerización *E*→*Z*, ya que presentan valores de $\Delta\text{Abs}_{\pi\rightarrow\pi^*}$ muy similares.

Los ligandos **1–7** presentan velocidades de isomerización *Z*→*E* similares. Sin embargo, la velocidad de dicho proceso en el caso del ligando **8** es ligeramente mayor que en el resto de ligandos. El ligando **8**, que es el único derivado de acetilacetona, presenta un tiempo de vida media, para su isómero *cis*, inferior a 10 minutos a 55°C. Si se analiza como la posición del grupo azobenceno en el ligando afecta a los resultados cinéticos del proceso de isomerización térmica (comparando los resultados de los ligandos **1**, **2** y **3**), el

ligando **2** presenta una mayor estabilidad del isómero *cis*, en comparación con los ligandos **1** y **3**. A la vista de estos resultados parece que cuando el azobenceno se encuentra en la posición *meta* respecto del fragmento piridilo de la fenilpiridina, el isómero *cis* presenta una mayor estabilidad que cuando el azobenceno está en las posiciones *orto* o *para*.

También se realizó un estudio por espectroscopia ^1H -RMN del proceso de fotoisomerización de los ligandos libres con el fin de cuantificar la eficiencia de este proceso, es decir, para realizar un análisis cuantitativo de la composición de isómeros de los ligandos en el PSS. Cabe destacar, que los resultados obtenidos por las técnicas de UV-vis y ^1H -RMN no son directamente comparables, debido a las diferentes condiciones utilizadas (longitud de onda de irradiación, disolvente y concentración), aunque la tendencia general debe ser análoga.

Según la bibliografía, para la mayoría de los derivados de azobenceno, la isomerización *E*→*Z* produce un desplazamiento de las señales en los espectros de ^1H -RMN a campos altos.^{83,84,85,86,87,88} Por esta razón puede utilizarse la integración relativa de las señales de los isómeros *cis* y *trans* para cuantificar la relación entre ambos isómeros. Un ejemplo de la diferencia entre las señales espectroscópicas (^1H -RMN), antes y después de la isomerización, se presenta en la Figura 2.9 correspondiente al ligando **6**.

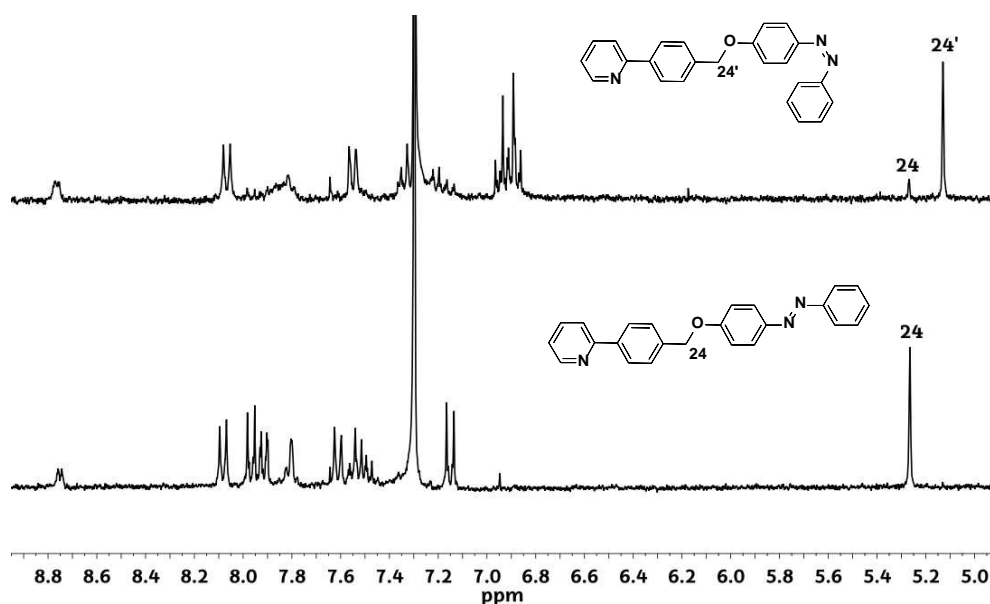


Figura 2.9. Espectros ^1H -RMN del ligando **6** antes (abajo) y después (arriba) de la isomerización durante 1 hora a 365 nm en CDCl_3 , 300 MHz.

Para cuantificar la fotoisomerización se prepararon disoluciones de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M de los ligandos **1–8** en 0.5 mL de CDCl_3 en un tubo de RMN de cuarzo, y los espectros de ^1H -RMN de los ligandos **1–8** se adquirieron a temperatura ambiente antes y después de la irradiación con luz monocromática a 365 nm hasta que alcanzó el PSS (mayor tiempo de exposición a la irradiación ya no influía en el espectro de ^1H -RMN). Para calcular la composición *cis/trans* en el PSS, se seleccionaron individualmente para ambos isómeros, las señales correspondientes a los mismos protones, que presentaban menor solapamiento en los espectros de ^1H -RMN, tal y como se detalla en la Tabla 2.3, y se procedió a su integración relativa. Todos los espectros de resonancia magnética nuclear se recogen en el *material complementario*.

Ligando	δ_E (ppm)	δ_Z (ppm)	Composición Z/E
1	8.81 (CH_{Hppy})	8.77 (CH_{Hppy})	63/37
2	8.80 (CH_{Hppy})	8.72 (CH_{Hppy})	67/33
3	8.83 (CH_{Hppy})	— ^a	— ^a
4	8.18 (CH_{Hppy})	8.12 (CH_{Hppy})	57/43
5	9.06 (CH_{Hppy})	8.93 (CH_{Hppy})	64/36
6	5.27 ($-\text{OCH}_2-$)	5.13 ($-\text{OCH}_2-$)	87/13
7	4.17 ($-\text{CH}_2-$)	— ^a	— ^a
8	16.75 (CH_{Hacac})	16.64 (CH_{Hacac})	50/50 ^b

Tabla 2.3. ^a La composición en el PSS no pudo ser analizada para los ligandos **3** y **7** debido a la completa degradación de los mismos durante el proceso de irradiación. ^bEl ligando **8** sufrió una degradación parcial durante el proceso de irradiación, y la composición en el PSS dada sólo representa la relación entre los dos isómeros ignorando los productos de descomposición.

$2.5 \cdot 10^{-3}$ M, CDCl_3

Tras el análisis de los espectros de ^1H -RMN, se confirma que la eficiencia de la fotoisomerización $E \rightarrow Z$ del ligando **6** es mayor que la de los ligandos **1**, **2**, **4**, **5** y **8**, como ya se había observado por UV-vis. Para este ligando, tras la irradiación, se obtuvo un 87% de isómero *cis* en el PSS. La composición exacta de productos en el PSS para los ligandos **3** y **7** no se pudo determinar con precisión debido a su descomposición durante la irradiación (ejemplo del ligando **3** en la Figura 2.10). Cabe destacar que, tras la irradiación, casi todos los ligandos estudiados, excepto los ligandos **3**, **7** y **8**, recuperaron sus espectros de ^1H -RMN originales después de 12 horas a temperatura ambiente.

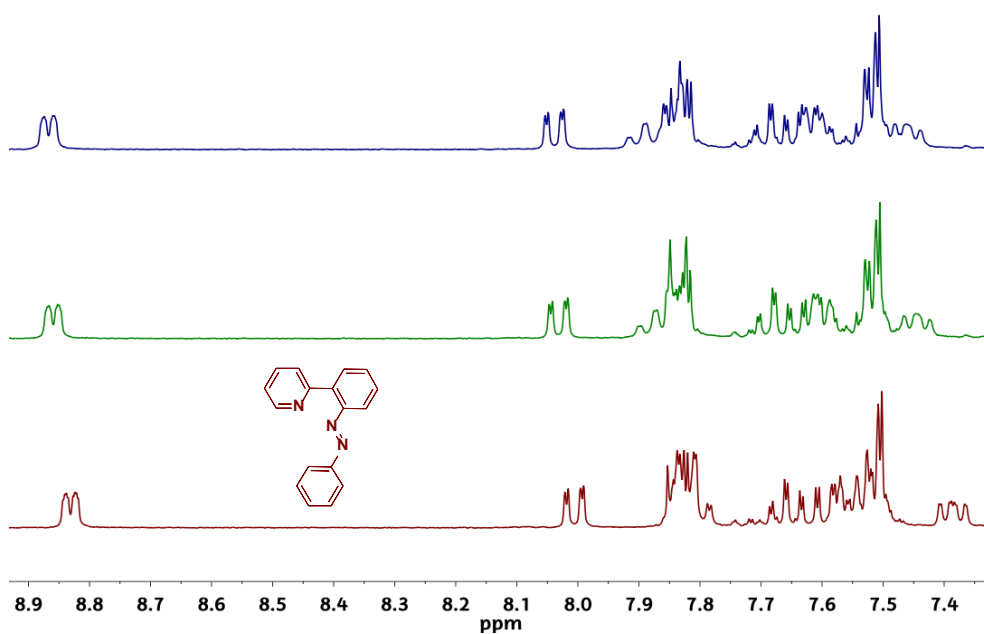


Imagen 2.10. Espectros ^1H -RMN del ligando **3** antes (rojo) y después (verde) de la irradiación durante 1 hora a 365 nm en CDCl_3 , 300 MHz. Espectro ^1H -RMN del ligando **3** después de 12 horas a temperatura ambiente tras su irradiación (azul).

2.4. REFERENCIAS

-
- ¹ R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 18–23.
- ² H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1809–1825.
- ³ M. D. Segarra-Maset, P. W. N. M. van Leeuwen and Z. Freixa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2075–2078.
- ⁴ H. Bricout, E. Banaszak, C. Len, F. Hapiota and E. Monflier, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7813–7815.
- ⁵ N. Kawamura, R. Kiyotake and K. Kudo, *Chirality*, **2002**, 14, 724–726.
- ⁶ A. Telleria, PhD Thesis, “Azobenzene-appended iridium(III) and ruthenium(II) complexes. Screening of applications” *University of the Basque Country (UPV/EHU)*, **2016**.
- ⁷ R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2005**, 1215–1217.
- ⁸ K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9056–9067.
- ⁹ S. Kume, M. Kurihara and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2001**, 1656–1657.
- ¹⁰ J. Otsuki, N. Omokawa, K. Yoshida, I. Yoshikawa, T. Akasaka, T. Suenobu, T. Takido, K. Araki and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3057–3066.
- ¹¹ J. Otsuki, A. Imai, K. Sato, D.-M. Li, M. Hosoda, M. Owa, T. Akasaka, I. Yoshikawa, K. Araki, T. Suenobu and S. Fukuzumi, *Chem. – Eur. J.*, **2008**, 14, 2709–2718.
- ¹² S. Umeki, S. Kume and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 204–205.
- ¹³ J. Otsuki, M. Tsujino, T. Iizaki, T. Araki, M. Seno, K. Takatera and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7895–7896.
- ¹⁴ S. Umeki, S. Kume and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4925–4933.
- ¹⁵ S. Kume, M. Murata, T. Ozeki and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 490–491.
- ¹⁶ R. Sakamoto, S. Kume, M. Sugimoto and H. Nishihara, *Chem. – Eur. J.*, **2009**, 15, 1429–1439.
- ¹⁷ A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar and Z. Freixa, *Organometallics*, **2015**, 34, 5513–5529.
- ¹⁸ M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 125–135.
- ¹⁹ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 7143–7150.

- ²⁰ T. Yutaka, M. Kurihara, K. Kubo and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3438–3439.
- ²¹ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4986–4995.
- ²² S. Hayami, K. Inoue, S. Osaki and Y. Maeda, *Chem. Lett.*, **1998**, 987–988.
- ²³ V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau and L.-X. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1461–1468.
- ²⁴ S. S. Sun and A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8956–8967.
- ²⁵ S.-S. Sun, J. A. Anspach and A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1862–1869.
- ²⁶ G. Pourrieux, F. Fagalde, I. Romero, X. Fontrodona, T. Parella and N. E. Katz, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4084–4091.
- ²⁷ A. Das, J. P. Maher, J. A. McCleverty, J. A. Navas Badiola and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 681–686.
- ²⁸ S. Noro, M. Kondo, T. Ishii, S. Kitagawa and H. Matsuzaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1569–1574.
- ²⁹ K. Tamura, J. Yoshida, M. Taniguchi, T. Kitazawa, A. Yamagishi and H. Sato, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 3209–3215.
- ³⁰ J. Yoshida, H. Sato, N. Hoshino and A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 9677–9683.
- ³¹ L.-R. Lin, X. Wang, G.-N. Wei, H.-H. Tang, H. Zhang and L.-H. Ma, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 14954–14964.
- ³² J. Pérez-Miqueo, A. Telleria, M. Muñoz-Olasagasti, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar and Z. Freixa, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 2075–2091.
- ³³ J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. Tron, N. D. McClenaghan and Z. Freixa, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 13726–13741.
- ³⁴ C. Amatore, A. Jutand and G. Le Duc, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 2492–2503.
- ³⁵ N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457–2483.
- ³⁶ C. Amatore, A. Jutand, and M. A. M'Barki, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3009–3013.
- ³⁷ F. Ozawa, A. Kubo and T. Hayashi, *Chemistry letters*, **1992**, 2177–2180.
- ³⁸ C. Amatore, A. Jutand and A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531–9541.
- ³⁹ C. Amatore, E. Carre, A. Jutand and M. A. M'Barki, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1818–1826.

- ⁴⁰ A. Beeby, S. Bettington, I. J. S. Fairlamb, A. E. Goeta, A. R. Kapdi, E. H. Niemela and A. L. Thompson, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 600–605.
- ⁴¹ J. H. Harvey, B. K. Butler and D. Trauner, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 1661–1664.
- ⁴² K. Owashi, K. Ueno, T. Satomi, G. Chen and H. Otsuka, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2007**, 32, 777–780.
- ⁴³ J. R. Hwu, A. R. Das, C. W. Yang, J.-J. Huang, and M.-H. Hsu, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3211–3214.
- ⁴⁴ N. Kano, J. Yoshino and T. Kawashima, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3909–3911.
- ⁴⁵ H. J. Bolink, S. Garcia-Santamaria, S. Sudhakar, C. Zhen and A. Sellinger, *Chem. Commun.*, **2008**, 618–620.
- ⁴⁶ J. P. Lyssikatos and S. M. Wenglowisky, *U.S. Patent*, 2006/0094644, **2006**.
- ⁴⁷ L. D. Shirtcliff, T. J. R. Wrakley and M. M. Haley, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6979–6985.
- ⁴⁸ W. Zhu and D. Ma, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 261–263.
- ⁴⁹ H.-Y. Yang, J.-M. Son and W.-J. Joo, *US Patent*, 2010/0133992, **2010**.
- ⁵⁰ K. H. Lee, H. J. Kang, J. K. Park, J. H. Seo, Y. K. Kim and S. S. Yoon, *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 6188–6194.
- ⁵¹ J.G. Rodriguez, R. Martin-Villamil and A. Lafuente, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 1021–1032.
- ⁵² H. Li, L. Wang, Y. Zhang and J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2943–2946.
- ⁵³ T. Kaseyama, S. Takebayashi, R. Wakabayashi, S. Shinkai, K. Kaneko and M. Takeuchi, *Chem. – Eur. J.*, **2009**, 15, 12627–12635.
- ⁵⁴ K. Haghbeen and E. Wui Tan, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 4503–4505.
- ⁵⁵ S. Fukuzumi, M. Chiba and T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 14, 941–943.
- ⁵⁶ K. Niknam, A. R. Kiasat, F. Kazemi, and A. Hossieni, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2003**, 178, 1385–1389.
- ⁵⁷ O. Maury, J.P. Guegan, T. Renouard, A. Hilton, P. Dupau, N. Sandon, L. Toupet and H. Le Bozec, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1553–1566.
- ⁵⁸ J. J. Parlow and M.S. South, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 7695–7701.
- ⁵⁹ V. S. Hernandez, X. Li, S. Zhang, T. Akama, Y. Zhang, Y. Liu, J. J. Plattner, M. K. R. Alley, Y. Zhou and J. A. Neiman, *WO patent*, 2011/060196, **2011**.

- ⁶⁰ Y. Yin, M. D. Cameron, L. Lin, S. Khan, T. Schröter, W. Grant, J. Pocas, Y. T. Chen, S. Schürer, A. Pachori, P. LoGrasso and Y. Feng, *ACS Med. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 175–179.
- ⁶¹ J. Malmquist and J. Label, *Compd. Radiopharm*, **2011**, *54*, 408–410.
- ⁶² M. S. Javadi and J. Mokhtari, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2012**, *59*, 793–801.
- ⁶³ M. S. Javadi, J. Mokhtari, M. Nouri, and M. J. Mehdipour, *Fibers and Polymers*, **2013**, *14*, 195–200.
- ⁶⁴ D. R. Petkar, B. S. Kadu and R. C. Chikate, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 8004–8010.
- ⁶⁵ P. Wang, H. Zhu, M. Liu, J. Niu, B. Yuan, R. Li and J. Ma, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 28922–28927.
- ⁶⁶ P. Wang, F. Zhang, Y. Long, M. Xie, R. Li and J. Ma, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 1618–1624.
- ⁶⁷ T. Kamei, T. Fukaminato and N. Tamaoki, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7625–7627.
- ⁶⁸ P. Fatás, E. Longo, F. Rastrelli, M. Crisma, C. Toniolo, A. I. Jiménez, C. Cativiela and A. Moretto, *Chem. – Eur. J.*, **2011**, *17*, 12606–12611.
- ⁶⁹ S. Chowdhury and P. E. Georghiou, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 7599–7603.
- ⁷⁰ N. Akino and R. Okamura, *US Patent*, 2011/0124808, **2011**.
- ⁷¹ S. S. Arbuji, S. B. Waghmode and A. V. Ramaswamy, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 1411–1415.
- ⁷² Y. Jiang, N. Wu, H. Wu and M. He, *Synlett*, **2005**, 2731–2734.
- ⁷³ J. Yoshida, H. Sato, N. Hoshino and A. Yamagishi. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 9677–9683.
- ⁷⁴ P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, *6*, 648–652.
- ⁷⁵ N. Tamai and H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1875–1890.
- ⁷⁶ D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz and J. R. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, *Brooks/Cole Cengage learning*, **2009**, 381–417.
- ⁷⁷ H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1809–1825.
- ⁷⁸ G. Zimmerman, L.-Y. Chow and U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 3528–3531.
- ⁷⁹ P. F. Wu, L. Wang, J. R. Xu, B. S. Zou, X. Gong, G. L. Zhang, G. Q. Tang, W. J. Chen and W. Huang, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, 3874–3880.
- ⁸⁰ M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda and D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1373–1390.

- ⁸¹ M. Ribagorda and E. Merino, *An. Quím.*, **2009**, 105, 290–299.
- ⁸² M. Kaiser, S. P. Leitner, C. Hirtenlehner, M. List, A. Gerisch and U. Monkowius, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14749–14756.
- ⁸³ M. E. Moustafa, M. S. McCready and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2012**, 31, 6262–6269.
- ⁸⁴ M. E. Moustafa, M. S. McCready and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2013**, 32, 2552–2557.
- ⁸⁵ S. Rudolph-Böhner, M. Krüger, D. Oesterhelt, L. Moroder, T. Nägele and J. Wachtveitl, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1997**, 105, 235–248.
- ⁸⁶ K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer and A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, 154, 179–188.
- ⁸⁷ K. M. Tait, J. A. Parkinson, A. C. Jones, W. J. Ebenezer and S. P. Bates, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 374, 372–380.
- ⁸⁸ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 7143–7150.

Capítulo 3.

Complejos de Ir(III)
derivados de fenilpiridina
luminiscentes.

3.1. INTRODUCCIÓN

El creciente interés científico que despiertan los complejos bis- y tris-ciclometalados de metales de transición con configuración electrónica d^6 , como el Ir(III), se debe en gran medida, a sus interesantes propiedades fotofísicas que potencian su utilización en diversas aplicaciones luminiscentes.¹

En general, el fenómeno de la luminiscencia surge cuando en una molécula en estado basal se promueven, a partir de un estímulo externo, transiciones electrónicas a estados energéticos superiores, denominados estados excitados. Cuando, a continuación el electrón decae de un estado excitado a un estado energético inferior se produce la liberación de energía, que puede ser en forma de fotón si se dan los requisitos necesarios. Como se explicará en mayor detalle más adelante, en los complejos ciclometalados, las transiciones electrónicas responsables de la luminiscencia se han asignado a una mezcla de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) $d \rightarrow \pi^*$ y transiciones centradas en el ligando (LC) $\pi \rightarrow \pi^*$; siendo las transiciones $d \rightarrow d^*$ centrada en el metal (MC) no emisivas. En la Figura 3.1 se presentan de forma simplificada estas transiciones. Por lo tanto, la elección del metal y los ligandos para la formación del complejo es un hecho importante a tener en cuenta.²

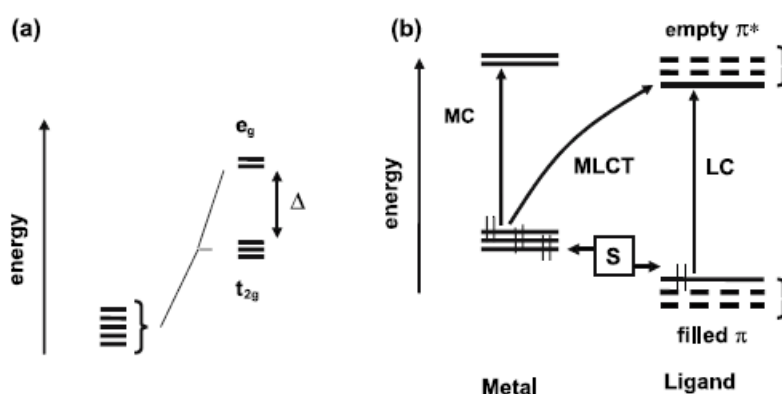


Figura 3.1. (a) Diagrama del desdoblamiento de orbitales d en un campo octaédrico y (b) diagrama de Jablonski de un complejo octaédrico d^6 modificado con ligandos (S) según referencia 3.

En concreto, los complejos octaédricos con Ir(III) muestran altos valores de energía de desdoblamiento (Δ_0) debido al alto estado de oxidación del metal y tamaño de sus orbitales 5d, lo cual sitúa los orbitales d^* en posiciones no

accesibles. Además, tienen rendimientos cuánticos de tripletes elevados (más adelante se explicará la importancia de este hecho). El valor energético de los niveles de emisión para la mayoría de los complejos Ir(III) es bastante alto (en un intervalo entre 2,1 y 3 eV).³

De entre los diferentes posibles ligandos, los ligandos aromáticos ciclometalados son los más utilizados para este tipo de aplicaciones. Su éxito radica en diferentes factores; por un lado en la formación de un enlace metal–ligando fuerte (que aumenta enormemente la energía de la transición electrónica $d \rightarrow d^*$, centrada en el metal (MC), reduciendo el número de relajaciones no emisivas), y por otro lado, en la existencia de transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ próximas, centradas en los ligandos (LC), que hace posible la modificación de la longitud de onda de emisión mediante alteraciones en los ligandos.² Se han sintetizado numerosos ligandos monoaniónicos con diferentes átomos dadores: C–N,^{4,5,6,7,8} N–N,⁹ C–C^{10,11,12,13,14} y C–P,¹⁵ pero sin duda el arquetipo son los ligandos de tipo C–N (ver Figura 3.2).

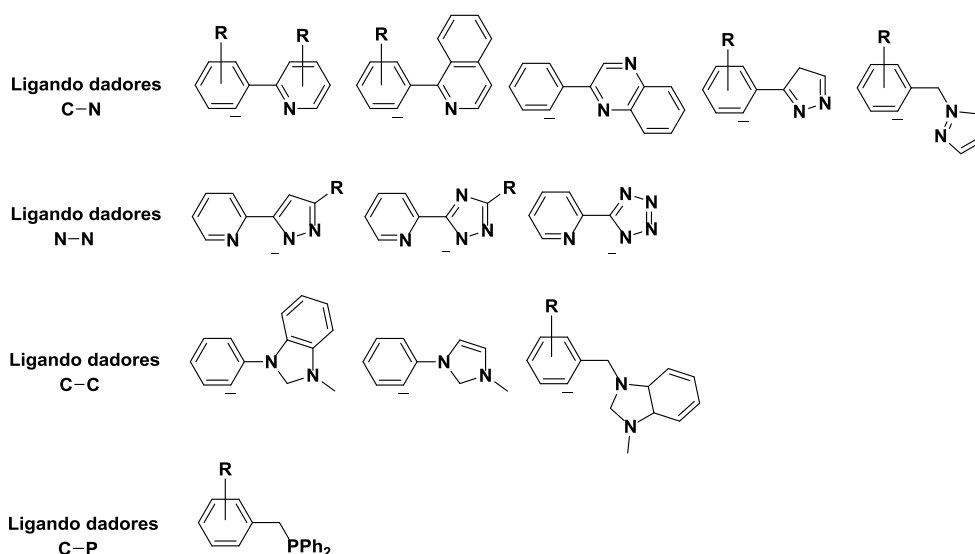


Figura 3.2. Ligandos C–N, N–N, C–C y C–P dadores más utilizados en formación de complejos ciclometalados.

Por todo ello, los complejos bis y tris- ciclometalados de Ir(III) son candidatos ideales para la fabricación de dispositivos luminiscentes debido a sus múltiples propiedades: versatilidad sintética, naturaleza robusta, alta eficiencia lumínica y variedad de colores de emisión mediante modificación de los ligandos.

El pionero y prototipo es el complejo **Ir(ppy)₃** (**ppy** = fenilpiridina) que actúa como especie electroluminiscente verde,^{16,17} y que fue descrito por primera vez en 1985 por Watts.¹⁸

En este tipo de complejos octaédricos, podemos encontrar dos situaciones; complejos homolépticos o heterolépticos. Un complejo, con formula general **Ir(C-N)₃** (C-N = ligando ciclometalado), se denomina homoléptico, cuando contiene tres ligandos ciclometalados iguales. Sin embargo, cuando el complejo posee más de dos tipos de ligandos diferentes se designa como heteroléptico. Los numerosos estudios existentes sobre este tipo de compuestos demuestran que la luminiscencia está controlada por el fragmento **[Ir(C-N)₂]** debiendo existir como mínimo dos ligandos ciclometalados para conservar las propiedades luminiscentes de los complejos.² Por este motivo, en el caso de complejos heterolépticos no sólo es posible la mezcla entre ligandos ciclometalados diferentes para formar complejos tris-ciclometalados, sino que es posible utilizar un tercer ligando de naturaleza completamente diferente (ligandos aniónicos (β -dicetonato, N-metilsalicilimina, etc.)^{19,20} o neutros (bipiridinas, 1,10-fenantrolinas, etc.) para su construcción (ver Figura 3.3).^{21,22,23,24}

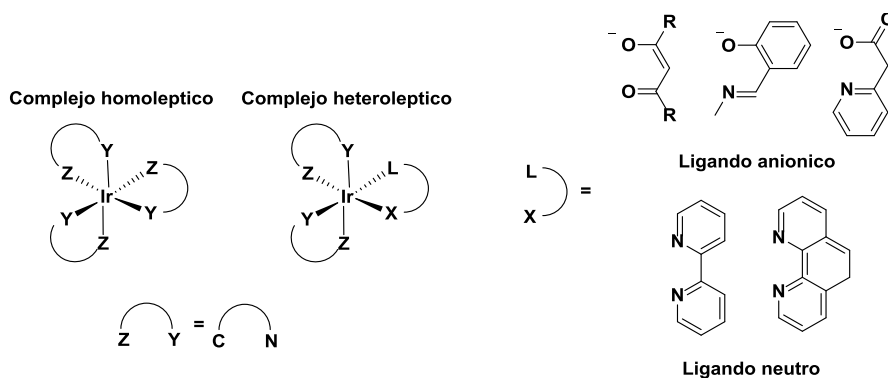


Figura 3.3. Complejos de Ir(III) homolépticos y heterolépticos.

Además, los complejos de Ir(III), con configuración electrónica $5d^6$, presentan una geometría octaédrica, que promueve la presencia de dos tipos de isómeros geométricos diferentes, facial y meridional. El isómero facial es el producto termodinámico, ya que se forma mayoritariamente como consecuencia del fuerte efecto *trans* que ejerce el carbono dador. El isómero meridional, que es el producto de control cinético, se sintetiza bajo unas condiciones de reacción suaves (ver Figura 3.4). Ambos isómeros poseen propiedades fotofísicas diferentes, siendo el isómero facial el que posee un

rendimiento cuántico de luminiscencia de un orden de magnitud superior al del isómero meridional.^{6,25} Además ambos isómeros son quirales, pero en la inmensa mayoría de las ocasiones, se obtienen y se utilizan como racematos (Λ y Δ).

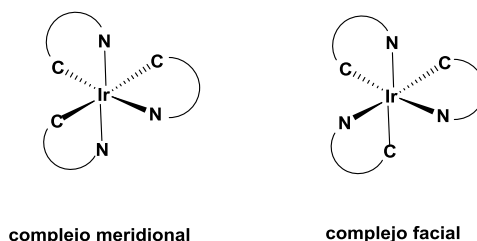


Figura 3.4. Isómeros geométricos del complejos $\text{Ir}(\text{C-N})_3$, meridional y facial.

Tal y como se ha comentado al inicio de este capítulo, son muchas las posibles aplicaciones de este tipo de complejos, como por ejemplo sensores ópticos, fotocatalizadores, etc.¹ Sin embargo, en este trabajo de investigación, nos centraremos únicamente en la importancia de su utilización como dopantes fosforescentes en dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs).

3.1.1. DISPOSITIVOS ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ (OLEDs)

En la actualidad, los dopantes basados en Ir(III) se han aplicado en la construcción de numerosos dispositivos basados en pantallas electroluminiscentes, como por ejemplo, ordenadores, teléfonos móviles, televisores, relojes, etc. Esta tecnología se basa en los llamados Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs) que, en comparación con las pantallas de cristal líquido (LCDs), presentan mayor eficiencia, mejor brillo y vida útil más larga. En ellos, los complejos de Ir(III) actuarían como dopantes fosforescentes responsables del color de la emisión, debido a que muestran una intensa fosforescencia a temperatura ambiente.²⁶

El principio fundamental de los OLEDs se basa en el fenómeno de la electroluminiscencia (EL). La electroluminiscencia es un fenómeno de emisión de luz que ocurre cuando se aplica corriente a un material orgánico fosforescente o fluorescente. Este fenómeno fue observado por primera vez por Round en el año 1907 en el carburo de silicio (SiC).²⁷ Durante muchos años se creyó que la electroluminiscencia estaba limitada a materiales inorgánicos, principalmente a elementos del grupo III y V. Sin embargo, en 1963, Pope y colaboradores realizaron un descubrimiento basado en semiconductores

orgánicos (antraceno) que mostraban electroluminiscencia azul.²⁸ La conductividad de la materia orgánica es mucho menor que la de los metales o semiconductores inorgánicos, por eso Pope tuvo que usar 400 W para generar luminiscencia. Tang y Van Slyke, en el año 1987, fueron los responsables de la fabricación del primer dispositivo capaz de operar a un voltaje razonable (10 W). Su prototipo de OLED era un dispositivo bicapa basado en la superposición de películas delgadas orgánicas dopadas con aluminio (con una zona activa menor de 1 μm). Se descubrió, además, que la inclusión de una capa transportadora de huecos (HTL) en estos dispositivos mejoraba sustancialmente la eficiencia de la conversión energética.^{29,30}

En 1998, la utilización de complejos con metales de transición (Ir(III) y Pt(II)) como dopantes en OLEDs, ofrecían emisiones fosforescentes de alta eficiencia. Los OLEDs construidos con emisores de metales de transición fosforescentes exhiben una eficiencia lumínica cuatro veces mejor que los emitidos con simples emisores orgánicos.^{16,31}

Los OLEDs están formados por múltiples capas, y su comportamiento se puede mejorar mediante la incorporación de capas adicionales. Un ejemplo de ello, fue en el 2003, cuando el grupo de investigación de Thompson añadió dos capas más al dispositivo (capa transportadora de electrones (ETL) y capa bloqueante de huecos (HBL)) que mejoró sustancialmente la efectividad de este tipo dispositivo.³² En general, presentan una composición estándar básica que se muestra en la Figura 3.5.

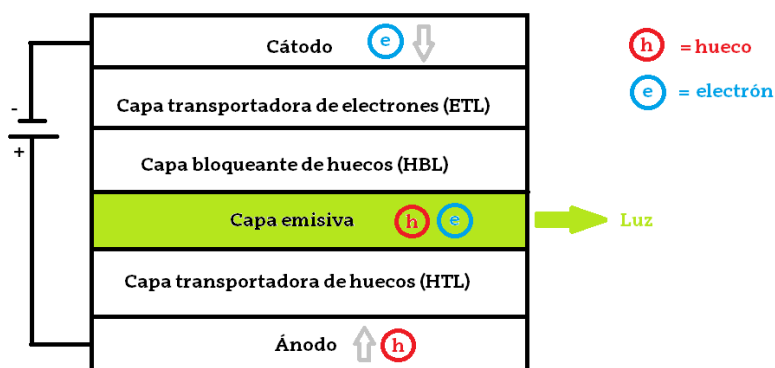


Figura 3.5. Diagrama esquemático de la estructura general de un OLED.

Los OLEDs presentan una estructura multicapa, formada de una capa emisiva central y dos capas de transporte de carga intercaladas entre dos electrodos. A través del material orgánico se aplica un potencial eléctrico

mediante la inyección de electrones y huecos (vacantes de electrones) desde el cátodo y el ánodo, respectivamente. Bajo la influencia del potencial aplicado, los electrones y los huecos migran a través del dispositivo y se produce, en la capa de emisión, la recombinación de cargas opuestas formando un estado excitado, llamado excitón. La generación de estos excitones se puede dar en forma de singletes y tripletes, manteniendo una proporción 1/3.^{33,34} La capa de emisión, que contiene los compuestos emisores, son capaces de absorber estos excitones y liberar la energía en forma de luz, ya sea por fluorescencia o fosforescencia, a través del ánodo transparente. Las capas ETL y HBL son las encargadas de incrementar la movilidad de las cargas hacia la capa emisora; y la capa HBL, previene el movimiento del excitón mediante el confinamiento de los electrones y huecos en la capa emisora.

Los compuestos emisores deben ser capaces de absorber los excitones generados (ya sean tripletes o singletes e idealmente ambos) relajándose finalmente de forma emisiva fluorescente y/o fosforescente. El fenómeno de la fluorescencia se basan en un proceso mecano-cuántico de espín permitido, es decir, un proceso entre estados con la misma multiplicidad ($\Delta S = 0$, $S_0 \leftrightarrow S_1^*$). Los excitones tripletes no absorbidos se relajan de forma no radiante. Los emisores de fosforescencia se basan en un proceso de espín formalmente prohibido, que implica una transición entre estados con diferente multiplicidad (por ejemplo, $S_1^* \rightarrow T_1^* \rightarrow S_0$), dando la relajación en forma de emisión de luz (ver Figura 3.6).³⁵ En el caso de algunos compuestos organometálicos se puede observar fosforescencia, aunque la transición está formalmente prohibida por espín. Esto es debido al elevado acoplamiento espín-órbita (SOC) de los metales de transición.³⁶

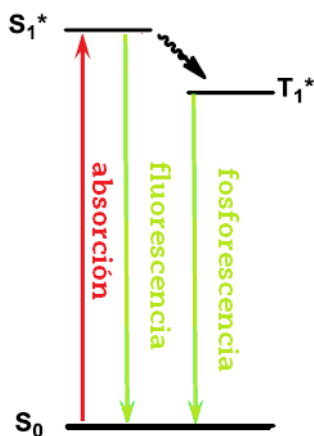


Figura 3.6. Proceso de fluorescencia y fosforescencia.

A nivel molecular, para los complejos ciclometalados de Ir(III), como por ejemplo, **fac-Ir(ppy)₃**, el orbital HOMO se localiza principalmente en el centro metálico y en el anillo fenilo de la **ppy**, mientras que el LUMO está únicamente localizado en el anillo piridina del ligando. Cuando se da una absorción de energía en los complejos ciclometalados de Ir(III) (compuesto emisor), el electrón del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se mueve al orbital no ocupado de menor energía (LUMO) creando las transiciones a niveles singlete excitados. De este modo, las dos transiciones que podemos observar son la transición centrada en el ligando (¹LC), donde se transfiere un electrón desde el orbital π al orbital π^* del ligando **ppy**, y la transición del metal al ligando (¹MLCT), donde un electrón es excitado desde un orbital d del centro metálico (Ir(III)) al orbital π^* del ligando **ppy**. Debido al alto acoplamiento spin-órbita (SOC) del centro metálico, se da una relajación rápida desde el estado excitado singlete a un triplete de menor energía. Como se ha comentado anteriormente, la fosforescencia se da siempre desde los niveles triplete (³MLCT o ³LC). Cuando el electrón se relaja al estado fundamental (S_0) se emite luz fosforescente.^{3,37} El mecanismo simplificado para la representación del fenómeno de fosforescencia para la transición MLCT se ilustra para el complejo heteroléptico **fac-Ir(ppy)₃** (ver Figura 3.7).

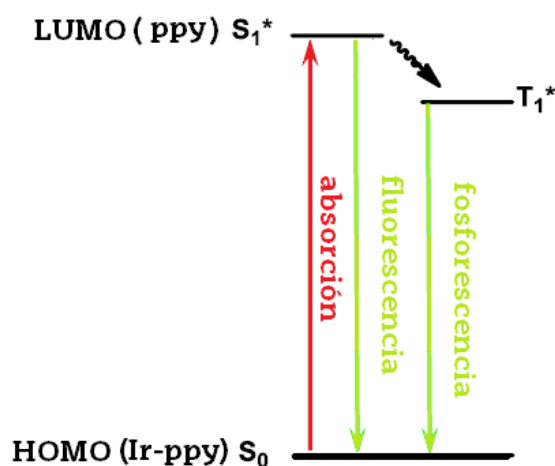


Figura 3.7. Representación del fenómeno de fosforescencia para el complejo **fac-Ir(ppy)₃** a nivel molecular.

Uno de los retos tecnológicos que presentan este tipo de dispositivos es la búsqueda del color azul “verdadero”, ya que se encuentra en la región visible de alta energía y no es tan accesible como el color verde que se encuentra en el tramo central del espectro visible.³⁸

El color de la emisión está relacionado con la diferencia de energía entre los orbitales HOMO Y LUMO de los complejos, por lo que la estabilización o desestabilización de estos orbitales causan cambios en el color de la emisión. Generalmente, en este tipo de complejos, el orbital HOMO (centrado en el metal y en los grupos fenilo del ligando ciclotmetalado) se puede estabilizar mediante la introducción de grupos electrón-aceptores en el ligando, haciendo que la diferencia HOMO-LUMO sea mayor. En estos casos, la longitud de onda de emisión se desplazará hacia el azul (efecto hipsocrómico). El efecto inverso se obtiene con grupos dadores de electrones y la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO disminuye, obteniendo complejos con longitud de onda de emisión desplazada hacia el amarillo y rojo (batocrómico) (ver Figura 3.8).^{39,40,41}

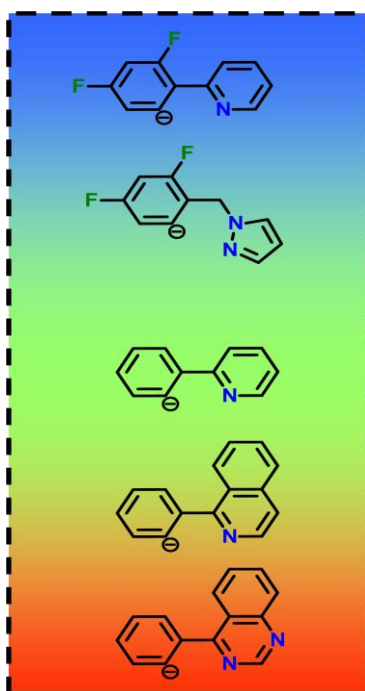


Figura 3.8. Color de la emisión de los complejos ciclotmetalados de Ir(III) con diferentes ligandos monoaniónicos.

Como se puede deducir existe un gran número de posibilidades de obtener complejos de Ir(III) con ligandos ciclotmetalados sintetizados, teniendo en cuenta solo las variables mencionadas.

3.1.2. COMPLEJOS FOTOSENSIBLES

En las últimas décadas, el desarrollo de compuestos fotosensibles se ha convertido en un área de intensa investigación destinada al desarrollo de

nuevos materiales "inteligentes", cuyas propiedades, y eventualmente funcionalidad, son controladas por cambios en el entorno, como por ejemplo, irradiación con luz. Estos materiales ya se han implementado en algunos dispositivos modernos para aplicaciones como lentes, dispositivos de memoria, tintas fotocrómicas, etc.^{42,43}

Sorprendentemente, a pesar de su importancia y versatilidad, la utilización de compuestos organometálicos fotosensibles permanece bastante inexplorada en comparación con el uso de fotointerruptores orgánicos. Una de las estrategias más simples para construir dichos complejos fotosensibles es la incorporación de unidades fotocrómicas orgánicas en la estructura de sus ligandos.^{44,45,46,47,48,49} Como se ha mencionado en el Capítulo 1, dichos ligandos, en lugar de actuar como simples modificadores de las propiedades del centro metálico, los transforman en entidades dinámicas, capaces de ofrecer una respuesta funcional a un estímulo externo.⁵⁰ El azobenceno es el fragmento fotocrómico más frecuentemente utilizado para este fin. Experimenta una fotoisomerización reversible del isómero *trans* al isómero *cis*, que induce no sólo cambios estructurales sino también modificaciones electrónicas importantes en la molécula.⁵¹

Como se ha comentado en el Capítulo 1, existen algunos ejemplos de complejos organometálicos que incluyen ligandos fotocrómicos. Sin embargo, hasta donde nosotros conocemos, no hay ejemplos de complejos con ligandos fenilpiridina que incorporen azobencenos. Inspirados en la diversidad de usos que poseen los complejos con ligandos fenilpiridina, y en particular, en su potencial para la obtención de una nueva generación de dispositivos fotosensibles para la producción de dispositivos electrofosforescentes (OLEDs),¹⁶ se sintetizaron compuestos ciclometalados de Ir(III), que incorporaban el grupo azobenceno en el ligando **ppy**, como modelos iniciales en el estudio de su comportamiento fotocrómico.

Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es estudiar la posibilidad de combinar las propiedades fosforescentes de los complejos de Ir(III) con la fotorespuesta de las unidades de azobenceno.

Presentamos aquí los detalles sintéticos para la construcción de una serie de complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos fenilpiridina que incorporan un grupo azobenceno. Se ha modificado la posición, el número y la

distancia del azobenceno en el ligando con el fin de estudiar la importancia de dichas elecciones. Asimismo, también será presentado un ejemplo de un complejo bis-ciclometalado de Ir(III) en el que el azobenceno se encuentra en el ligando acetilacetato.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. SÍNTESIS DE COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO

Antes de presentar la síntesis de los complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporan el grupo azobenceno, se describirá la síntesis de una serie de complejos neutros bis- y tris-ciclometalados de Ir(III) con ligandos derivados de fenilpiridina. Estos complejos, que no incluyen el grupo azobenceno, se utilizarán como modelo para posteriores comparaciones.

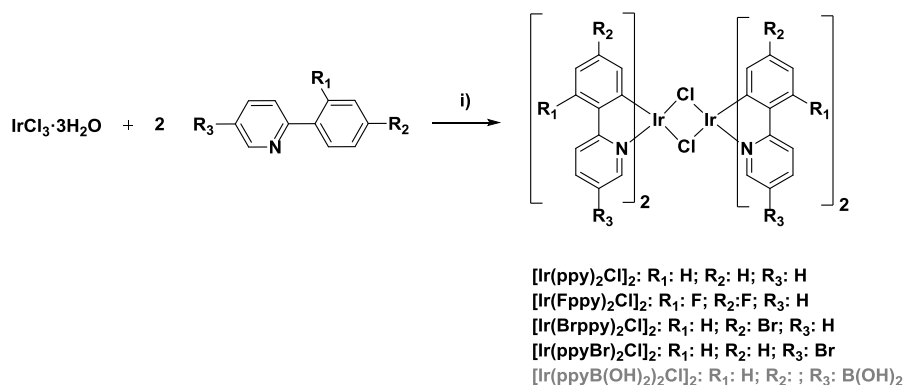
En el caso de los complejos tris-ciclometalados, se sintetizaron los dos posibles isómeros de este tipo de complejos: facial y meridional, puesto que ambos isómeros pueden presentar propiedades diferentes. La temperatura de reacción y la naturaleza del ligando ciclometalado son factores a tener en cuenta para la obtención de los dos isómeros. El isómero facial se obtiene predominantemente a elevadas temperaturas (>200 °C) y el isómero meridional a 140–150 °C.⁶

Tanto los complejos bis-ciclometalados como los tris-ciclometalados de Ir(III) se sintetizaron a partir de dímeros de Ir(III) siguiendo diferentes procedimientos.

3.2.1.1. Síntesis de dímeros de Ir(III)

En primer lugar, se sintetizaron los correspondientes dímeros de Ir(III) con puente cloruro que se utilizaron como precursores metálicos para la obtención de compuestos mononucleares bis- o tris-ciclometalados (Esquema 3.1). Los dímeros de Ir(III) neutros de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C-N})_2\text{Cl}]_2$ (C-N = **ppy**, **Fppy**, **Brppy**, **ppyBr** y **ppyB(OH)₂**) se obtuvieron mediante la reacción de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con 2.5 equivalentes de ligando derivado de fenilpiridina correspondiente (**HC-N**) en una mezcla 2-etoxietanol/ H_2O (3/1, v/v). De éstos compuestos, los dímeros previamente descritos en la literatura $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$,^{18,52,53} $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ ^{52,54} y $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2\text{Cl}]_2$ ^{55,56} se obtuvieron con

buenos rendimientos y sus señales espectroscópicas coincidieron con las publicadas. El nuevo dímero $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2\text{Cl}]_2$ se obtuvo como un sólido naranja claro insoluble en todos los disolventes ensayados (por ejemplo, CH_2Cl_2 , acetona, etc.), por lo que únicamente pudo ser caracterizado por análisis elemental. Desafortunadamente, no se pudo obtener el dímero $[\text{Ir}(\text{ppyB}(\text{OH})_2)_2\text{Cl}]_2$. Cuando se utilizó el ligando $\text{H-ppyB}(\text{OH})_2$, tras el período de reacción, se comprobó mediante resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$) que las señales espectroscópicas coincidían con las publicadas para el dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$. Este resultado indica que el sustituyente borónico sufre una hidrólisis, en las condiciones de esta reacción, generando el ligando **ppy** sin sustituir, y obteniendo finalmente el dímero no sustituido.



Esquema 3.1. Ruta sintética para la obtención de precursores bis-ciclometalados dinucleares de Ir(III). i) 2.5 equiv. de ligando derivado de fenilpiridina, $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3/1, v/v), 120 °C, 24 h. Rendimientos: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (100%), $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ (95%), $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2\text{Cl}]_2$ (85%), $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2\text{Cl}]_2$ (96%) y $[\text{Ir}(\text{ppyB}(\text{OH})_2)_2\text{Cl}]_2$ (0%).

3.2.1.2. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) meridionales

Utilizando tres de los precursores dinucleares previamente descritos ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ y $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2\text{Cl}]_2$), se sintetizó una familia de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) meridionales, utilizando tres ligandos derivados de fenilpiridina con diferentes sustituyentes. Los ligandos seleccionados fueron 2-fenilpiridina (**H-ppy**), 2-(2,4-difluorofenil)piridina (**H-Fppy**) y 2-(4-bromofenil)piridina (**H-Brppy**). Teniendo en cuenta todas las posibilidades de derivados homolépticos y heterolépticos, existen nueve posibles complejos de Ir(III) (ver Figura 3.9).

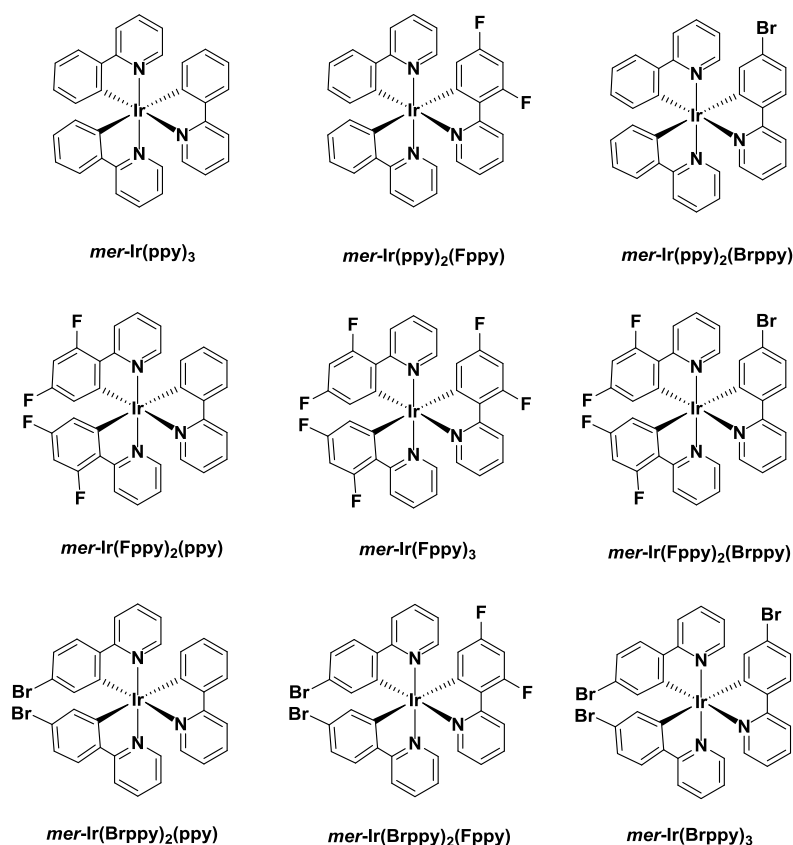
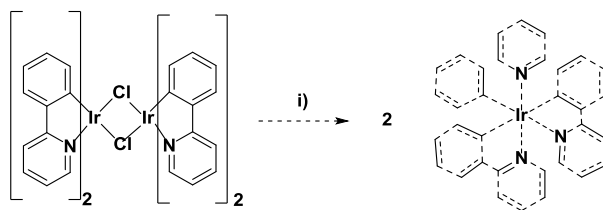


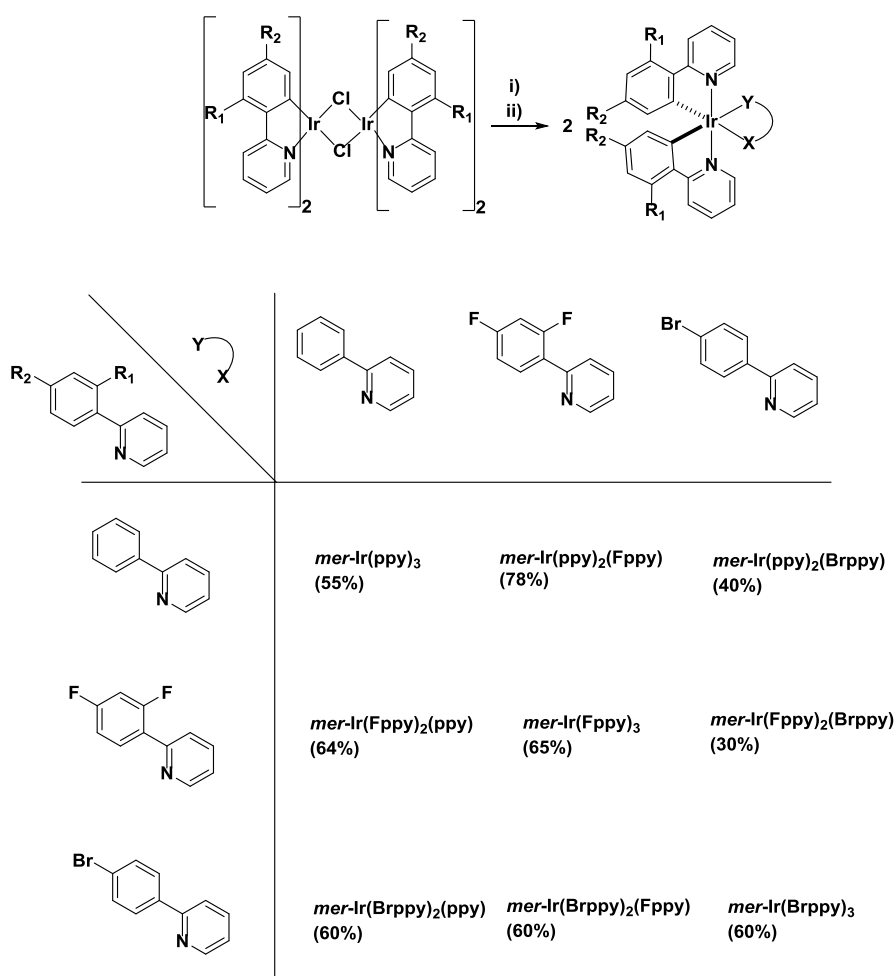
Figura 3.9. Complejos meridionales ciclometalados de Ir(III) sintetizados en este trabajo de investigación.

Inicialmente se probó la síntesis descrita por Thompson para el complejo publicado **mer-Ir(ppy)₃** a partir del precursor de Ir(III) previamente sintetizado **[Ir(ppy)₂Cl]₂** (ver Esquema 3.2).⁶ Esta síntesis consiste en la escisión de los puentes cloruro del correspondiente complejo dinuclear en presencia de 2.5 equivalentes del ligando **H-ppy** a 140 °C en glicerol, utilizando Na₂CO₃ como base. En nuestras manos, no se consiguieron reproducir los resultados descritos en la literatura. Tras el período de reacción, se obtuvieron los productos de partida sin reaccionar. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción a 170 °C se obtuvo el isómero facial **fac-Ir(ppy)₃**, descrito también en el artículo de Thompson.⁶



Esquema 3.2. Ruta sintética para complejos meridionales ciclometalados de Ir(III) neutros i) **H-ppy**, Na₂CO₃, glicerol, 140 °C, 20 h.

En vista de estos resultados, se decidió probar un procedimiento sintético alternativo para la obtención de los complejos meridionales descrito por Crutchley para este tipo de compuestos (ver Esquema 3.3).⁵⁷ El procedimiento se basa en la escisión del puente de cloruro del correspondiente dímero bis-ciclometalado de Ir(III) en acetona utilizando un abstractor de cloruros (AgOTf). Una vez filtrada la mezcla de reacción, para eliminar la sal de plata formada (AgCl), se añaden cuatro equivalentes del correspondiente ligando (**H-ppy**, **H-Fppy** o **H-Brppy**) y NEt₃ como base. Los complejos meridionales de Ir(III) se obtuvieron con buenos rendimientos tras ser purificados por columna cromatográfica en CH₂Cl₂.



Esquema 3.3. Ruta sintética para complejos ciclometalados de Ir(III) neutros i) AgOTf (3 equiv.), acetona, 55 °C, 2 h. ii) Ligando derivado de fenilpiridina (4 equiv.), NEt₃ (7.5 equiv.), acetona, 55 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

Siguiendo este procedimiento sintético, se sintetizaron los nueve complejos de Ir(III) meridionales. Los complejos meridionales *mer*-Ir(ppy)₃,^{6,58} *mer*-Ir(Fppy)₃⁶ y *mer*-Ir(Fppy)₂(ppy)⁵⁸ estaban previamente descritos en la

literatura, aunque utilizando un método sintético diferente. En los tres casos, las señales espectroscópicas coincidieron con las descritas en la literatura para estos compuestos. El resto de complejos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN, análisis elemental y espectroscopía HR-MS. Los espectros y el procedimiento sintético detallado han sido recogidos en el *material complementario*. Las estructuras moleculares de los complejos **mer-Ir(ppy)₂(Brppy)**, **mer-Ir(Brppy)₂(Fppy)** y **mer-Ir(Brppy)₃** fueron confirmadas mediante difracción de rayos X de muestras cristalinas (ver Figuras 3.10–3.12). En el caso del complejo **mer-Ir(ppy)₂(Brppy)**, la cristalización se consiguió mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo en CDCl₃/CH₂Cl₂. Los monocristales del complejo **mer-Ir(Brppy)₂(Fppy)** se obtuvieron mediante evaporación lenta de una disolución saturada de CDCl₃/CH₂Cl₂. Finalmente la muestra cristalina del compuesto **mer-Ir(Brppy)₃** se obtuvo por evaporación de una disolución del mismo en una mezcla CDCl₃/acetona (ver *material complementario*).

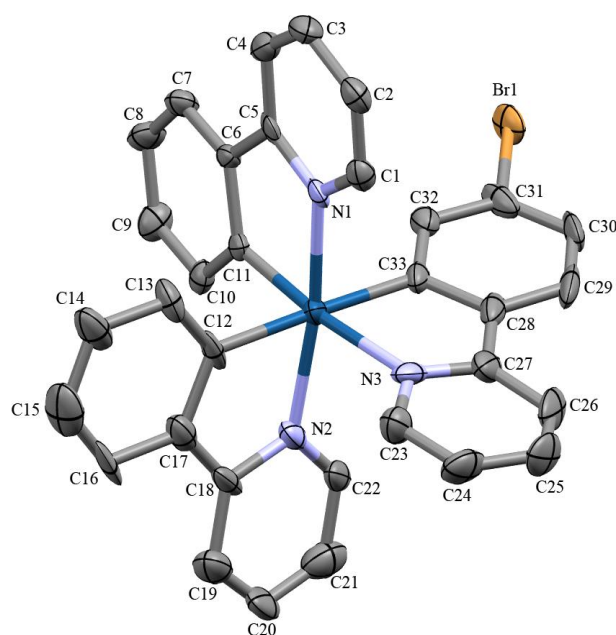


Figura 3.10. Representación ORTEP de la estructura molecular de **mer-Ir(ppy)₂(Brppy)** obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N1–Ir = 2.029(7), N2–Ir = 2.061(8), N3–Ir = 2.061(8), C33–Ir = 2.056(11), C11–Ir = 1.983(8), C12–Ir = 2.080(8), Br1–C31 = 1.624(14).

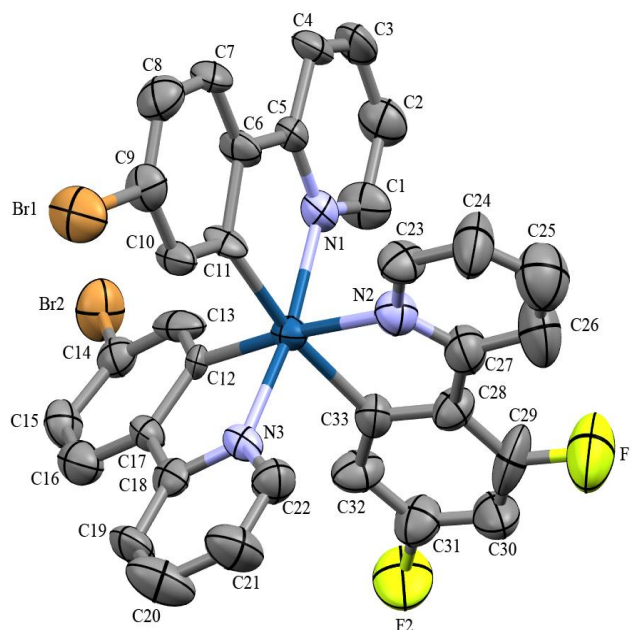


Figura 3.11. Representación ORTEP de la estructura molecular de ***mer-Ir(Brppy)₂(Fppy)*** obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos y el disolvente de co-cristalización (CH₂Cl₂) se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N1–Ir = 2.018(10), N2–Ir = 2.101(14), N3–Ir = 2.077(11), C33–Ir = 2.114(16), C11–Ir = 2.024(13), C12–Ir = 2.049(15), F1–C29= 1.376(23), F2–C31= 1.350(19), Br1–C9= 1.889(15), Br2–C14= 1.893(16).

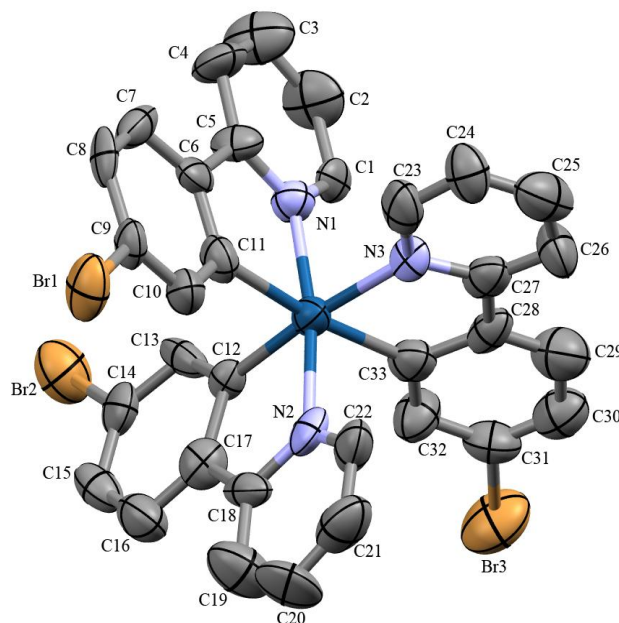
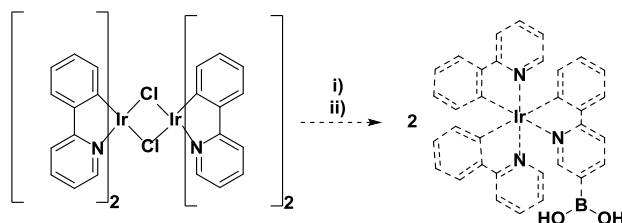


Figura 3.12. Representación ORTEP de la estructura molecular de ***mer-Ir(Brppy)₃*** obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N1–Ir = 2.025(22), N2–Ir = 2.056(18), N3–Ir = 2.110(15), C33–Ir = 2.114(16), C11–Ir = 2.076(21), C12–Ir = 1.862(17), Br1–C9= 1.892(18), Br2–C14= 1.932(23), Br3–C31= 1.865(25).

Mediante las estructuras moleculares de los complejos, obtenidas por difracción de rayos X, se confirmó el entorno de coordinación octaédrico del centro metálico. Como era de esperar, los ligandos están dispuestos en una configuración meridional, con dos átomos de nitrógeno de los ligandos de fenilpiridina en posiciones mutuamente *trans*, y ambos en cis al tercero. Estos complejos son quirales (mezcla entre los isómeros Δ y Λ) de ahí que los cristales se hayan obtenido como racematos.

Alternativamente, y con el fin de corroborar la teoría propuesta para el fallido intento de la síntesis del precursor $[\text{Ir}(\text{ppyB}(\text{OH})_2)_2\text{Cl}]_2$, se intentó sintetizar el complejo *mer*- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppyB}(\text{OH})_2)$, siguiendo la síntesis descrita anteriormente para la síntesis de los compuestos meridionales (ver Esquema 3.4). Para esta síntesis se utilizó como precursor el dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ disuelto en acetona y AgOTf como abstractor de cloruro. Tras la filtración de la mezcla de reacción, el filtrado se hizo reaccionar con 4 equivalentes de ligando **H-ppyB(OH)₂** y NEt₃ como base. Desafortunadamente, como en caso del dímero, el sustituyente borado sufrió una hidrólisis en las condiciones de reacción y mediante resonancia magnética nuclear pudimos comprobar que el complejo obtenido era *mer*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.



Esquema 3.4. Ruta sintética para la obtención del complejo *mer*- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppyB}(\text{OH})_2)$. i) AgOTf, acetona, 55 °C, 2 h. ii) **H-ppyB(OH)₂** (4 equiv.), NEt₃ (7.5 equiv.), acetona, 55 °C, 15 h.

3.2.1.3. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) faciales

Además de sintetizar la familia de complejos meridionales de Ir(III) descritos anteriormente, también se decidió sintetizar sus correspondientes isómeros faciales con el fin de estudiar sus diferentes propiedades (ver Figura 3.13).

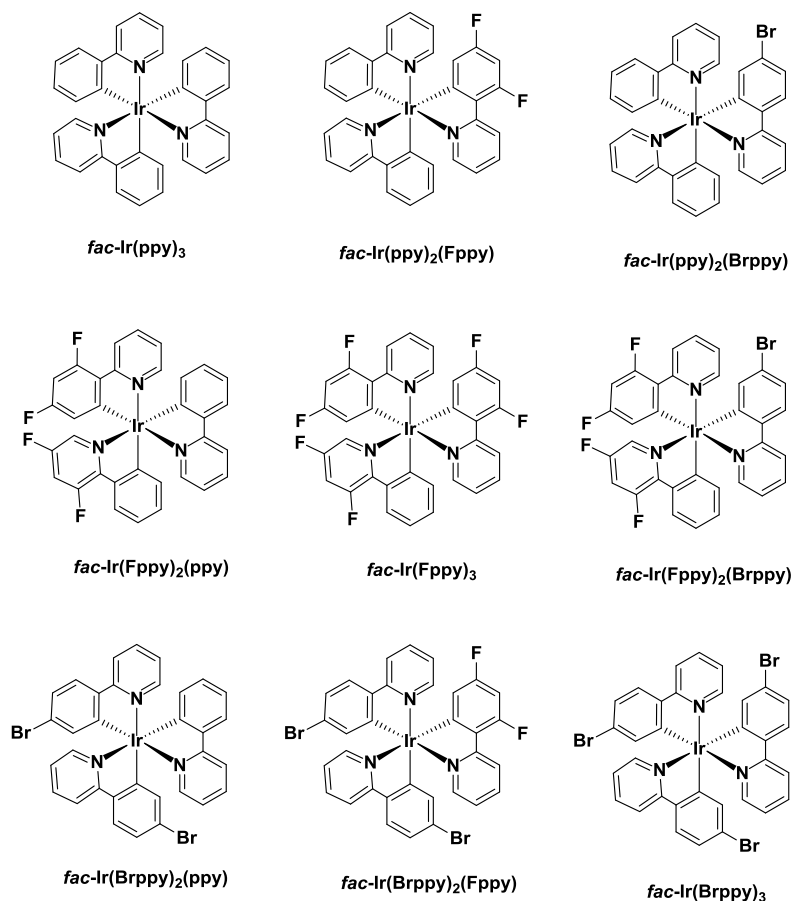
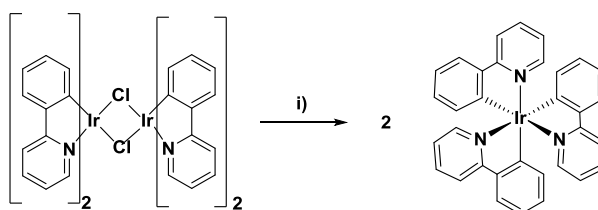


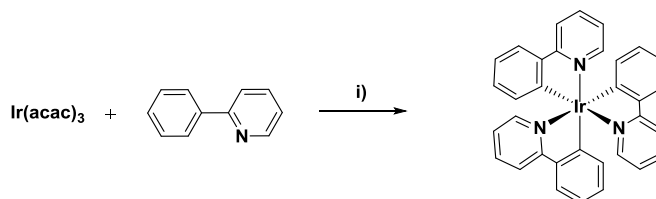
Figura 3.13. Complejos faciales ciclometalados de Ir(III) sintetizados en este trabajo de investigación.

Inicialmente se intentó la síntesis del compuesto **fac-Ir(ppy)₃** basándonos en el procedimiento descrito por Thompson, tal y como se muestra en el Esquema 3.5.⁶ Este procedimiento sintético se basa en la escisión del correspondiente precursor dinuclear de Ir(III) con puentes cloruro **[Ir(ppy)₂Cl]₂** en presencia de 2.5 equivalentes del ligando **H-ppy** a 200 °C en glicerol y utilizando Na₂CO₃ como base. Siguiendo este procedimiento, el complejo facial fue aislado con un 30% de rendimiento. Las señales espectroscópicas coincidieron con las descritas en la literatura.⁶



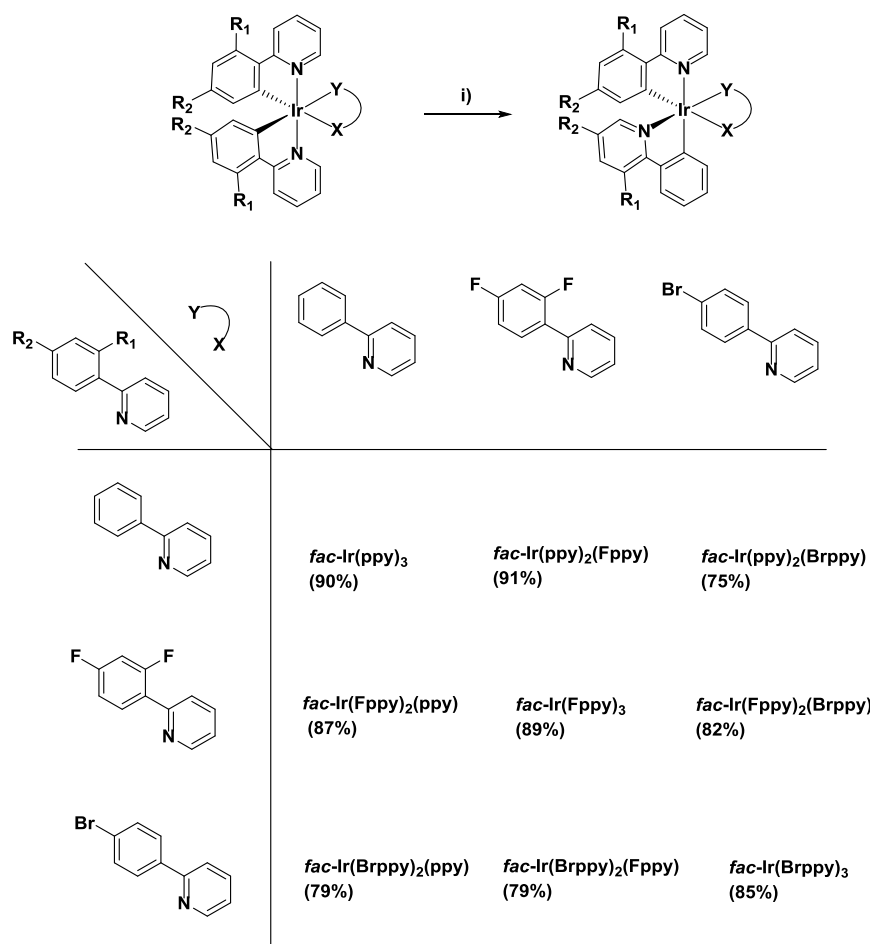
Esquema 3.5. Ruta sintética para la obtención del complejo **fac-Ir(ppy)₃**. i) **H-ppy** (2.5 equiv.), Na₂CO₃ (10 equiv.), glicerol, 200 °C, 20 h. Rendimiento: 30%

Debido al bajo rendimiento obtenido para el complejo **fac-Ir(ppy)₃** (Thompson, describieron un rendimiento del 60–80%), se decidió utilizar un método alternativo descrito por Xia para la síntesis de complejos faciales, basado en la utilización de una bomba de digestión ácida a altas temperaturas y en ausencia de disolvente para la síntesis del complejo **fac-Ir(ppy)₃** (ver Esquema 3.6).⁵⁹ Este procedimiento sintético consiste en introducir el precursor Ir(acac)₃ (acac = acetilacetonato) y el correspondiente ligando fenilpiridina (3 equivalentes) en una bomba de digestión ácida durante 24 horas a 240 °C. Tras el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido cristalino amarillo que se purificó mediante columna cromatográfica (sílica/CH₂Cl₂) obteniendo el producto deseado con un rendimiento del 50%. Las señales espectroscópicas coincidieron con las descritas en la literatura.⁶ Aunque el rendimiento de la reacción mejoró con respecto al anterior, este método sintético presenta el inconveniente de que sólo permite obtener complejos homolépticos (mezclas de ligandos generarían mezclas de productos homolépticos y heterolépticos).



Esquema 3.6. Ruta sintética para la obtención del complejo **fac-Ir(ppy)₃**. i) **H-ppy** (3.0 equiv.), 240 °C, 20 h. Rendimiento: 50%

Puesto que uno de los objetivos de este trabajo es sintetizar una familia de complejos faciales análoga a la previamente sintetizada de meridionales, se decidió probar con otro método sintético diferente en el que se pudiera obtener dicha familia de complejos faciales de Ir(III). Existe una ruta sintética fotoquímica, descrita por Dedeian, para la obtención de complejos faciales a partir de sus respectivos isómeros meridionales (ver Esquema 3.7).⁶⁰ Siguiendo este procedimiento sintético es posible isomerizar los complejos meridionales fotoquímicamente a sus isómeros faciales mediante 25 minutos de irradiación UV de disoluciones en CH₃CN purgadas con nitrógeno. Tras la conversión fotoquímica, y evaporación del disolvente, los complejos se purifican mediante cromatografía en columna (sílica/CH₂Cl₂), obteniendo los compuestos deseados con rendimientos muy elevados.



Esquema 3.7. Ruta sintética para complejos faciales ciclometalados de Ir(III) neutros.
i) CH₃CN (5.0 · 10⁻⁴ M), irradiación UV (365 nm, 125 W), 25 min. Rendimiento indicado en paréntesis.

Esta metodología permitió obtener nueve complejos diferentes de Ir(III) faciales tris-ciclometalados. Aunque el procedimiento sintético utilizado fuera diferente, los complejos *fac*-Ir(ppy)₃,⁶ *fac*-Ir(Fppy)₃,⁶ *fac*-Ir(Fppy)₂(ppy),⁶¹ *fac*-Ir(ppy)₂(Fppy),⁶¹ *fac*-Ir(ppy)₂(Brppy)⁶² y *fac*-Ir(Brppy)₃⁶³ estaban previamente descritos en la literatura. En el caso de los complejos solubles *fac*-Ir(ppy)₃, *fac*-Ir(Fppy)₃, *fac*-Ir(Fppy)₂(ppy) y *fac*-Ir(ppy)₂(Fppy) las señales espectroscópicas coinciden con las previamente publicadas para los mismos. Los compuestos *fac*-Ir(ppy)₂(Brppy) y *fac*-Ir(Brppy)₃ fueron caracterizados únicamente por análisis elemental debido a su insolubilidad en los disolventes ensayados. Los compuestos bromados *fac*-Ir(Fppy)₂(Brppy), *fac*-Ir(Brppy)₂(ppy) y *fac*-Ir(Brppy)₂(Fppy) se obtuvieron como sólidos amarillos insolubles en los disolventes ensayados, a diferencia de sus isómeros meridionales que poseían una alta solubilidad. Este hecho

imposibilitó su caracterización por espectroscopía de RMN, sin embargo, por análisis elemental se permitió confirmar su composición.

Con el fin mostrar las diferencias estructurales de los complejos faciales y meridionales, se muestra a continuación una imagen comparativa de los espectros de ^1H -RMN (ver Figura 3.14) y ^{13}C -RMN (ver Figura 3.15) de los complejos homolépticos modelo *mer*-Ir(ppy) $_3$ y *fac*-Ir(ppy) $_3$. En el espectro ^1H -RMN del complejo facial se observaron únicamente 8 señales asociadas a los protones aromáticos del ligando ppy, debido a la simetría C $_3$ del compuesto. Sin embargo, como se puede observar, en el complejo meridional, el número de señales aumenta hasta 24 debido a que la simetría en este caso es C $_1$. En el espectro ^{13}C -RMN, se observa el mismo efecto de la simetría sobre las señales, mostrando en el espectro del complejo facial, 3 señales asociadas a carbonos cuaternarios y 8 a carbonos terciarios, y triplicando el número de señales (9 carbonos cuaternarios y 24 carbonos terciarios) en el caso del complejo meridional.

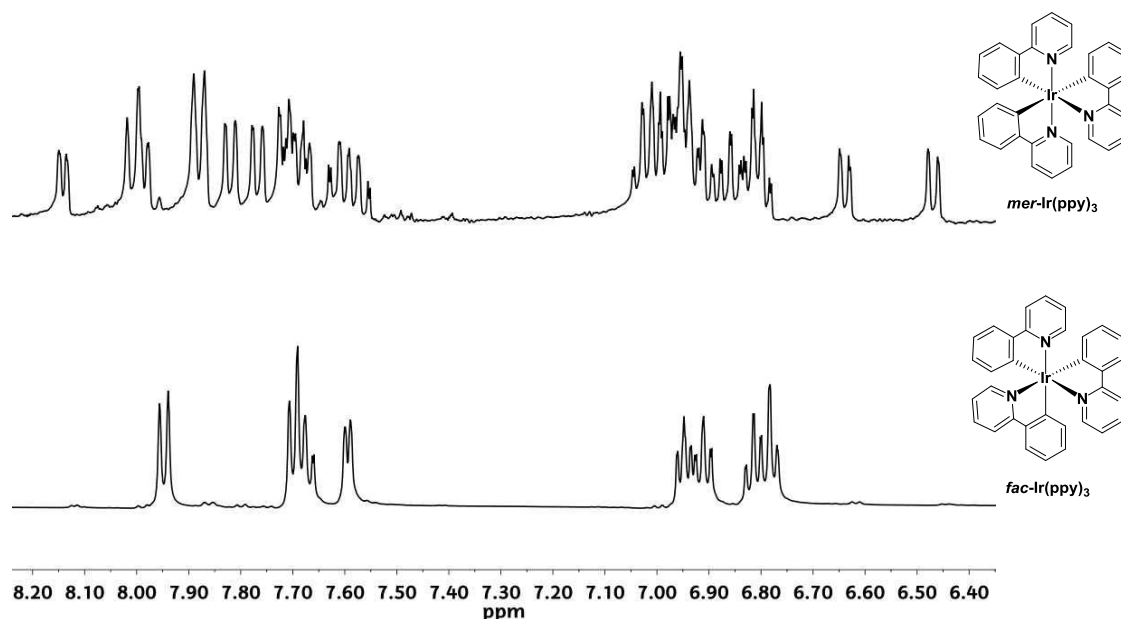


Figura 3.14. Espectros ^1H -RMN de los complejos *mer*-Ir(ppy) $_3$ (arriba) y *fac*-Ir(ppy) $_3$ (abajo) en CD_2Cl_2 , 500 MHz.

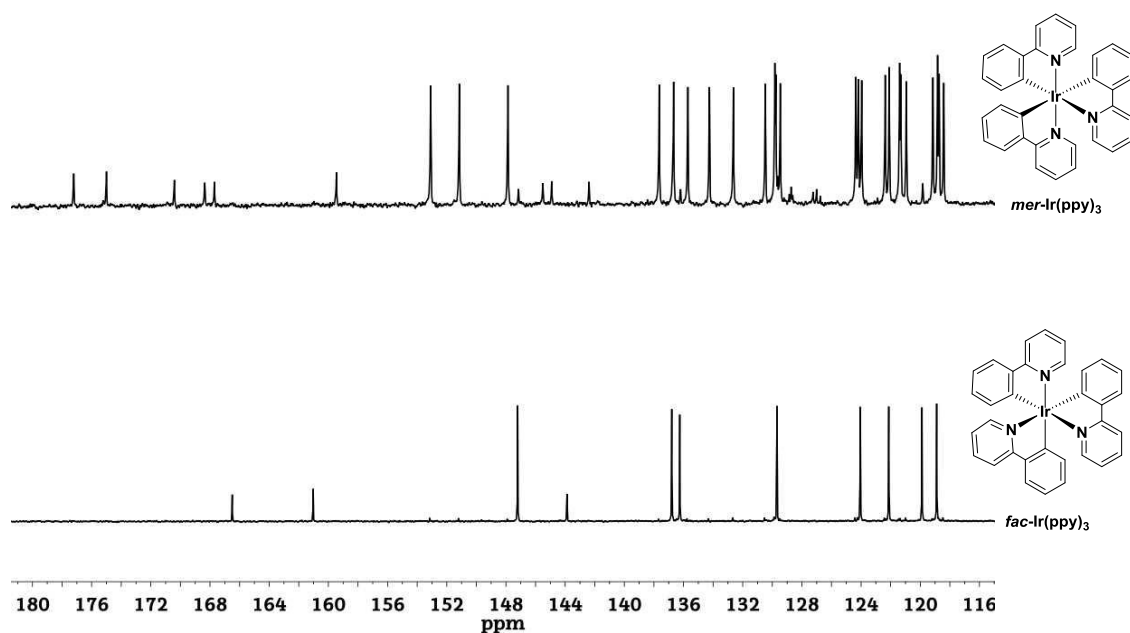
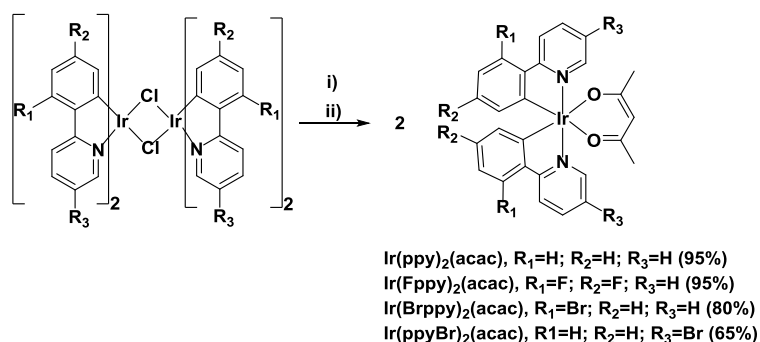


Figura 3.15. Espectros ^{13}C -RMN de los complejos *mer*-Ir(ppy) $_3$ (arriba) y *fac*-Ir(ppy) $_3$ (abajo) en CD_2Cl_2 , 500 MHz.

3.2.1.4. Síntesis de complejos bis-ciclometalados de Ir(III)

Además de sintetizar 18 complejos diferentes de Ir(III) con tres ligandos ciclometalados derivados de fenilpiridina, se decidió sintetizar cuatro complejos meridionales de Ir(III) neutros con acetilacetonato como tercer ligando, de naturaleza completamente diferente.

El método de síntesis utilizado para estos complejos es el mismo procedimiento sintético descrito anteriormente para la síntesis de los compuestos meridionales (ver Esquema 3.8). En primero lugar, se dio la escisión del puente cloruro de los correspondientes dímeros bis-ciclometalados de Ir(III) ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2\text{Cl}]_2$ y $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2\text{Cl}]_2$) en acetona, utilizando como abstractor de cloruros AgOTf . A continuación, tras filtrar el AgCl formado, se añaden cuatro equivalentes del ligando **H-acac** y NEt_3 como base. Los complejos bis-ciclometalados de Ir(III) se obtuvieron con buenos rendimientos tras ser purificados por columna cromatográfica en CH_2Cl_2 .



Esquema 3.8. Ruta sintética para complejos ciclometalados de Ir(III) neutros con un ligando acetilacetato. i) AgOTf, acetona, 55 °C, 2 h. ii) **H-acac** (4 equiv.), NEt₃ (7.5 equiv.), acetona, 55 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

Siguiendo esta metodología se sintetizaron cuatro complejos de Ir(III) con el ligando acetilacetato como tercer ligando. Tres de ellos, los complejos **Ir(ppy)₂(acac)**,⁶⁴ **Ir(Fppy)₂(acac)**⁶⁴ y **Ir(Brppy)₂(acac)**⁵⁵ estaban previamente descritos en la literatura, aunque el procedimiento sintético fuera diferente. Sus señales espectroscópicas coinciden con las publicadas. El nuevo complejo **Ir(ppyBr)₂(acac)** fue caracterizado por espectroscopia de RMN, análisis elemental y espectroscopia HR-MS. Los espectros y el procedimiento sintético detallado han sido recogidos en el *material complementario*.

La estructura molecular del complejo **Ir(ppyBr)₂(acac)** fue confirmada mediante difracción de rayos X de muestras cristalinas (ver Figura 3.16). Los cristales se obtuvieron mediante evaporación lenta de una disolución saturada de CH₂Cl₂. La estructura molecular del complejo **Ir(ppyBr)₂(acac)** confirma la geometría octaédrica esperada, con los dos ligandos fenilpiridina bromados coordinados de una forma transóide (N1 y N2 ocupan las posiciones *trans* relativas). Los dos anillos aromáticos de cada ligando fenilpiridina son co-planares (ángulos de torsión de 1.5° y 3.5° respectivamente). Al igual que en estado sólido, la molécula posee una simetría C₂ en disolución, tal y como se observa por espectroscopia de RMN (ver Figura 3.17).

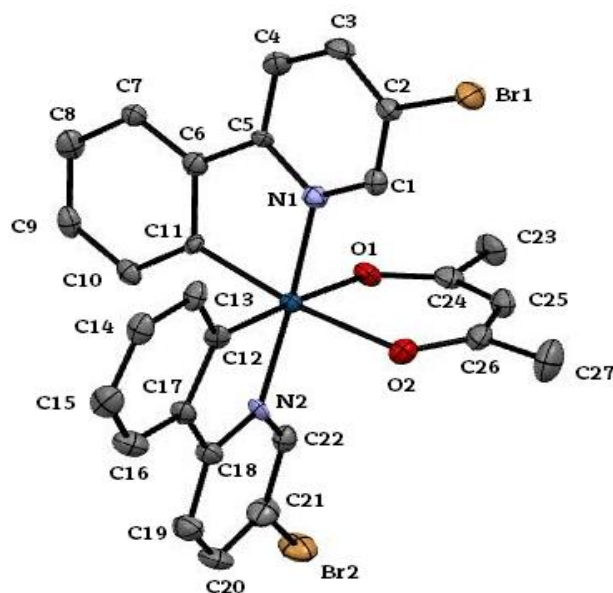


Figura 3.16. Representación ORTEP de la estructura molecular de $\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{acac})$ obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N1–Ir = 2.036(22), N2–Ir = 2.050(18), C11–Ir = 1.999(21), C12–Ir = 1.994(17), O1–Ir = 2.159(22), O2–Ir = 2.141(18), Br1–C2 = 1.890(23), Br2–C21 = 1.890(25).

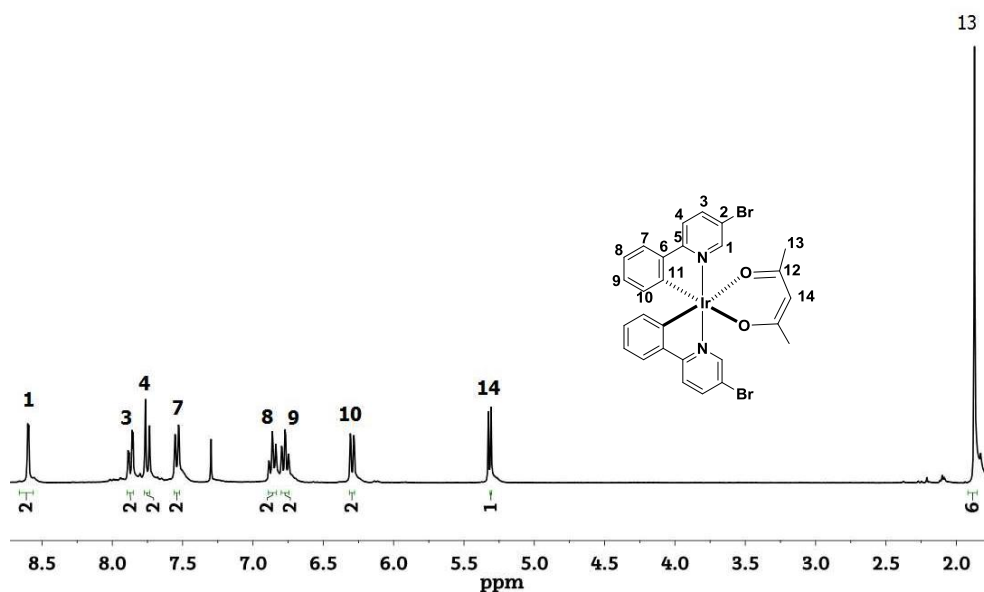


Figura 3.17. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{acac})$ en CDCl_3 , 300 MHz.

3.2.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO CON GRUPOS AZOBENCENO

Como hemos comentado en la introducción, uno de los objetivos de este capítulo, es sintetizar complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporen la

unidad azobenceno en su estructura. Siguiendo el procedimiento sintético descrito anteriormente para los complejos meridionales, en los que se obtuvieron muy buenos resultados, y utilizando los ligandos con grupos azobenceno 1–8 (descritos en el capítulo anterior), se sintetizaron una serie de complejos meridionales de Ir(III).

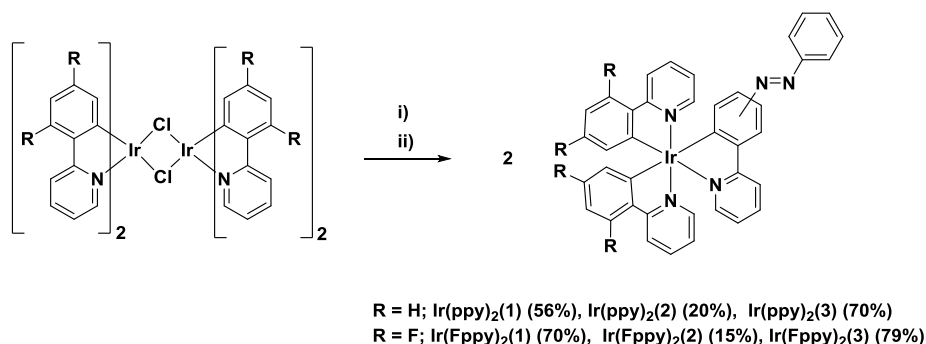
Los diferentes compuestos fueron diseñados para estudiar si su potencial fotosensibilidad se ve afectado por la posición del azobenceno en el anillo fenilo del ligando **ppy**, la posición del azobenceno (en el fragmento fenilo o piridilo del ligando **ppy**), el número de azobencenos por molécula y la influencia de la existencia o no de deslocalización electrónica entre la unidad azobenceno y el fragmento **ppy**.

A continuación se detallará la síntesis de una serie de complejos bis- y tris-ciclometalados de Ir(III) con ligandos fenilpiridina que incorporan un grupo azobenceno. Asimismo, también se presentará un ejemplo de un complejo bis-ciclometalado de Ir(III) en el que el azobenceno se encuentra en el ligando acetilacetato.

3.2.2.1. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) con los ligandos 1, 2 y 3

En primer lugar, para estudiar el efecto de la posición del azobenceno en el anillo fenilo del ligando fenilpiridina en las propiedades de los complejos se utilizó como tercer ligando uno de los ligandos que incorporan el grupo azobenceno en la posición *para*, *meta* y *orto* respecto del anillo piridina del ligando **ppy** (ligandos 1–3 respectivamente), descritos en el capítulo anterior (ver Esquema 3.9). Los complejos heterolépticos meridionales de Ir(III) con fórmula general $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{L})$ (**ppy** = 2-fenilpiridina, **Fppy** = 2-(2,4-difluorofenil)piridina, L = ligandos 1–3) se sintetizaron por escisión de los correspondientes dímeros $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ en acetona usando (AgOTf) como abstractor de cloruro, exceso de ligando y NEt_3 como base. Siguiendo esta metodología sintética, se obtuvieron los complejos tris-ciclometalados con los ligandos 1 y 2 (el azobenceno se encuentra en la posición *para* y *meta* respectivamente), y dos ligandos 2-fenilpiridina ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$ y $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$) y 2-(2,4-difluorofenil)piridina ($\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{2})$). Dichos complejos se obtuvieron como compuestos puros después de su purificación mediante cromatografía en columna ($R_f = 0.8$,

CH₂Cl₂). Los complejos derivados del ligando **1** presentan rendimientos considerablemente mejores (56–70%) que los sintetizados con el ligando **2** (rendimientos 15–20%).



Esquema 3.9. Ruta sintética para los complejos con los ligandos **1**, **2** y **3**. i) AgOTf (3 equiv.), acetona, 55 °C, 2 h. ii) Ligandos **1–3** (4 equiv.), NEt₃ (7.5 equiv.), acetona, 55 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

La falta de cualquier elemento de simetría en su estructura se evidencia por la complejidad en sus espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Los complejos Ir(ppy)₂(1) y Ir(ppy)₂(2) presentan 39 señales de átomos de carbono aromáticos diferentes en su ¹³C-RMN (ver ejemplo del complejo Ir(ppy)₂(1) en la Figura 3.19), y sus correspondientes 28 señales asociadas a los protones aromáticos en los espectros de ¹H-RMN (ver ejemplo del complejo Ir(ppy)₂(1) en la Figura 3.18).

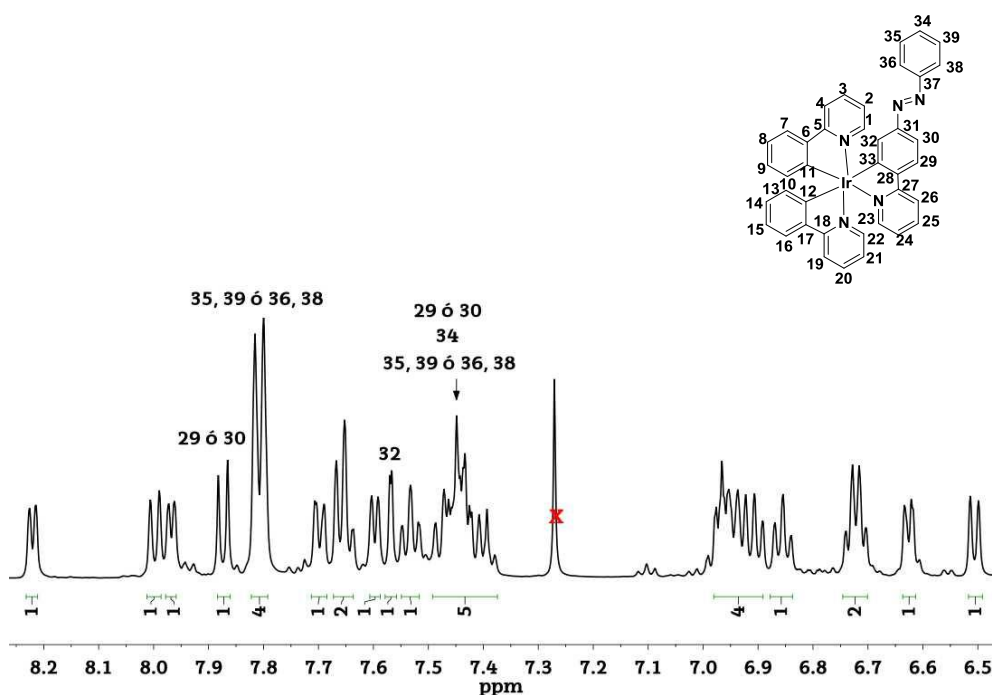


Figura 3.18. Espectro ¹H-RMN del complejo Ir(ppy)₂(1) en CDCl₃, 500 MHz.

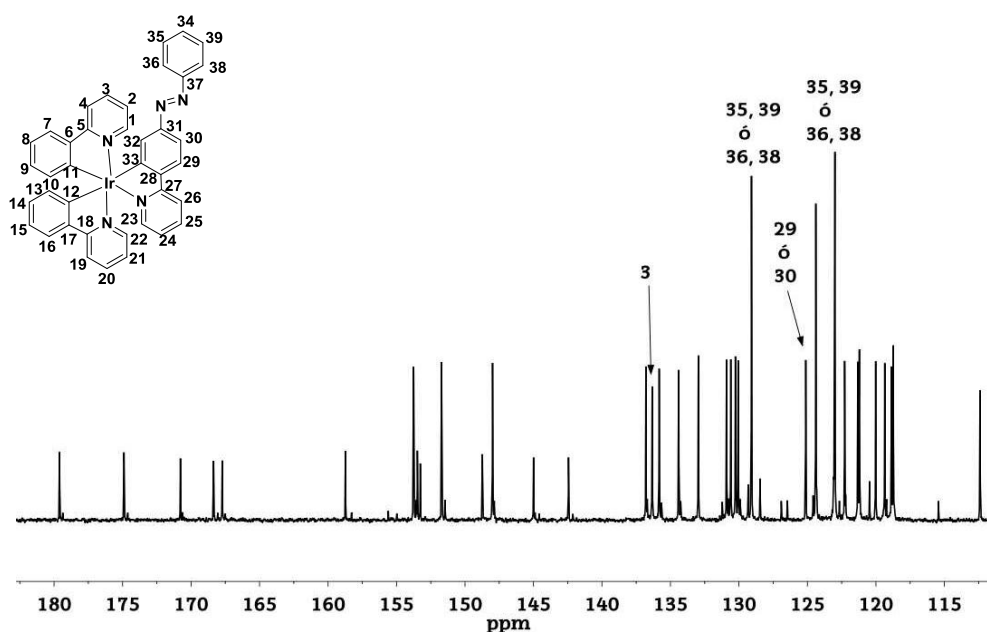


Figura 3.19. Espectro ^{13}C -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$ en CDCl_3 , 500 MHz.

Los espectros de ^1H -RMN de los compuestos $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{2})$, derivados del dímmero fluorado $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$, son ligeramente más simples; en su espectro de ^1H -RMN se observan "sólo" 24 señales aromáticas (ver ejemplo del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ en la Figura 3.20), sin embargo los espectros de ^{13}C -RMN son más complicados debido al desdoblamiento de algunas de las 39 señales aromáticas debido al acoplamiento F-C (ver ejemplo del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ en la Figura 3.21).

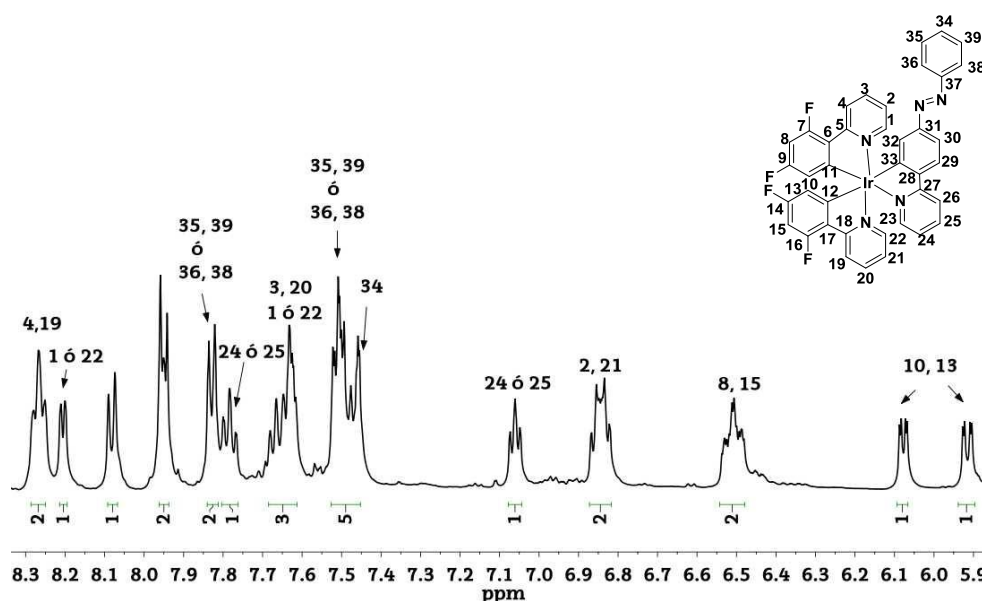


Figura 3.20. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ en CD_2Cl_2 , 500 MHz.

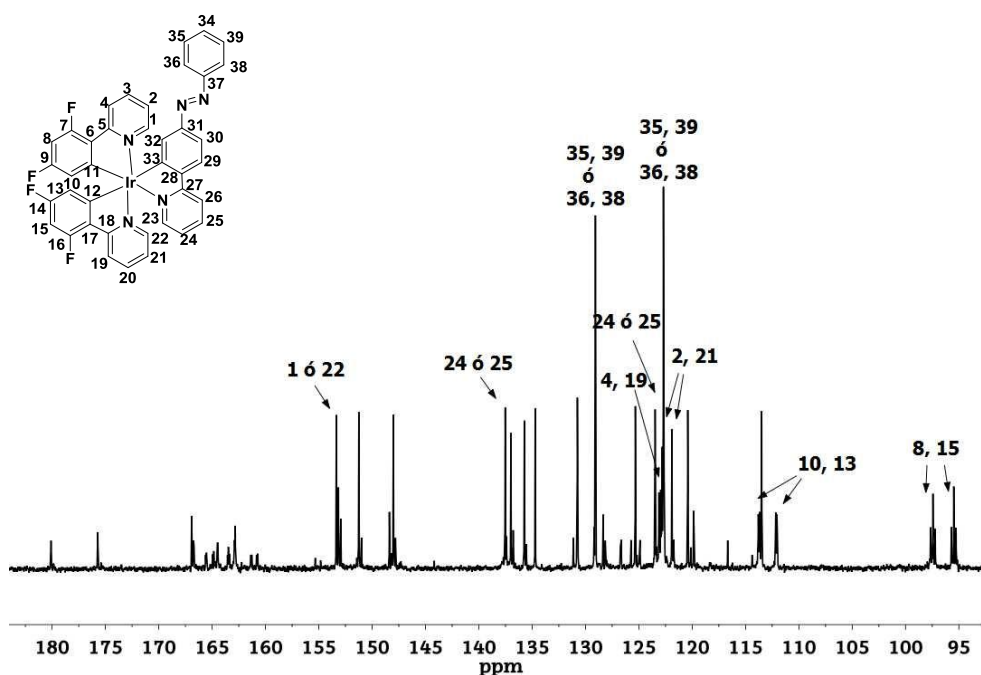


Figura 3.21. Espectro ^{13}C -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ en CD_2Cl_2 , 500 MHz.

El análisis de las diferentes señales de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, combinados con los experimentos COSY y HSQC nos permitieron identificar el número de señales esperadas en todos los compuestos. Aunque la total asignación de sus señales no ha sido posible, los espectros son lo suficientemente consistentes como para confirmar la obtención de los compuestos esperados (ver *material complementario*). Su pureza también fue confirmada por análisis elemental y espectroscopia HR-MS.

Cuando el mismo procedimiento sintético se realizó usando el ligando 2-(*o*-fenilazobenceno)piridina (ligando **3**), no se obtuvieron los complejos neutros $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})$ esperados. En su lugar, se obtuvieron los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]^+$ debido a que el ligando **3** actuó como un N,N-bidentado neutro a través de la piridina y uno de los átomos de nitrógeno del azobenceno.

En esta ocasión, y al igual que los compuestos anteriores, tras el período de reacción, el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna, pero esta vez utilizando acetato de etilo/acetona como eluyentes. Una primera fracción (eluida con acetato de etilo) se identificó como el ligando sin reaccionar ($R_f \mathbf{3} = 0.8$; $R_f [\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+ = R_f [\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]^+ = 0$). Una vez eluida esta fracción, se aumentó gradualmente la polaridad del eluyente con acetona

para recoger una segunda fracción que contenía los complejos catiónicos ($R_f[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+_{\text{acetona}} = R_f[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]^+_{\text{acetona}} = 0.7$). Al analizar los espectros de ^1H -RMN de estos compuestos se observó que éstos eran dependientes de la concentración, posiblemente debido a algún proceso de agregación en disolución (ver Figura 3.22).

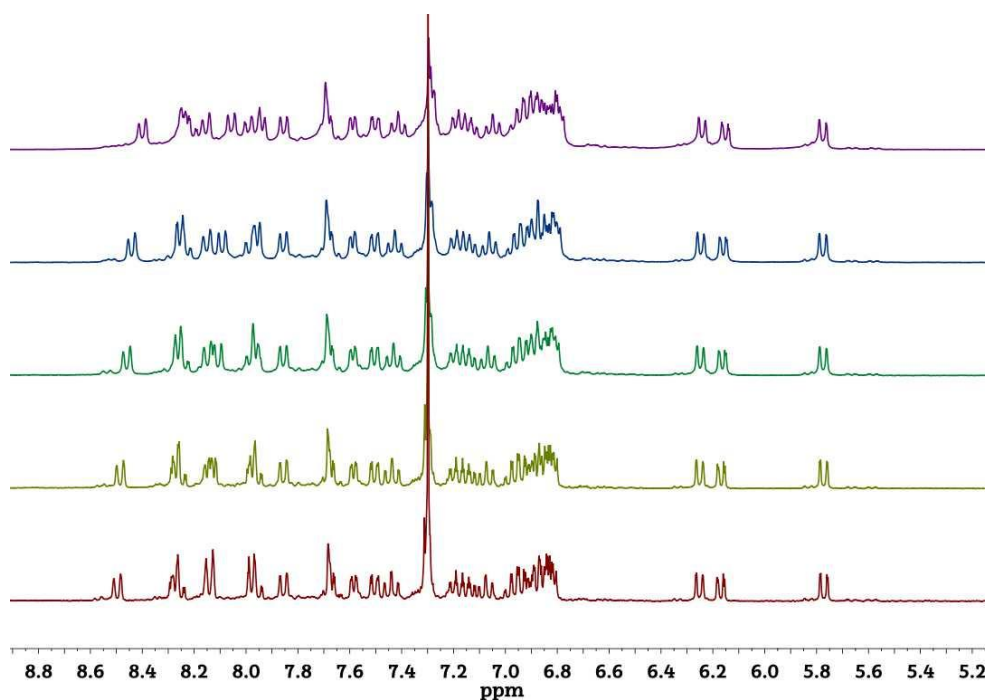


Figura 3.22. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ a diferentes concentraciones en CDCl_3 , 300 MHz.

Los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]^+$ se caracterizaron por espectroscopia de RMN (CDCl_3 , 0.075 M y 0.1 M, respectivamente). A diferencia de los complejos derivados de los ligandos **1** y **2**, los espectros ^1H -RMN de los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ presentaban 29 y 25 señales respectivamente, asociadas a los protones aromáticos, es decir, una señal más que los complejos derivados de los ligandos **1** y **2** (ver ejemplo del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ en la Figura 3.23). El análisis elemental y espectroscopia de HR-MS nos confirmó que los complejos obtenidos correspondían a las estructuras $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

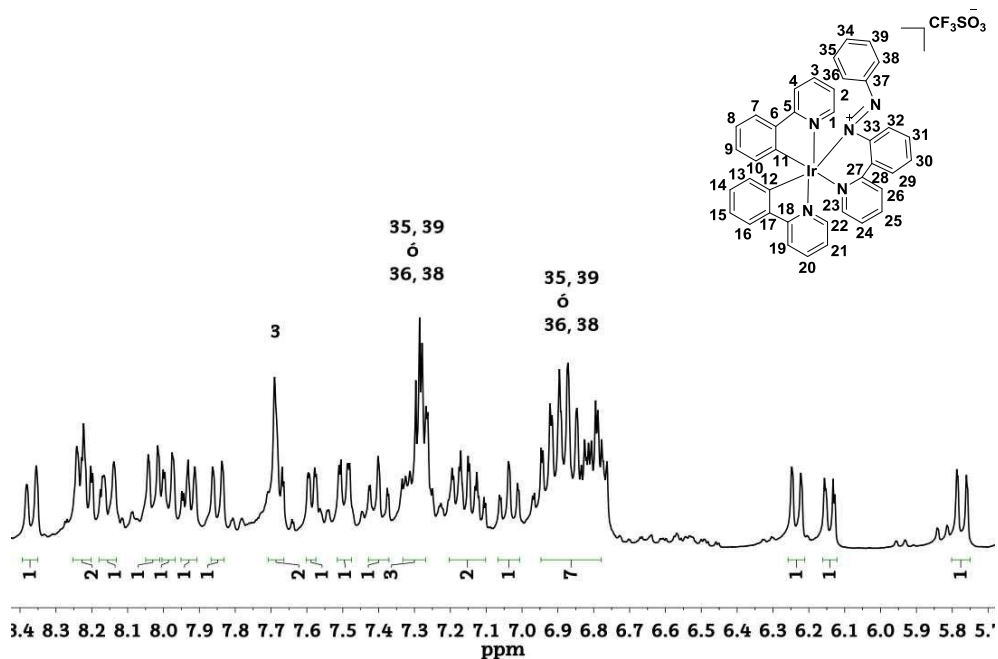


Figura 3.23. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$, a 0.075 M, en CDCl_3 , 300 MHz.

Adicionalmente, la estructura molecular de estos complejos, se confirmó en el caso del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ mediante difracción de rayos X de una muestra cristalina (Figura 3.24). Los cristales se obtuvieron por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de CH_2Cl_2 del complejo.

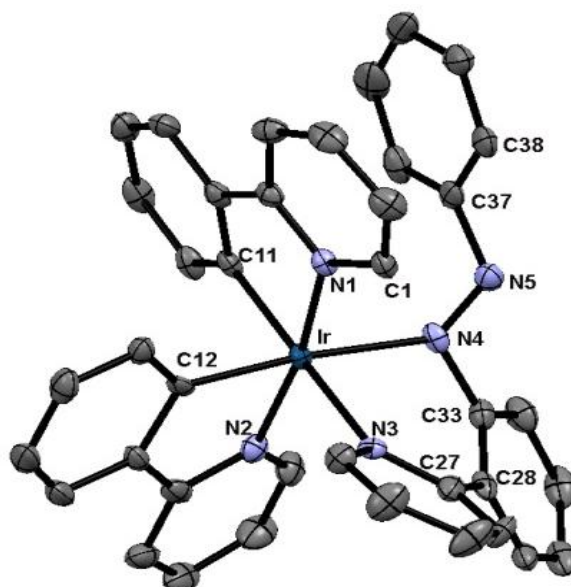


Figura 3.24. Representación ORTEP de la estructura molecular del catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos y el contraión se han omitido para mayor claridad.

Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N4–N5 = 1.250(5),

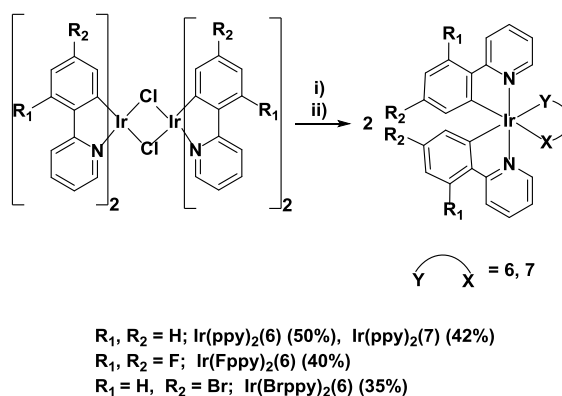
N1–Ir = 2.050(3), N2–Ir = 2.070(3), N3–Ir = 2.209(3), N4–Ir = 2.166(3).

En el caso del ligando **3**, en comparación con los ligandos **1** o **2**, la coordinación del ligando por uno de los átomos de nitrógeno del azobenceno esta favorecida sobre la ciclometalación, probablemente debido a la cercanía del grupo azobenceno al centro metálico. La coordinación del átomo de nitrógeno de un azobenceno, en un ligando azoaromático, a un centro metálico, ha sido estudiada durante muchos años, desde las primeras publicaciones que propusieron este modo de coordinación,^{65,66} hasta las publicaciones más recientes que presentan las estructuras obtenidas por rayos X de complejos ciclometalados de azobencenos,^{67,68,69,70,71,72,73} 2-(arilazo)piridinas,^{74,75,76,77,78,79} 2,2'-azobis-(piridina),^{80,81,82} y ligandos 2-(arilazo)fenol.⁸³ La distancia N–N es importante para conocer el estado del azobenceno, siendo mayor para ligandos que poseen el grupo azobenceno reducido que para ligandos con enlaces N=N no reducidos. La distancia N4–N5 medida en la estructura molecular del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ es de 1.250(5) Å, y corresponde a un ligando azoaromático coordinado no reducido.

Como se observa frecuentemente en este tipo de complejos quelato azoaromáticos, el anillo de fenilo "libre" del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ se torsiona con respecto a los otros dos fenilos involucrado en el anillo quelato (el ángulo de torsión C33–N4–N5–C37 es de 167.3(3)°). Este giro produce una ruptura en la conjugación dentro del grupo azobenceno. En este caso, también existe un pérdida de aromaticidad entre los fragmentos fenilo y piridilo de los ligandos **ppy** que forman el quelato (ángulo de torsión N3–C27–C28–C33 es de 40.9 (7)°).

3.2.2.2 Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) con los ligandos **6** y **7**

Para poder estudiar la influencia de la deslocalización electrónica entre la unidad de azobenceno y el ligando 2-fenilpiridina (**ppy**), se sintetizó una nueva serie de complejos ciclometalados de Ir(III). En ellos la unidad de azobenceno se une al ligando **ppy** en la posición *meta* respecto al centro metálico con el fin de minimizar la comunicación electrónica entre el centro metálico y el grupo azobenceno. Se utilizaron espaciadores saturados (–OCH₂– o –CH₂–), utilizando los ligandos **6** y **7** (descritos en el capítulo anterior). Dichos complejos se obtuvieron siguiendo la metodología establecida para la síntesis de complejos meridionales tris-ciclometalados Ir(III) (ver Esquema 3.10).



Esquema 3.10. Ruta sintética de los complejos que contienen los ligandos **6** y **7**. i) AgOTf (3 equiv.), acetona, 55 °C, 2 h. ii) Ligando **6** y **7** (4 equiv.), NEt₃ (7.5 equiv.), acetona, 55 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

Los complejos se obtuvieron mediante la escisión de los puentes cloruro de los dímeros del tipo [Ir(C-N)₂Cl]₂ en acetona, utilizando AgOTf como abstractor de cloruro, exceso del correspondiente ligando y NEt₃ como base. Después del citado protocolo sintético, se obtuvieron los complejos heterolépticos derivados de los ligandos **6** y **7** que contienen además dos ligandos ciclometalados sin grupos azobenceno: 2-fenilpiridina (Ir(ppy)₂(**6**) y Ir(ppy)₂(**7**), 2-(2,4-difluorofenil)piridina (Ir(Fppy)₂(**6**) y 2-(4-bromofenil)piridina (Ir(Brppy)₂(**7**)). Dichos complejos fueron purificados por cromatografía en columna (R_f = 0.8–0.9, CH₂Cl₂) con rendimientos del 35–50%. Todos estos compuestos se caracterizaron por espectroscopía de RMN, EA y HR-MS.

De acuerdo con su patrón espectroscópico de ¹H-RMN, como era de esperar, todos los compuestos poseen una simétrica C₁, y aunque son quirales (mezcla de isómeros Δ y Λ) se obtuvieron como racematos. Dichos complejos presentan algunas señales distintivas en la zona de campos altos de la región aromática del espectro de ¹H-RMN (ver Figura 3.25). En los espectros de ¹H-RMN de estos complejos, los protones número 10 y 13 de los dos ligandos idénticos derivados de ppy aparecen como dos señales independientes debido a la simetría C₁ de la molécula. En el caso del Ir(Fppy)₂(**6**), estas señales se desplazan a campos más altos, debido a la influencia de los átomos de flúor (posiciones *orto* y *para*) sobre estos átomos de hidrógeno.

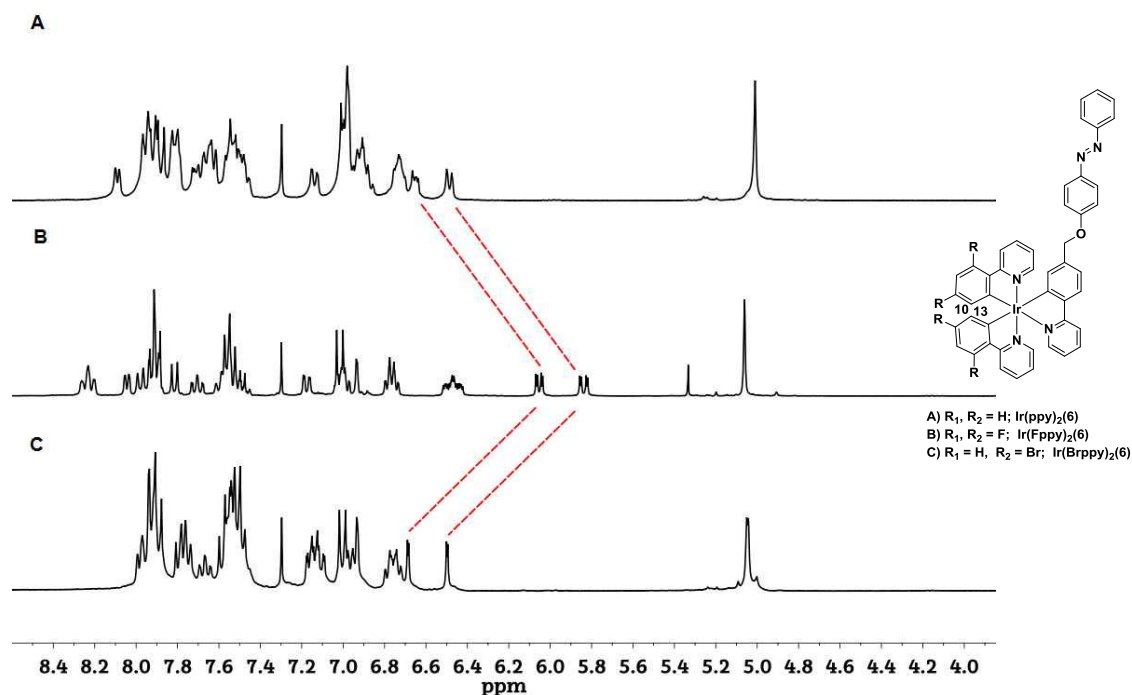


Figura 3.25. Espectros 1H -RMN de los complejos $Ir(ppy)_2(6)$ (A), $Ir(Fppy)_2(6)$ (B) y $Ir(Brppy)_2(6)$ (C) en $CDCl_3$, 300 MHz. La línea roja muestra el desplazamiento de los protones 10 y 13 de los ligandos idénticos ppy.

Las señales espectroscópicas más características de estos compuestos son las asignadas a la unidad espaciadora $-OCH_2-$, alrededor a 5 ppm. Los átomos de hidrógeno aparecen como un singlete ancho en el caso del compuesto $Ir(ppy)_2(6)$. Sin embargo, la forma de las señales de los complejos $Ir(Fppy)_2(6)$ y $Ir(Brppy)_2(6)$ difieren con el anterior debido a su naturaleza diastereotópica. La simulación de los espectros de RMN (ver Figura 3.26) permitió calcular la constante de acoplamiento de estas señales, que están dentro del rango esperado para protones de metileno diastereotópicos: $Ir(Fppy)_2(6)$: δ 5.072, 5.057 ($J = 11.76$ Hz) y $Ir(Brppy)_2(6)$: δ 5.063, 5.036 ($J = 1.46$ Hz).

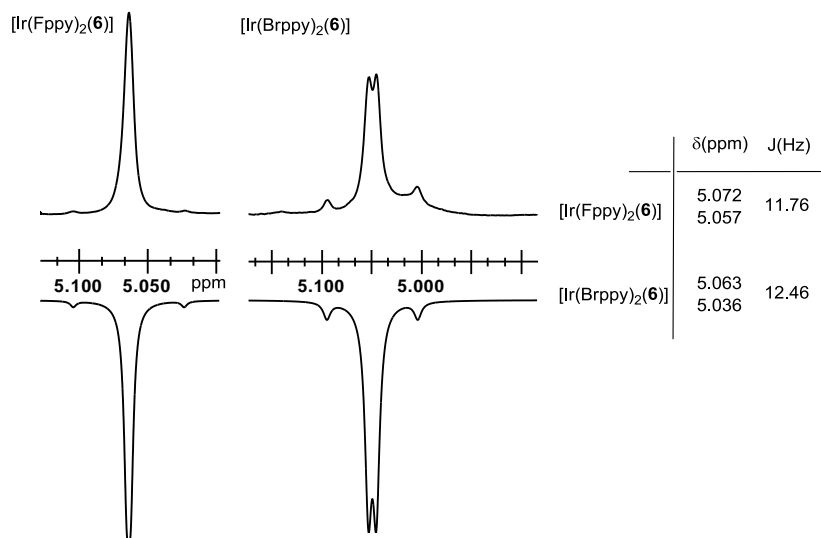


Figura 3.26. Señales $-\text{OCH}_2-$ del espectro ^1H -RMN de los complejos $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$ y $\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$. Arriba (experimental) y abajo (simulación). Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento usadas para la simulación se presentan en la tabla.

En el compuesto $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{7})$, en el que el azobenceno está unido al fragmento piridilo del ligando **ppy** a través de un espaciador de metileno, las señales los protones aparecen como un singlete a ~ 4 ppm en el espectro de ^1H -RMN (ver Figura 3.27).

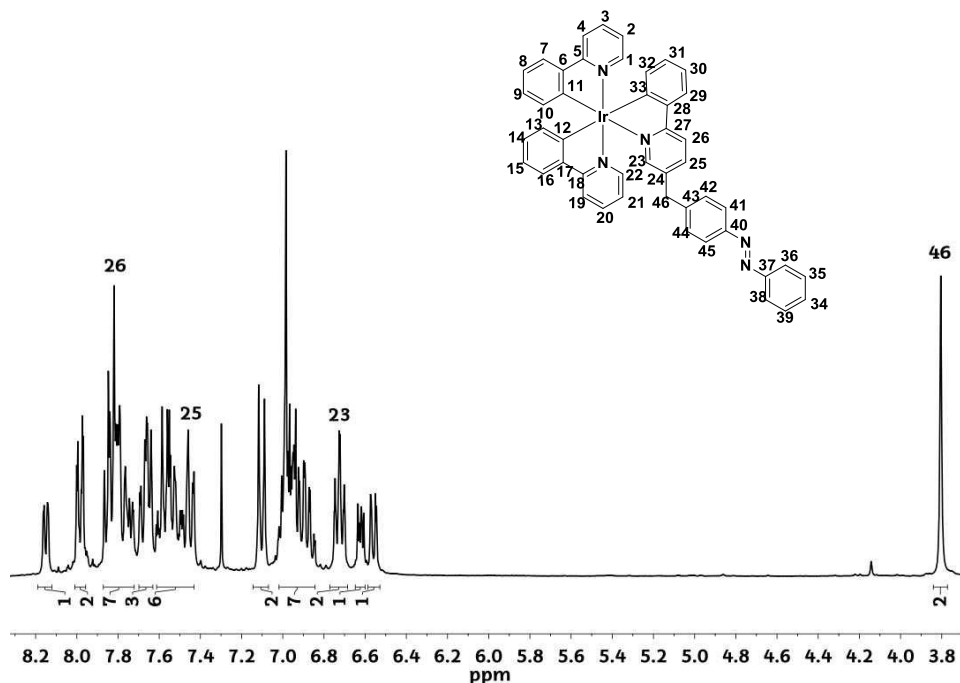
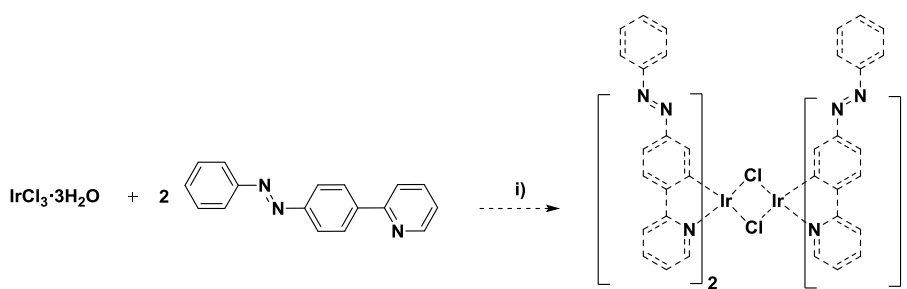


Figura 3.27. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{7})$ en CDCl_3 , 300 MHz.

3.2.2.3. Síntesis de complejos tris-ciclometalados de Ir(III) que incorporan más de un grupo azobenceno (ligando 4 y 5)

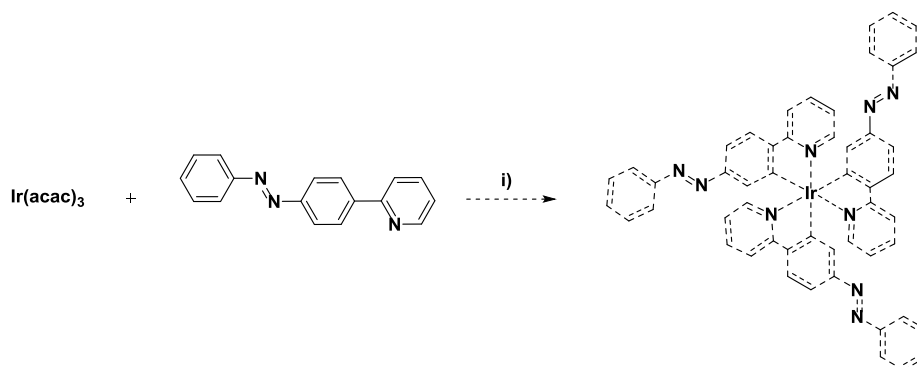
En un esfuerzo por incluir más de una unidad de azobenceno por complejo, exploramos la posibilidad de sintetizar los dímeros de Ir(III), utilizados como precursores sintéticos, usando ligandos que incorporen el grupo azobenceno. Exploramos dicha estrategia sintética utilizando el ligando 2-(*p*-fenilazobenceno)piridina (**1**), debido a que este ligando es el que produce mejores rendimientos en la ciclometalación. Para esta reacción se pensó en utilizar la misma metodología descrita anteriormente para la síntesis de los dímeros (ver Esquema 3.11). Para ello, se sometió a reflujo una suspensión de IrCl₃·3H₂O en una mezcla 3/1 de 2-etoxietanol/H₂O, durante 24 horas, en presencia de 2.2 equivalentes del ligando **1**. Sin embargo, tras el período de reacción, se recuperaron los productos de partida sin reaccionar. No se pudo obtener el dímero [Ir(**1**)₂Cl]₂.



Esquema 3.11. Ruta sintética para el complejo neutro dinuclear de Ir(III) [Ir(**1**)₂Cl]₂.

i) 2.5 equiv. de ligando **1**, EtOCH₂CH₂OH/H₂O (3/1, v/v), 120 °C, 24 h.

Como alternativa, se consideró la posibilidad de sintetizar directamente el complejo homoléptico tris-ciclometalado **fac-Ir(1)**₃. Para ello se siguió la metodología descrita anteriormente para la síntesis de este tipo de compuestos mediante la utilización de una bomba de digestión ácida a altas temperaturas en ausencia de disolvente (ver Esquema 3.12). Se introdujo Ir(acac)₃ (acac = acetilacetato) y el ligando **1** (3 equiv.) en una bomba de digestión ácida cerrada durante 24 horas a 240 °C. Tras el período de reacción, se obtuvo un compuesto negro insoluble en todos los disolventes ensayados que no pudo ser identificado.

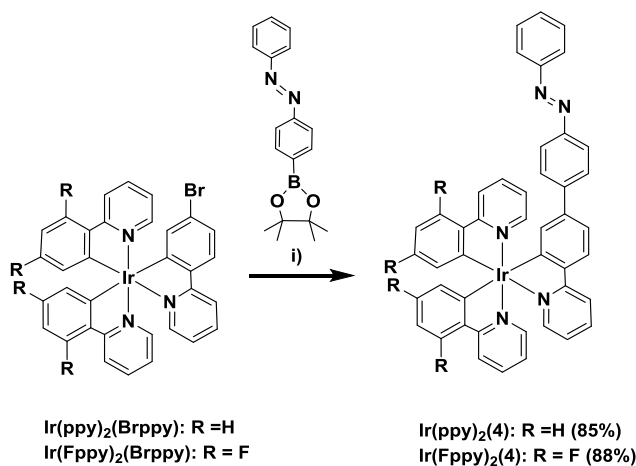


Esquema 3.12. Ruta sintética para el complejo *fac*-Ir(1)₃. i) ligando **1** (3.0 equiv.), 240 °C, 20 h.

En vista de la falta de reactividad del ligando **1** utilizando las metodologías comúnmente aplicadas para la síntesis de compuestos de Ir(III) bis o tris-ciclometalados, se consideró la posibilidad de introducir las unidades de azobenceno *a posteriori* sobre los complejos ciclometalados preformados (descritos anteriormente). Se trazó un plan sintético basándonos en la experiencia del grupo de investigación en la reacción de Suzuki. Como hemos explicado en el capítulo anterior, esta reacción se da mediante un acoplamiento cruzado catalizado por paladio entre compuestos que contienen grupos haluro y derivados de ácidos borónicos. Por lo tanto, si los complejos poseen alguno de estos grupos funcionales, se puede obtener *a posteriori*, de una forma sencilla y eficiente, complejos con grupos azobenceno haciéndolos reaccionar con un derivado de azobenceno que incorpore el grupo haluro o derivados de ácido borónico complementarios.

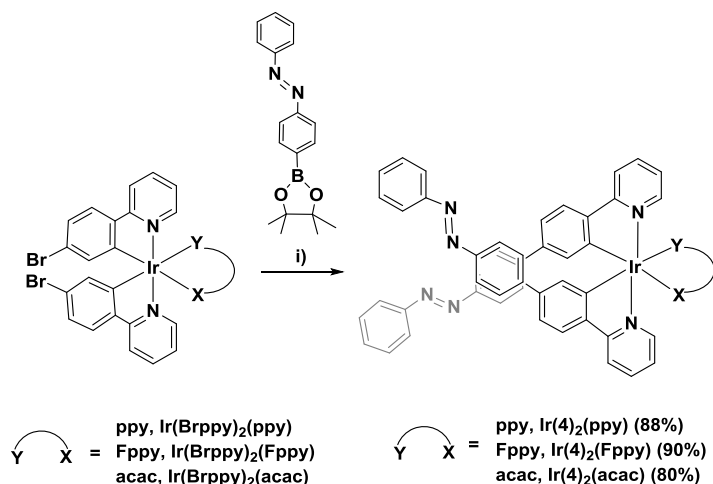
Para hacer uso de los ácidos borónicos con grupos azobenceno descritos en el Capítulo 2, se diseñó una ruta sintética basada en un acoplamiento cruzado Suzuki de dichos compuestos con complejos ciclometalados de Ir(III) que contienen bromo en los ligandos fenilpiridina. En un principio y para ver la eficacia del método, se hicieron reaccionar los complejos bromados Ir(**ppy**)₂(**Brppy**) y Ir(**Fppy**)₂(**Brppy**) con el éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico. Se eligió dicho compuesto borado con el fin de evitar las posibles mezclas conformacionales de productos que se pudieran haber obtenido con los derivados del ácido borónico en posición *orto* y *meta*. En estos ejemplos, únicamente se introdujo un grupo azobenceno por molécula utilizando las condiciones de reacción Suzuki estándar descritas en el capítulo anterior (ver Esquema 3.13). Los complejos de Ir(III) Ir(**ppy**)₂(**Brppy**) y Ir(**Fppy**)₂(**Brppy**) se sometieron a reflujo con 1.1 equiv. del éster de pinacol

del ácido 4-azofenilborónico en una mezcla de 2/1 THF/H₂O, usando un 2 mol% del catalizador Pd(PPh₃)₄ y Na₂CO₃ como base. Siguiendo este procedimiento experimental se obtuvieron los complejos **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(Fppy)₂(4)** con rendimientos del 85% y 88% respectivamente, después de su purificación mediante cromatografía en columna en CH₂Cl₂.



Esquema 3.13. Ruta sintética para los complejos **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(Fppy)₂(4)**. i) Éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico (1.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

Los altos rendimientos obtenidos en estas reacciones de acoplamiento nos llevaron a utilizar las mismas condiciones de reacción en complejos de Ir(III) que contenían dos ligandos bromados con el fin de obtener compuestos con dos grupos azobenceno. En este caso, a partir de los complejos de Ir(III) previamente sintetizados **Ir(Brppy)₂(ppy)**, **Ir(Brppy)₂(Fppy)** y **Ir(Brppy)₂(acac)** y mediante un acoplamiento cruzado catalizado por paladio con el ácido borónico que contiene el azobenceno, se obtuvieron los compuestos **Ir(4)₂(ppy)**, **Ir(4)₂(Fppy)** y **Ir(4)₂(acac)** que contienen dos unidades de azobenceno por complejo (Esquema 3.14). Para estas síntesis, los correspondientes complejos de Ir(III) **Ir(Brppy)₂(ppy)**, **Ir(Brppy)₂(Fppy)** y **Ir(Brppy)₂(acac)** se sometieron a reflujo con 2.1 equiv. del éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico usando las mismas condiciones descritas anteriormente.



Esquema 3.14. Ruta sintética para los complejos **Ir(4)₂(pppy)**, **Ir(4)₂(Fppy)** y **Ir(4)₂(acac)**. i) Éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico (2.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

El complejo **Ir(4)₂(acac)** se obtuvo con un 80% de rendimiento después de su purificación mediante cromatografía en columna (alúmina) usando CH₂Cl₂ como eluyente. Debido a la baja solubilidad de los compuestos **Ir(4)₂(pppy)** y **Ir(4)₂(Fppy)** en todos los disolventes ensayados, sólo una pequeña cantidad de la muestra pudo ser purificada mediante cromatografía en columna (alúmina). Su baja solubilidad dificultó su caracterización completa mediante espectroscopia de ¹³C-RMN, COSY o HSQC. Sin embargo, los análisis por EA, HR-MS y los espectros de ¹H-RMN, son consistentes con la formulación propuesta. La estructura molecular del complejo **Ir(4)₂(acac)**, que contiene un grupo azobenceno en cada ligando fenilpiridina, se obtuvo por difracción de rayos X de una muestra cristalina obtenida por evaporación de una disolución del mismo en CH₃CN. La estructura molecular obtenida se muestra en la Figura 3.28. La estructura molecular del complejo **Ir(4)₂(acac)** confirma la geometría octaédrica esperada, con los dos ligandos fenilpiridina coordinados de una forma transóide (N1 y N4 ocupan las posiciones *trans* relativas). La molécula posee una simetría C₂ en disolución, tal y como se observa por espectroscopia de RMN (ver Figura 3.29). Sin embargo, en el estado sólido, esta simetría se pierde debido a ligeras distorsiones y la co-cristalización con CH₃CN. Los cuatro anillos aromáticos de cada ligando fenilpiridina no son completamente co-planares; se observa un pequeño ángulo de torsión más pronunciado en un ligando que en el otro (ángulos de torsión de 8(2)° y 40.3(19)° respectivamente).

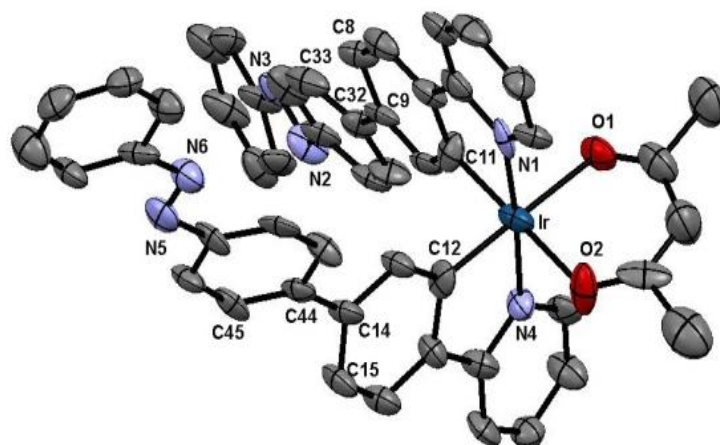


Figura 3.28. Representación ORTEP de la estructura molecular del complejo $\text{Ir(4)}_2(\text{acac})$ obtenida por difracción de rayos X. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Disolvente CH_3CN y los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. Distancias relevantes (Å): $\text{N2-N3} = 1.252(18)$, $\text{N5-N6} = 1.259(15)$, $\text{N1-Ir} = 2.016(10)$, $\text{N4-Ir} = 2.012(14)$, $\text{C11-Ir} = 1.965(14)$, $\text{C12-Ir} = 2.166(3)$, $\text{O1-Ir} = 2.168(10)$, $\text{O2-Ir} = 2.141(11)$.

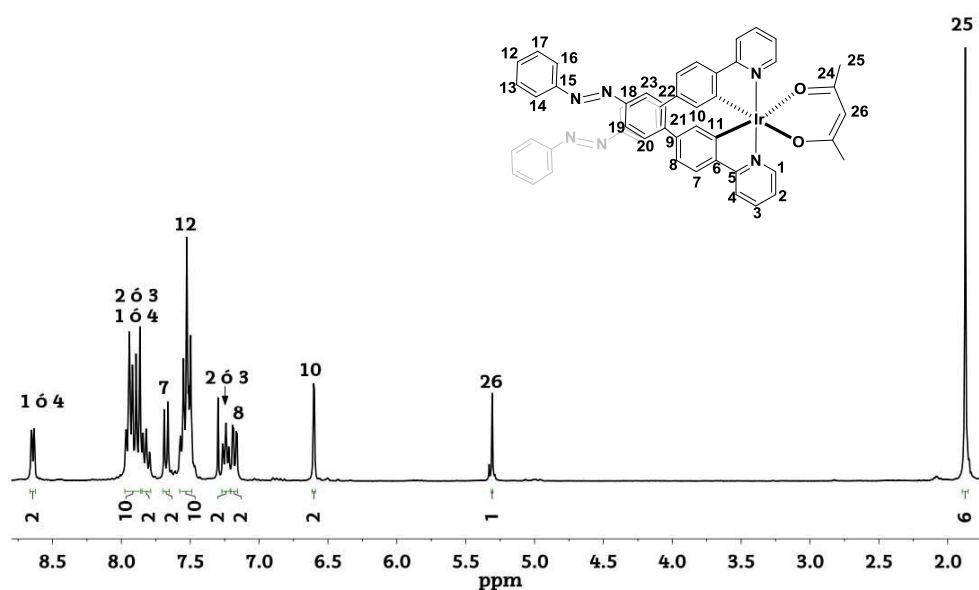
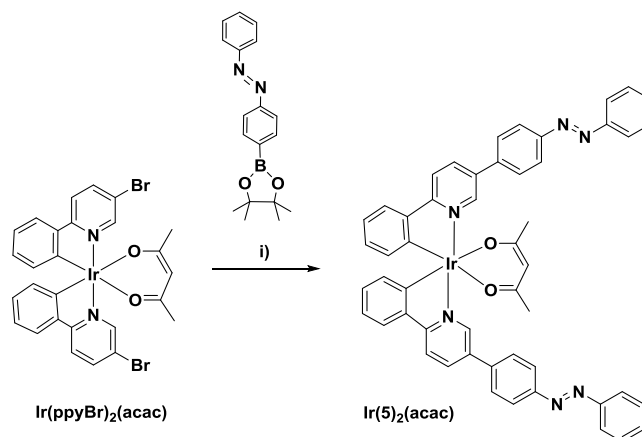


Figura 3.29. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir(4)}_2(\text{acac})$ en CDCl_3 , 300 MHz.

Con el fin de estudiar la influencia de la posición del azobenceno, ya sea en el fragmento piridilo o fenilo del ligando **ppy** se sintetizó el complejo $\text{Ir(5)}_2(\text{acac})$ con el propósito de compararlo con su análogo $\text{Ir(4)}_2(\text{acac})$. Para ello aplicamos la misma ruta sintética que en el caso de $\text{Ir(4)}_2(\text{acac})$, basada en el acoplamiento cruzado de Suzuki *a posteriori* (Esquema 3.15). Mediante el acoplamiento cruzado catalizado por Pd del complejo $\text{Ir(ppyBr)}_2(\text{acac})$ con el éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico pinacol, se obtuvo el complejo $\text{Ir(5)}_2(\text{acac})$ que contiene dos unidades de azobenceno por complejo.



Esquema 3.15. Ruta sintética para el complejo **Ir(5)₂(acac)**. i) Éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico (2.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimiento: 86%

El rendimiento de la reacción fue de un 86%, después de haber sido purificado mediante cromatografía en columna. Al igual que el complejo **Ir(4)₂(acac)**, este compuesto también posee una simetría C₂ en disolución, tal y como se pudo observar por espectroscopia de RMN (ver Figura 3.30). Los espectros de ¹H-RMN muestran señales asignadas a sus 32 protones aromáticos, además de las señales características de los 6 protones de metilo y 1 protón del C-H del ligando acetilacetonato coordinado (a ~1.9 ppm y ~5.3 ppm, respectivamente). Su pureza también fue confirmada por EA y espectroscopia HR-MS.

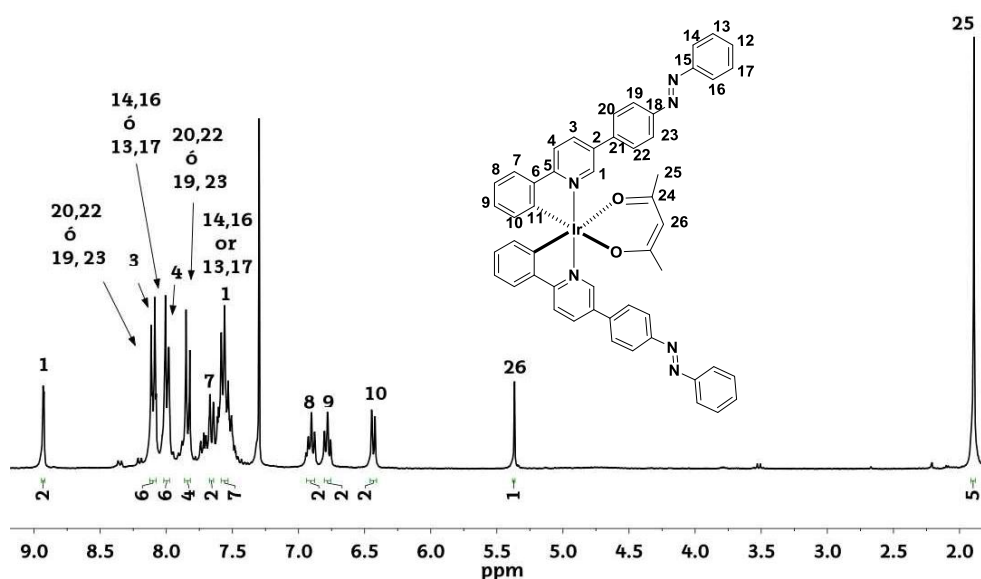
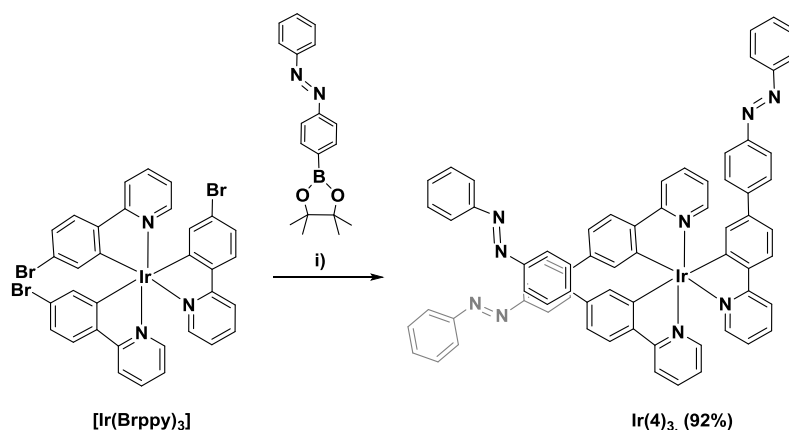


Figura 3.30. Espectro ¹H-RMN del complejo **Ir(5)₂(acac)** en CDCl₃, 300 MHz.

En vista de los buenos rendimientos obtenidos en los acoplamientos Suzuki de complejos bromados, se decidió explorar la posibilidad de

introducir tres unidades de azobenceno por centro metálico (Esquema 3.16). El complejo $\text{Ir}(\text{Brppy})_3$ se sometió a un acoplamiento de Suzuki con 3.1 equiv. del éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico, dando el compuesto meridional homoléptico $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ que contiene tres unidades de azobenceno fotocromáticas.



Esquema 3.16. Ruta sintética para el complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$. i) Ácido (E)-4-azofenilborónico pinacol éster (3.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1M aq., 1.6 equiv.), 80°C , 15 h. Rendimiento indicado en paréntesis.

La falta de simetría de este compuesto obstaculiza la asignación completa de todas las señales de sus espectros RMN. Sin embargo, en el espectro de ^1H -RMN, se pudieron observar señales aromáticas que encajaban con la integración de los 48 protones del complejo (ver Figura 3.31).

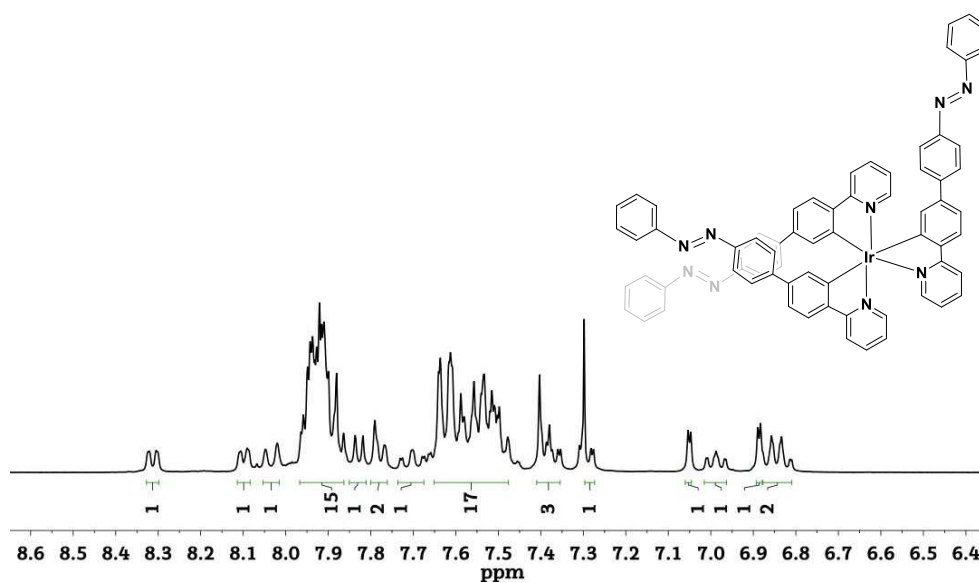


Figura 3.31. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ en CDCl_3 , 300 MHz.

En el espectro ^{13}C -APT-RMN, como era de esperar, 69 señales asociadas a los carbonos del compuesto, de los cuales 21 eran cuaternarios (ver Figura 3.32).

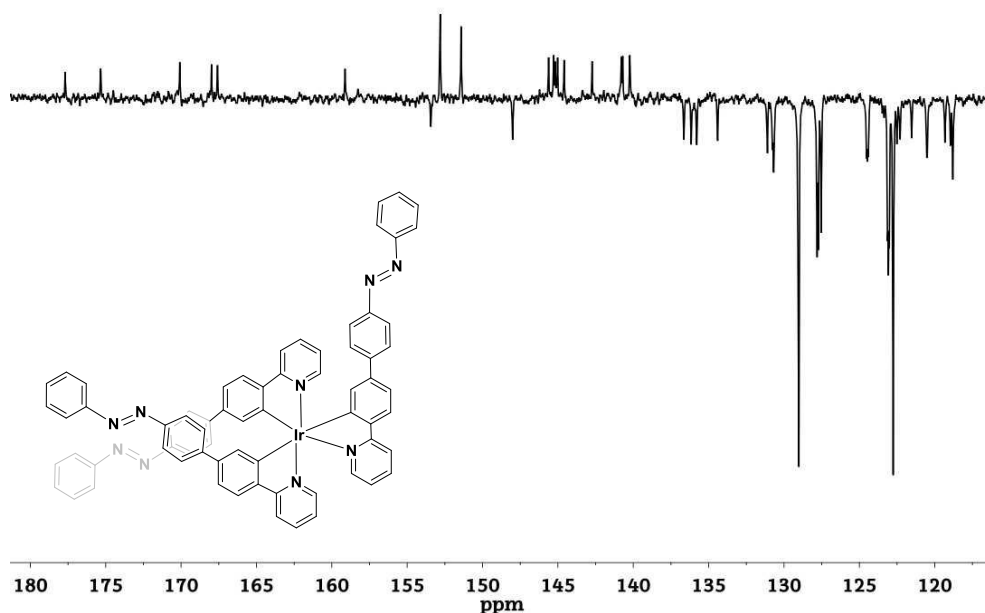
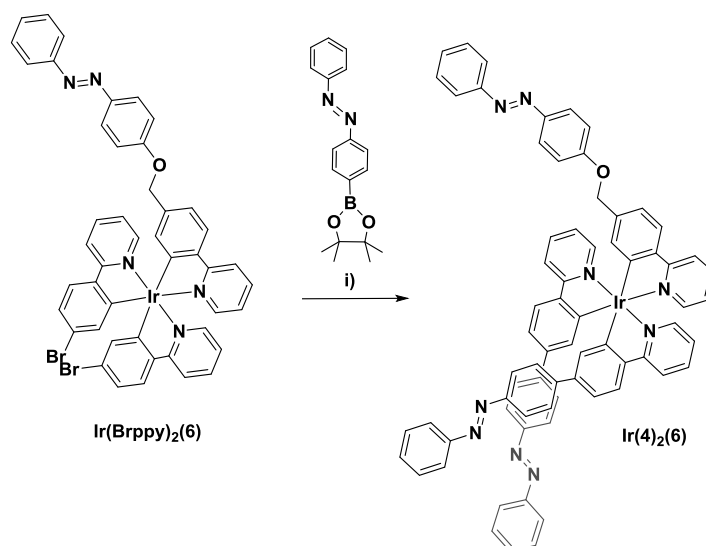


Figura 3.32. Espectro ^{13}C -APT-RMN del complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ en CDCl_3 , 75 MHz.

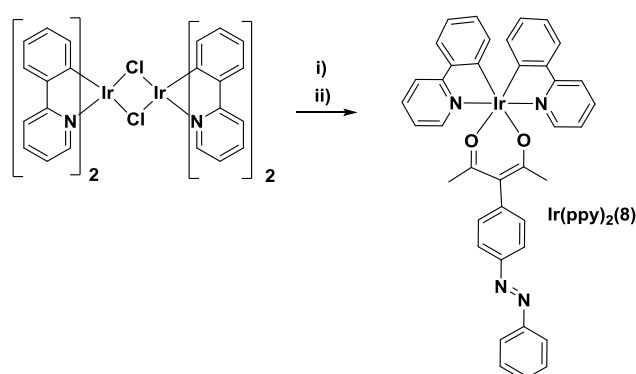
Alternativamente, se sintetizó otro nuevo compuesto que contenía tres grupos azobenceno por metal. En este caso, se utilizó como compuesto de partida el complejo $\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$ que ya poseía previamente un grupo azobenceno. La ruta sintética utilizada fue la misma que para los ejemplos anteriores (Esquema 3.17). Dicho complejo se sometió a un reflujo con 2.1 equiv. del éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico en una mezcla de THF/ H_2O (2/1, v/v) usando 2 mol% del catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y Na_2CO_3 como base. El complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\mathbf{6})$ se obtuvo con un rendimiento del 92%. La baja solubilidad del compuesto en todos los disolventes ensayados, impidió su caracterización por RMN, pero los análisis de EA y HR-MS fueron consistentes con la formulación propuesta.



Esquema 3.17. Ruta sintética para el complejo $\text{Ir}(4)_2(6)$. i) Ácido (E)-4-azofenilborónico pinacol éster (2.1 equiv.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), THF, Na_2CO_3 (1M aq., 1.6 equiv.), 80°C , 15 h.
Rendimiento: 92%

3.2.2.4. Síntesis del complejo bis-ciclometalado de Ir(III) con el ligando **8**

Finalmente, la familia de compuestos de Ir(III) con unidades azobenceno se amplió mediante la incorporación de un nuevo complejo que en lugar de poseer la unidad de azobenceno en el ligando fenilpiridina, se encontraba en un ligando acetilacetonato. Para este propósito, se utilizó el ligando **8**, un derivado de acetilacetona que contiene un grupo azobenceno enlazado al carbono central (Esquema 3.18).



Esquema 3.18. Ruta sintética del complejo que contiene el ligandos **8**. i) AgOTf (3 equiv.), acetona, 55°C , 2 h. (ii) Ligando **8** (4 equiv.), NEt_3 (7.5 equiv.), acetona, 55°C , 15 h.
Rendimiento: 23%

Tal y como se describió para los compuestos anteriores, se introdujo el ligando **8** como tercer ligando tras la escisión del dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]_2$. El

nuevo complejo heteroléptico $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$, que contiene dos ligandos **ppy**, se purificó mediante cromatografía en columna ($R_f = 0.7$, CH_2Cl_2) y se obtuvo con un rendimiento del 23%. Basándonos en los espectros de RMN, la molécula posee una simetría C_2 . El espectro de ^1H -RMN (Figura 3.33) de este compuesto muestra las señales correspondientes a los 25 protones aromáticos, y a campos altos, un singlete muy pronunciado asignado a los dos grupos metilo del acetilacetonato (1.61 ppm).

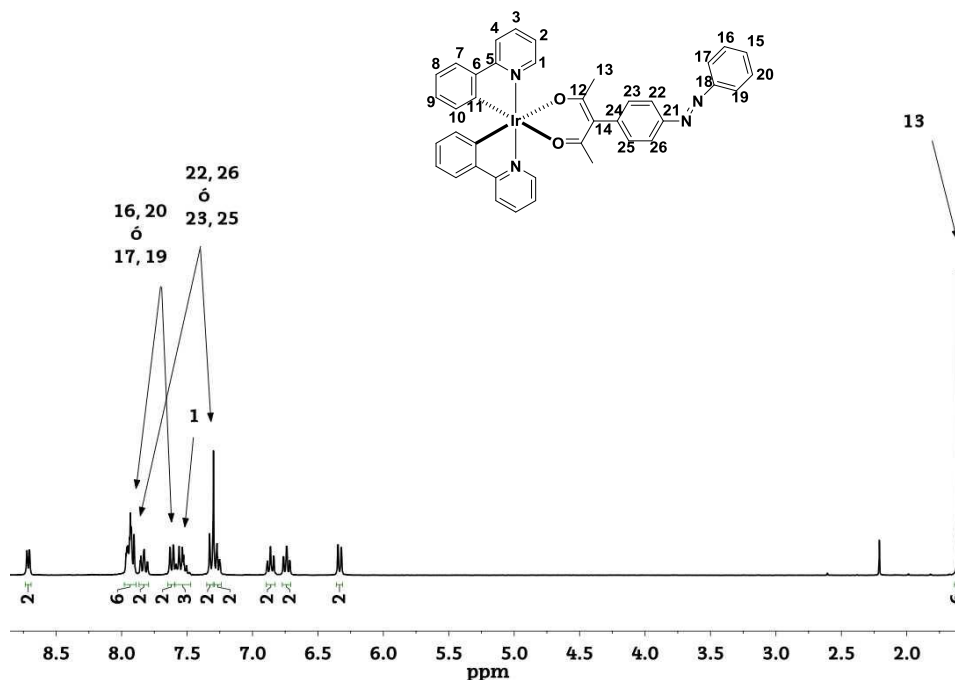


Figura 3.33. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$ en CDCl_3 , 300 MHz.

En resumen, se han sintetizado 17 complejos neutros y 2 catiónicos que incorporan grupos azobenceno en sus moléculas (ver Figura 3.34). A continuación, se estudiarán sus propiedades más relevantes mediante diferentes técnicas, así como su fotoisomerización.

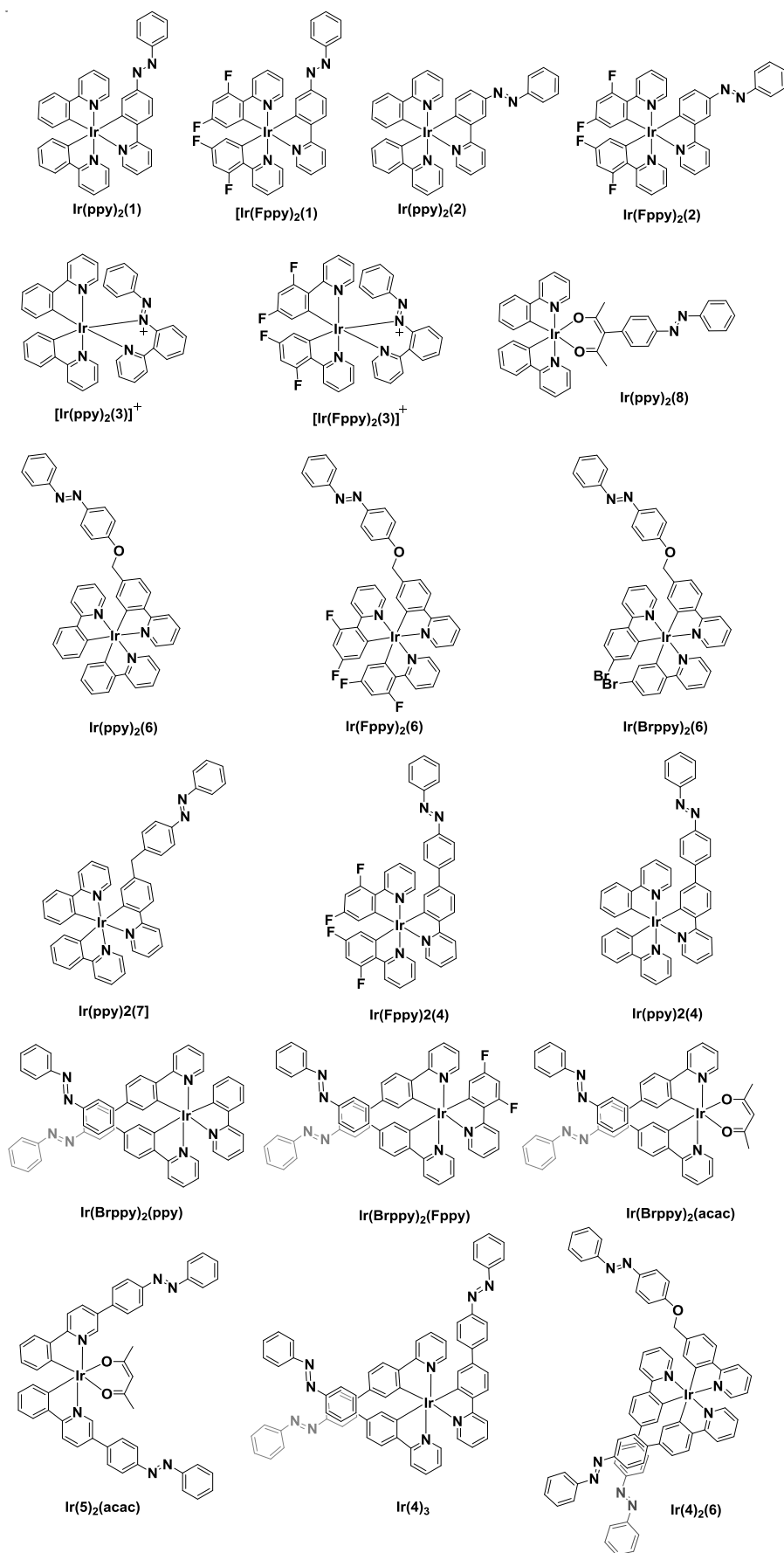


Figura 3.34. Complejos fotosensibles obtenidos en este trabajo de investigación.

3.2.3. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA

El trabajo descrito en esta sección se ha realizado en los laboratorios de CIDETEC bajo la supervisión de la Dra. Altube y la Dra. García-Lecina.

Las medidas de voltamperometría cíclica de los compuestos estudiados en este capítulo son relevantes porque pueden usarse para evaluar la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO, que está relacionada con el color de la emisión. Todas las mediciones electroquímicas de los compuestos se llevaron a cabo en disolución (10^{-3} M) de dimetilformamida anhidra (DMF) bajo una atmósfera de N_2 y con 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito en a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Se utilizó un electrodo de trabajo de carbono vítreo (5 mm de diámetro) y un alambre de Pt encapsulado en un tubo de vidrio poroso como contraelectrodo. Los potenciales se controlaron usando un Metrohm de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Por otro lado, se utilizó el par ferroceno/ferrocenio (+0.352V frente a Ag/AgCl) como referencia (1×10^{-3} M) y todos los potenciales descritos están referenciados frente a éste. Las mediciones se realizaron utilizando un potenciostato Bio-Logic VMP3.

3.2.3.1. Complejos ciclometalados de Ir(III)

Con el fin de facilitar la comprensión de los resultados obtenidos en este apartado, se analizaron en primer lugar los voltamperogramas de los complejos ciclometalados de Ir(III) que no incorporan unidades de azobenceno para utilizarlos como referencia y evaluar las tendencias generales. Los complejos ***fac-Ir(Fppy)₂(Brppy)***, ***fac-Ir(Brppy)₂(Fppy)***, ***fac-Ir(Brppy)₃***, ***fac-Ir(Brppy)₂(ppy)*** y ***fac-Ir(ppy)₂(Brppy)*** no han podido ser analizados debido a su baja solubilidad. Según la bibliografía, los voltamperogramas de los compuestos tris-ciclometalados de Ir(III) presentan dos picos de reducción reversibles asignados a la reducción de los ligandos fenilpiridina⁸⁴ y dos picos de oxidación reversible atribuida a la oxidación Ir^{IV}/Ir^{III} e Ir^V/Ir^{IV} (ver ejemplo de voltamperograma del complejo modelo ***fac-Ir(ppy)₃*** en la Figura 3.35).^{5,85} Esta interpretación es coherente con la descripción general de los orbitales moleculares de este tipo de complejos,

para los que el HOMO se localiza predominantemente en los ligandos y en el metal Ir(III), mientras que el LUMO reside únicamente en los ligandos.³⁷

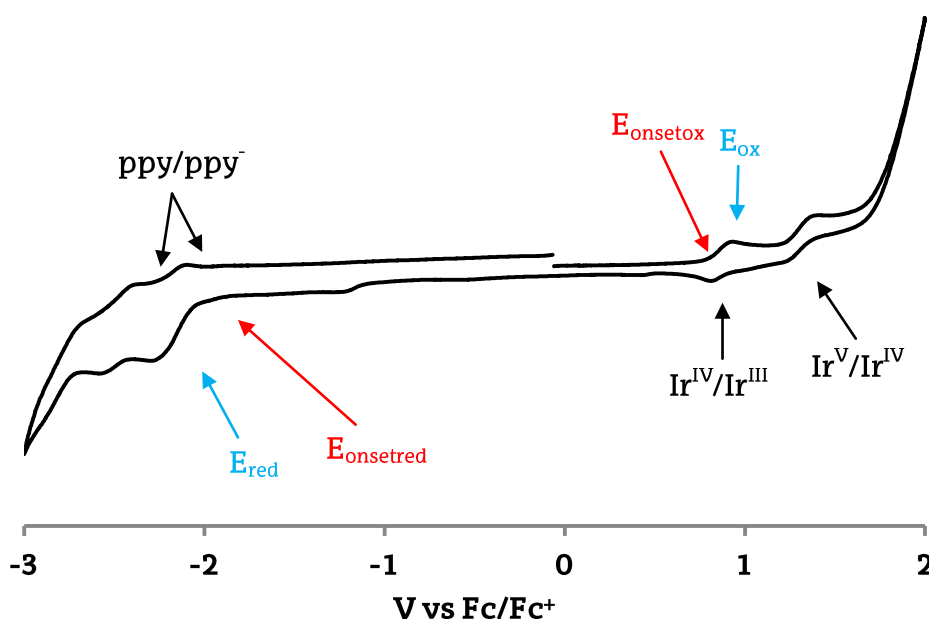


Figura 3.35. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF anhidro) del complejo **fac-Ir(ppy)₃** con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo 100 mV s^{-1} .

Los datos necesarios para el análisis se extrajeron de las señales de reducción/oxidación obtenidas y se recogen en la Tabla 3.1. Los valores de los potenciales de reducción y oxidación (E_{red} y E_{ox}) se extraen a partir del punto medio de cada pico, respectivamente. Por otro lado, E_{onsetred} y E_{onsetox} , son los valores de los potenciales de reducción y oxidación obtenidos considerando el punto de partida de cada pico respectivamente. Los niveles de los orbitales HOMO y LUMO de todos los complejos se deducen por la ecuación $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ (eV) = $-(4.8 + E_{\text{onset}})^{86,60}$ y ΔE se obtienen como la diferencia entre LUMO–HOMO. Todos los complejos estudiados en esta sección muestran su primer pico de oxidación en potenciales entre 0.49 V y 1.06 V referenciado respecto a Fc/Fc^+ , y su primer pico de reducción entre -2.02 V y -2.65 V. Los valores obtenidos para los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$,⁶⁴ $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{acac})$,⁶⁴ $\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{acac})$,⁵⁵ **fac-Ir(ppy)₃**,⁶ **fac-Ir(Fppy)₃**,⁶ **fac-Ir(Fppy)₂(ppy)**,⁶¹ **fac-Ir(ppy)₂(Fppy)**,⁶¹ **mer-Ir(Fppy)₃**⁶ y **mer-Ir(ppy)₃**,^{40,60,86} cuyos voltamperogramas y valores de potencial redox estaban previamente publicados, coinciden con los obtenidos en este trabajo de investigación. Los voltamperogramas de estos compuestos ya publicados se registraron únicamente con fines comparativos. Los voltamperogramas obtenidos para el resto de complejos ($\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{acac})$,

mer-Ir(Fppy)₂(Brppy), *mer*-Ir(Brppy)₂(Fppy), *mer*-Ir(Brppy)₃, *mer*-Ir(Brppy)₂(ppy), *mer*-Ir(ppy)₂(Brppy), *mer*-Ir(ppy)₂(Fppy) y *mer*-Ir(Fppy)₂(ppy) se han recogido en el *material complementario*.

	Complejo	E _{red} ^a [V]	E _{ox} ^a [V]	E _{onsetred} ^a [V]	LUMO ^b [eV]	E _{onsetox} ^a [V]	HOMO ^c [eV]	ΔE [eV]
1	<i>mer</i> -Ir(ppy) ₃	-2.64	0.49	-2.41	-2.39	0.33	-5.13	2.75
2	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	-2.65	0.59	-2.48	-2.32	0.41	-5.21	2.89
3	<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (Fppy)	-2.56	0.64	-2.33	-2.47	0.48	-5.28	2.80
4	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₂ (Fppy)	-2.58	0.75	-2.41	-2.39	0.58	-5.38	2.99
5	<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (ppy)	-2.49	0.86	-2.26	-2.54	0.70	-5.50	2.96
6	<i>fac</i> -Ir(Fppy) ₂ (ppy)	-2.50	0.96	-2.31	-2.49	0.80	-5.60	3.11
7	<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₃	-2.39	0.97	-2.17	-2.63	0.81	-5.61	2.98
8	<i>fac</i> -Ir(Fppy) ₃	-2.42	1.06	-2.25	-2.55	0.90	-5.70	3.15
9	<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (Brppy)	-2.25	0.57	-2.02	-2.78	0.34	-5.14	2.39
10	<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (ppy)	-2.30	0.71	-2.07	-2.73	0.48	-5.28	2.55
11	<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₃	-2.31	0.79	-2.07	-2.73	0.56	-5.36	2.63
12	<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (Fppy)	-2.26	0.85	-2.03	-2.77	0.62	-5.42	2.65
13	<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (Brppy)	-2.22	0.92	-1.99	-2.81	0.69	-5.49	2.68
14	<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (acac)	-2.60	0.63	-2.42	-2.38	0.41	-5.20	2.82
15	<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (acac)	-2.37	1.03	-2.20	-2.60	0.87	-5.67	3.07
16	<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (acac)	-2.28	0.91	-2.06	-2.74	0.68	-5.48	2.74
17	<i>mer</i> -Ir(ppyBr) ₂ (acac)	-2.02	0.80	-1.79	-3.01	0.57	-5.37	2.36

Tabla 3.1. Propiedades electroquímicas de los complejos de Ir. ^a valores de los potenciales referenciados frente a Fc/Fc⁺. ^b Determinado a partir del potencial de reducción onset. ^c Determinado del potencial de oxidación onset.

Los complejos meridionales presentan potenciales de oxidación menos positivos que sus isómeros faciales (ver ejemplo *mer*-Ir(ppy)₃ entrada 1 y *fac*-Ir(ppy)₃, entrada 2, 0.49 V y 0.59 V respectivamente), mientras que los potenciales de reducción poseen valores semejantes (ver ejemplo *mer*-Ir(ppy)₃ y *fac*-Ir(ppy)₃, -2.64 V y -2.65 V respectivamente). Como se ha mencionado anteriormente, los procesos de oxidación están relacionados con el centro metálico y el ligando (orbital HOMO), mientras que el proceso de reducción se atribuye únicamente al ligando (orbital LUMO). De este modo, se observa que la energía del orbital HOMO del isómero meridional es mayor que la del isómero facial, mientras que la energía del LUMO sólo se ve afectada ligeramente. Hay que tener en cuenta que el desdoblamiento de los orbitales d no es igual en un entorno simétrico que asimétrico (pese a encontrarse en ambos casos en una geometría octaédrica). De este modo, los isómeros meridionales presentan diferencias de energía entre los orbitales

HOMO–LUMO menores que sus correspondientes isómeros faciales, desplazando previsiblemente la longitud de onda de emisión a valores inferiores.

Tal y como hemos mencionado en la introducción, la presencia de sustituyentes con carácter aceptor o dador de electrones en los ligandos de este tipo de complejos afectan a la energía de los orbitales HOMO y LUMO y por lo tanto puede afectar a los valores de los potenciales redox.^{3,4} Sabiendo que el HOMO se localiza básicamente en el metal y en el fragmento fenilo del ligando ciclotmetalado, éste se estabilizará mediante grupos electrón–atrayentes, reflejándose en mayores potenciales de oxidación. De este modo, comparando los valores de los potenciales de oxidación de los complejos *mer*–Ir(**ppy**₃), *mer*–Ir(**Fppy**)₃ y *mer*–Ir(**Brppy**)₃ entradas 1, 7 y 11 (0.49 V, 0.97 V y 0.79 V, respectivamente), se corrobora que la presencia de átomos electrón–atrayentes (Br o F) en el fragmento fenilo de los ligandos **ppy** causa un cambio anódico en los potenciales de oxidación, siendo mayor en el caso de los complejos fluorados. Aunque en la mayoría de los casos los sustituyentes en el ligando ciclotmetalado no afectan al orbital LUMO, al analizar los valores de los potenciales de reducción de los complejos *mer*–Ir(**ppy**₃), *mer*–Ir(**Fppy**)₃ y *mer*–Ir(**Brppy**)₃ entradas 1, 7 y 11 (-2.64 V, -2.39 V y -2.31 V, respectivamente), se observó que la presencia de sustituyentes flúor o bromo ofrecen valores menores (en valor absoluto) de potencial de reducción que el complejo modelo *mer*–Ir(**ppy**₃), esto es debido al carácter electrofílico que transfieren los átomos de F y Br al ligando, facilitando su reducción.⁴¹ Pese a que al final se trata de un balance entre uno y otro efecto, generalmente, el efecto en el HOMO es más acusado, haciendo que la diferencia HOMO–LUMO sea mayor con la incorporación de grupos electrón–atrayentes en los ligandos. Se analizaron los valores de diferencia de energía HOMO–LUMO de los complejos *mer*–Ir(**ppy**₃), *mer*–Ir(**Fppy**)₃ y *mer*–Ir(**Brppy**)₃ que son 2.75 eV, 2.98 eV y 2.63 eV, respectivamente. Estos valores reflejan que los complejos fluorados si que presentan elevadas diferencias de energía HOMO–LUMO, sufriendo un efecto hipsocrómico en su longitud de onda de emisión respecto al complejo modelo *mer*–Ir(**ppy**₃). Sin embargo, los complejos con átomos de bromo, aun siendo grupos electrón–atrayentes, poseen un carácter π–aceptor que hacen que el efecto sobre el orbital LUMO sea mayor que sobre el HOMO, reflejándose en una

diferencia de energía HOMO–LUMO menor, y presentando un efecto batocrómico en la longitud de onda de emisión respecto al complejo modelo *mer*-Ir(**ppy**)₃. Estas observaciones se pueden verificar en la Figura 3.36 y están de acuerdo con los datos publicados para otros complejos de Ir(III) y Ru(II).^{4,87}

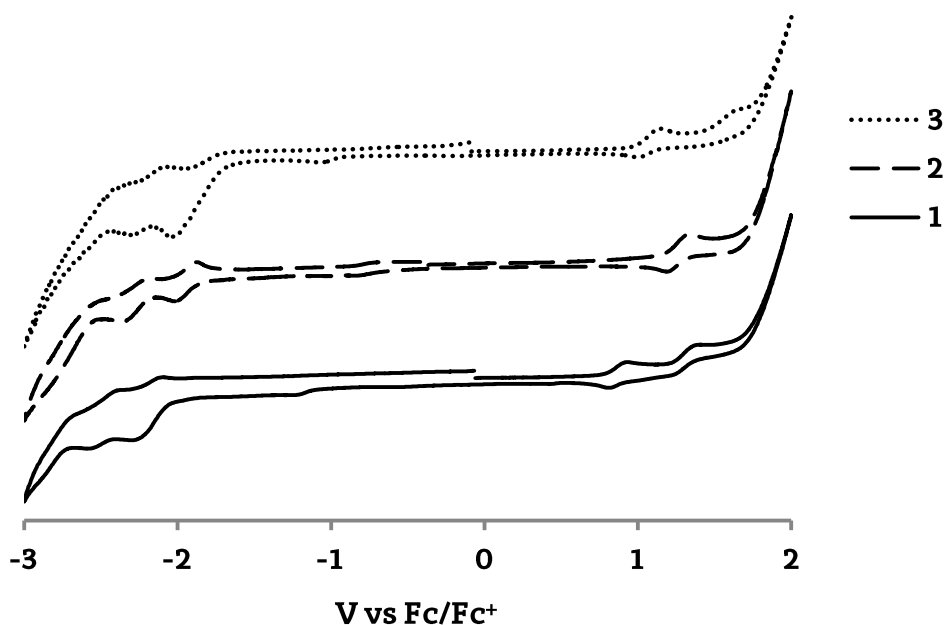


Figura 3.36. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF anhidro) de los complejos Ir(**ppy**)₃ (1), Ir(**Fppy**)₃ (2) y Ir(**Brppy**)₃ (3) con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo 100 mV s^{-1} .

A continuación, se estudiará cual es el efecto de la posición de grupos electrón–atrayentes en los ligandos (ya sea en el fragmento fenil o piridil del mismo) sobre las propiedades electroquímicas de los complejos. Para ello, se compararan los ejemplos, Ir(**ppy**)₂(**acac**), Ir(**Brppy**)₂(**acac**) y Ir(**ppyBr**)₂(**acac**) entradas 14, 16 y 17, respectivamente. Tal y como se ha observado anteriormente, la presencia de átomos de Br en los complejos, se refleja en un incremento del potencial de oxidación, estabilizando el orbital HOMO; además se da una significativa disminución en los potenciales de reducción, estabilizando el LUMO.⁸⁸ Cuando el átomo de Br se encuentra en el fragmento fenilo del ligando **ppy**, esto conduce a un cambio catódico en los correspondientes picos de reducción, en comparación con el complejo que posee el Br en el fragmento piridina. Esto no es sorprendente, puesto que, como se ha mencionado anteriormente, el fragmento piridina de los ligandos fenilpiridina tiene una importante en el LUMO. Por consiguiente, los complejos que contienen el Br en el fragmento piridina mostraran menores

valores de ΔE , y longitudes de emisión más altas que cuando el Br se encuentra en el fragmento fenilo (ver Figura 3.37).

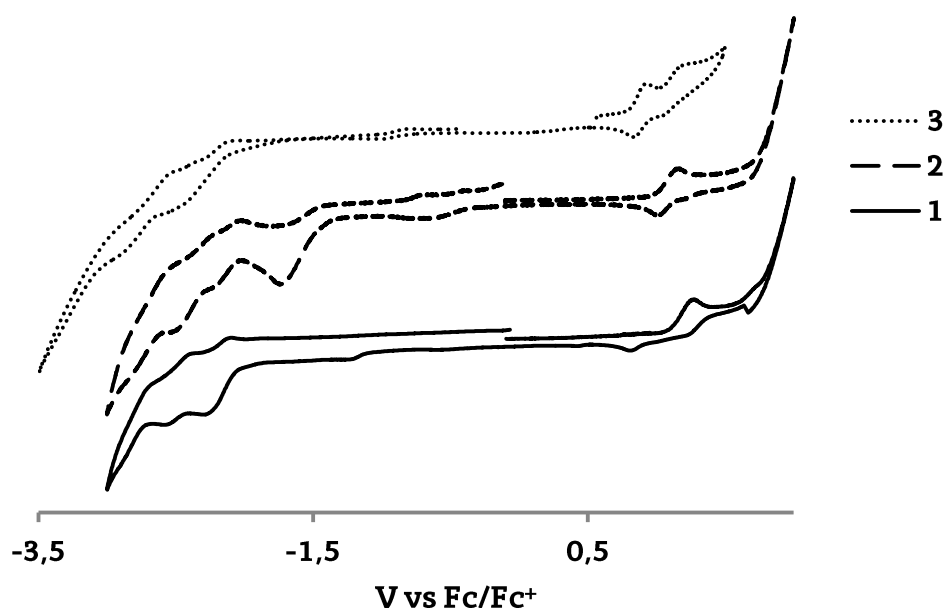


Figura 3.37. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF anhidro) de los complejos $\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{acac})$ (1), $\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{acac})$ (2) y $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ (3) con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo 100 mV s^{-1} .

Adicionalmente, se analizó como afecta la presencia del ligando **acac** en los valores redox de los complejos. Para ello, se compararon los valores de los potenciales de $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ y $\text{mer-Ir}(\text{ppy})_3$, entradas 14 y 1, respectivamente. El potencial de oxidación, relacionado con el orbital HOMO, presenta valores más altos en presencia del ligando **acac**, mientras que el potencial de reducción, relacionado con el LUMO, no se ve afectado. Por ello, se puede afirmar que los complejos que poseen ligandos **acac** muestran diferencia de energía HOMO-LUMO mayores que el complejo modelo $\text{mer-Ir}(\text{ppy})_3$, y por lo tanto, un efecto hipsocrómico en sus longitudes de onda de emisión.

3.2.3.2. Complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporan grupos azobenceno

En la Tabla 3.2, se presentan los valores de los potenciales de onda media de los complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporan unidades de azobenceno. El complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\mathbf{6})$ no ha podido ser analizado debido a su baja solubilidad. Los voltamperogramas obtenidos (recogidos en el *material*

complementario) y los valores de los potenciales redox se estudiarán y se compararán con los resultados de los complejos analizados anteriormente.

	Complejo	E_{red}^a [V]	E_{ox}^a [V]	$E_{onsetred}^a$ [V]	LUMO ^b [eV]	$E_{onsetox}^a$ [V]	HOMO ^c [eV]	ΔE [eV]
1	[Ir(ppy) ₂ (3)] ⁺	-1.63	0.86	-1.47	-3.33	0.72	-5.52	2.19
2	Ir(ppy) ₂ (2)	-1.81	0.55	-1.64	-3.16	0.43	-5.23	2.07
3	Ir(ppy) ₂ (1)	-1.68	0.55	-1.50	-3.30	0.39	-5.19	1.89
4	[Ir(Fppy) ₂ (3)] ⁺	-1.62	1.27	-1.47	-3.33	1.02	-5.82	2.49
5	Ir(Fppy) ₂ (2)	-1.77	0.91	-1.61	-3.19	0.76	-5.56	2.37
6	Ir(Fppy) ₂ (1)	-1.62	0.90	-1.43	-3.37	0.71	-5.51	2.14
7	Ir(ppy) ₂ (4)	-1.61	0.53	-1.44	-3.36	0.38	-5.18	1.82
8	Ir(Fppy) ₂ (4)	-1.65	0.85	-1.46	-3.34	0.72	-5.52	2.18
9	Ir(4) ₂ (ppy)	-1.64	0.56	-1.44	-3.36	0.39	-5.19	1.83
10	Ir(4) ₂ (Fppy)	-1.60	0.67	-1.47	-3.33	0.55	-5.35	2.02
11	Ir(4) ₂ (acac)	-1.63	0.77	-1.43	-3.37	0.60	-5.40	2.03
12	Ir(4) ₃	-1.71	0.53	-1.45	-3.35	0.40	-5.20	1.85
13	Ir(5) ₂ (acac)	-1.57	0.74	-1.40	-3.40	0.60	-5.40	2.00
14	Ir(ppy) ₂ (7)	-1.70	0.44	-1.53	-3.27	0.28	-5.08	1.81
15	Ir(ppy) ₂ (6)	-1.79	0.51	-1.62	-3.18	0.34	-5.14	1.96
16	Ir(Fppy) ₂ (6)	-1.79	0.72	-1.61	-3.19	0.54	-5.34	2.15
17	Ir(Brppy) ₂ (6)	-1.78	0.87	-1.62	-3.18	0.70	-5.50	2.32
18	Ir(ppy) ₂ (8)	-2.50	0.75	-2.30	-2.50	0.44	-5.24	2.74

Tabla 3.2. Propiedades electroquímicas de los complejos de Ir. ^a valores de los potenciales referenciados con Fc/Fc⁺. ^b Determinado a partir del potencial de reducción onset. ^c Determinado a partir del potencial de oxidación onset.

Los complejos que contienen grupos azobenceno muestran su primer pico de oxidación en potenciales entre 0.44 V y 1.27 V referenciado respecto a Fc/Fc⁺, y su primer pico de reducción entre -2.50 V y -1.57 V. Como puede observarse, todos los valores de los potenciales de reducción de los complejos que incorporan el grupo azobenceno están desplazados a potenciales menores (en valor absoluto) con respecto a los complejos que no lo incorporan. Sin embargo, los valores del potencial anódico apenas mostraron un cambio respecto a la incorporación del grupo azobenceno. Por lo tanto, la diferencia entre los orbitales HOMO–LUMO (ΔE) de los complejos con grupos azobenceno es más pequeña comparada con la de los complejos que no poseen azobencenos. Un ejemplo de dicho efecto se observa mediante la comparación del complejo el compuesto *mer*-Ir(ppy)₃ y Ir(4)₃, (entradas 1 de la Tabla 3.1 y entrada 12 de la Tabla 3.2, respectivamente). Como puede observarse, el potencial de oxidación experimenta un ligero desplazamiento anódico de 0.49 V a 0.53 V (debida al carácter electrón–atrayerente del azobenceno⁸⁹), respectivamente. Sin embargo, el potencial de reducción de los

complejos se desplaza desde -2.64 V a -1.71 V, respectivamente (ver Figura 3.38). De acuerdo con la bibliografía, tanto los grupos azobenceno libres como los coordinados a un metal experimentan una fácil reducción, debido a la baja energía que presentan sus orbitales π^* .^{90,91} Los orbitales LUMO de los complejos, que incorporan unidades azobenceno, se estabilizan, y como consecuencia de ello, la diferencia de energía será menor que la de los complejos en ausencia de estas unidades fotocromáticas.

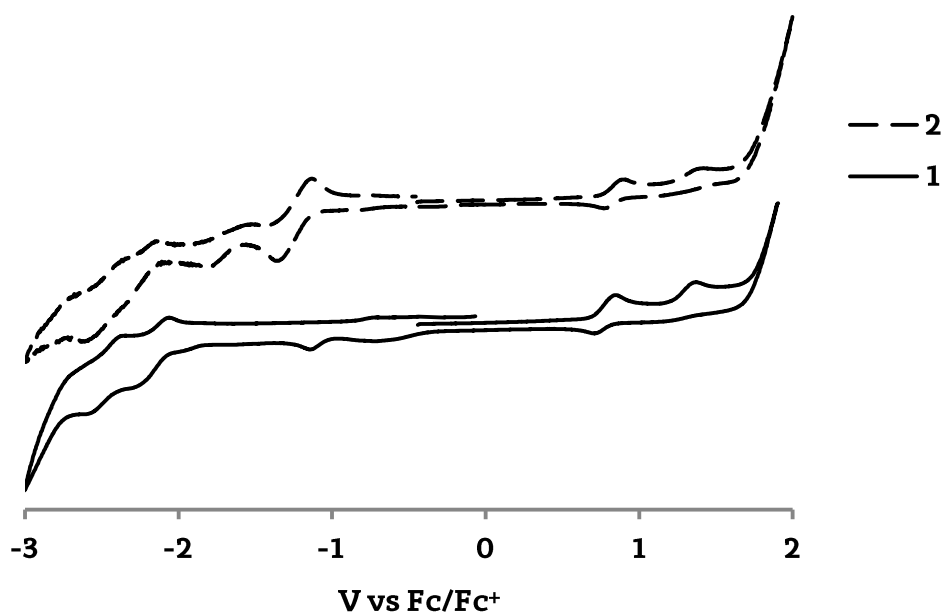


Figura 3.38. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF seco) de los complejos (*mer*-Ir(**ppy**)₃) (1) y Ir(**4**)₃) (2) con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo 100 mV s^{-1} .

Al igual que en el caso de los complejos que no poseían azobencenos, los valores de los potenciales redox de este tipo de complejos también dependen del carácter aceptor o dador de electrones de presentes en los ligandos.

En consecuencia, los complejos que contienen sustituyentes flúor o bromo muestran valores ΔE mayores que sus homólogos libres de halógenos. Por ejemplo, comparando los valores de los potenciales de oxidación de los complejos Ir(**ppy**)₂(**6**), Ir(**Fppy**)₂(**6**) y Ir(**Brppy**)₂(**6**), se puede observar que la presencia de átomos de Br o F en el fragmento fenilo de los ligandos **ppy**, que son electrón-atrayentes, causa un cambio anódico en los potenciales de oxidación, lo que se ve reflejado en la posición del HOMO (ver entradas 15, 16 y 17). En esta ocasión, y como se ha comentado en la introducción de esta

capítulo, los sustituyentes en el ligando de ciclometalación no afectan al orbital LUMO, y por ello, la reducción casi no se ve afectada. Por consiguiente, los complejos que contienen haluros muestran mayores valores de ΔE (ver Figura 3.39 para un ejemplo representativo). Esta observación está de acuerdo con los datos publicados para otros complejos ciclometalados de Ir(III).^{3,4,5,60,64} El mismo efecto se observó para otros complejos de Ir(III) ciclometalados con derivados de carborano.⁹²

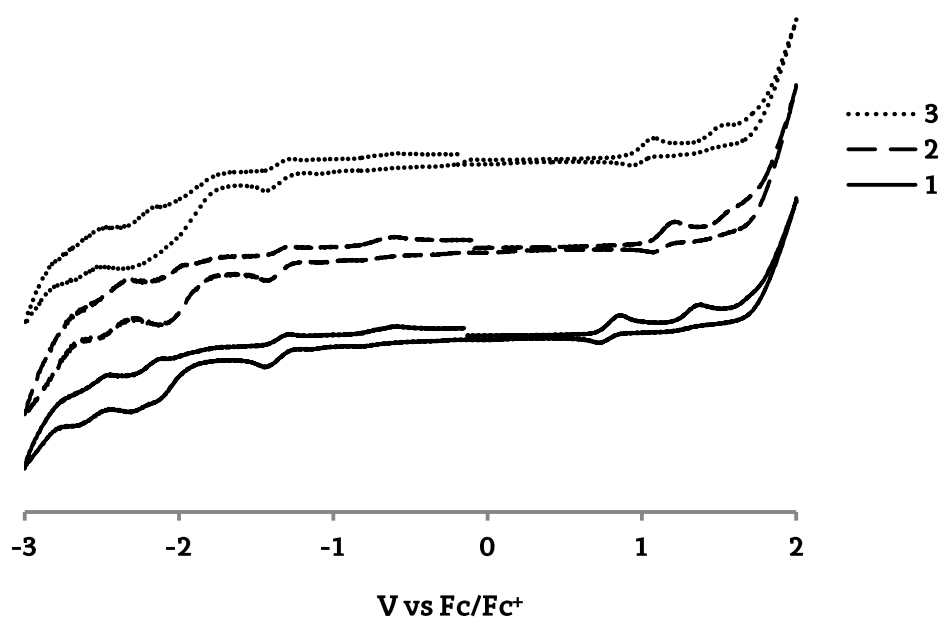


Figura 3.39. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF seco) de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{6})$ (1), $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$ (2) y $\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$ (3) con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como hemos observado anteriormente en los complejos que no incluyen grupos azobenceno, la naturaleza del tercer ligando también afecta a los potenciales de oxidación de los complejos, y por lo tanto a los orbitales HOMO. Tal y como se puede observar en la comparativa de los complejos $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$, $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{Fppy})$ y $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$ (ver Figura 3.40), la presencia de los ligandos **Fppy** y **acac** (electrón-atrayentes) aumenta notablemente el potencial de oxidación desde 0.56 V ($\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$) a 0.67 V ($\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{Fppy})$) y 0.77 V ($\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$), disminuyendo la energía del orbital HOMO. Como era de esperar, los potenciales de reducción de dichos complejos apenas sufren variación (-1.60 V – -1.64 V).

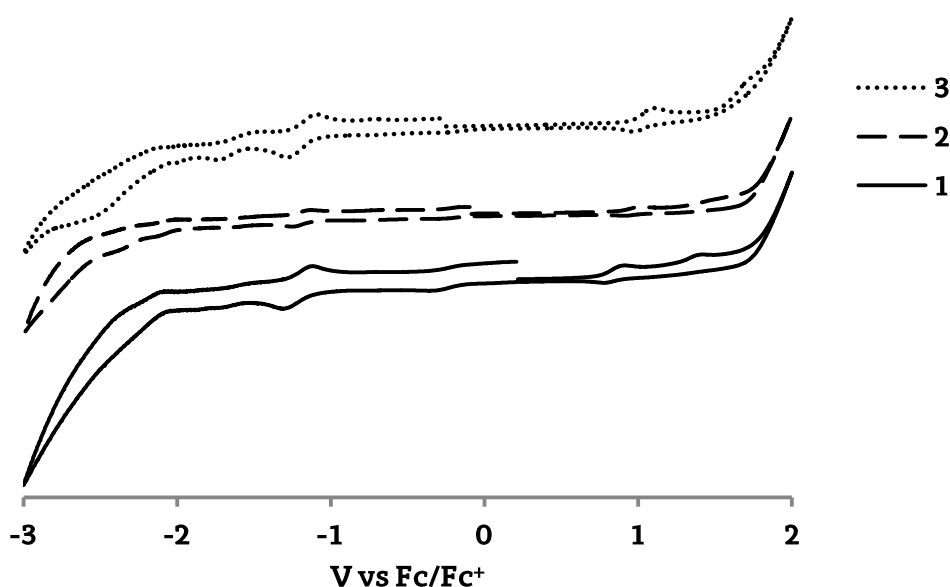


Figura 3.40. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF seco) de los complejos $\text{Ir(4)}_2(\text{ppy})$ (1), $\text{Ir(4)}_2(\text{Fppy})$ (2) y $\text{Ir(4)}_2(\text{acac})$ (3) con 0.1 M TBAPF_6 como electrolito de soporte, velocidad de escaneo $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Alternativamente, se estudió el efecto de la sustitución (*orto*, *meta* y *para* en el fenilo del ligando **ppy**) y de la posición (fragmento piridina o fenilo) del azobenceno de los complejos, en los potenciales de reducción/oxidación.

En primer lugar, se analizó la importancia de la sustitución *orto*, *meta* y *para* del azobenceno en el fragmento fenilo. Desafortunadamente, debido a la diferente naturaleza del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(3)]^+$ (sustitución *orto*) en relación a los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(1)$ y $\text{Ir}(\text{ppy})_2(2)$ (sustitución *para* y *meta*, respectivamente), se analizarán por un lado los complejos *para* y *meta* sustituidos, y por otro, el complejo *orto* sustituido.

Al analizar los potenciales de oxidación de los complejos con el azobenceno en la posición *para* y *meta* ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(1)$ y $\text{Ir}(\text{ppy})_2(2)$, respectivamente), se observó que presentaban valores de potencial de oxidación exactamente iguales (0.55 V). Sin embargo, los valores de los potenciales de reducción de los complejos con el azobenceno en posición *meta* presentan valores más negativos que cuando el azobenceno se encuentra en la posición *para* (-1.81 V y -1.68 V, respectivamente). De este modo, cuando el azobenceno se encuentra en la posición *meta* del ligando **ppy**, la energía del orbital LUMO es mayor que cuando está en la posición *para*, haciendo que la diferencia de energía HOMO-LUMO también sea mayor.

En el caso de los complejos derivados del ligando **3**, probablemente debido a su naturaleza catiónica (por ejemplo, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$), y a la pérdida de aromaticidad observada en los ligandos, presentan valores de potenciales de oxidación (0.86 V) y reducción superiores (-1.63 V) a los de sus compuestos análogos neutros $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$ (entradas 1 y 2) (ver Figura 3.41).

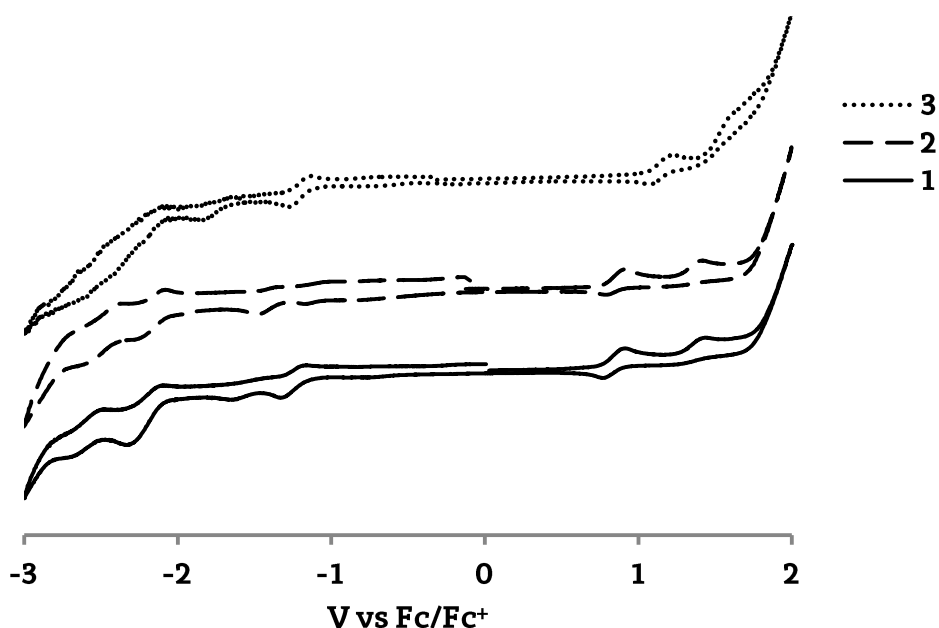


Figura 3.41. Voltamperograma (10^{-3} M, DMF seco) de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$ (1), $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$ (2) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (3) con 0.1 M TBAPF₆ como electrolito de soporte, velocidad de escaneo 100 mV s^{-1} .

Por otro lado, y basándonos en las observaciones previas de que los complejos que contienen el Br en el fragmento fenilo muestran mayores valores de ΔE que los que lo presentan en el fragmento piridilo, analizamos como afecta la posición del azobenceno (fragmento fenilo o piridilo del ligando) a los valores de potenciales de reducción y oxidación. En este caso, se observa que en los resultados obtenidos para los complejos $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$ y $\text{Ir}(\mathbf{5})_2(\text{acac})$ sufren una pequeña variación en los potenciales de oxidación (0.77 V y 0.74 V, respectivamente) y reducción (-1.63V y -1.57 V, respectivamente). Aunque las diferencias entre los potenciales de oxidación y reducción no son tan elevadas como en el caso de los complejos bromados, si que se puede confirmar que la energía del orbital LUMO de los complejos con el azobenceno en el fragmento piridina del ligando **ppy** es menor que cuando se encuentra en el fenilo. Los complejos que contienen el azobenceno en el fragmento piridina

mostraran menores valores de ΔE que cuando el azobenceno se encuentra en el fragmento fenilo.

También se estudiará cómo afecta la distancia entre el azobenceno y el centro metálico en los potenciales de reducción y oxidación. Para ello, se compararán los complejos **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(ppy)₂(1)** (ver Tabla 3.2, entradas 7 y 3, respectivamente). Estos resultados indican que la incorporación de un anillo de benceno adicional en la estructura del ligando fenilpiridina tiene un efecto poco importante en el comportamiento redox del complejo, ya que presentan valores de potencial de oxidación (0.53 V y 0.55 V, respectivamente) y reducción (-1.61 V y -1.68V, respectivamente) muy parecidos.

Los ligandos **6** y **7**, además de ser diseñados para aumentar la distancia entre el centro metálico y el grupo azobenceno, fueron diseñados para interrumpir la conjugación entre la unidad **ppy** y el grupo azobenceno existentes en los ligandos **4** y **5**. Como se puede observar, la disminución de la conjugación electrónica observada en los complejos **Ir(ppy)₂(6)** y **Ir(ppy)₂(7)** resulta en un cambio catódico de los potenciales de reducción desde -1.61 V (**Ir(ppy)₂(4)**) a -1.79 V (**Ir(ppy)₂(6)**) y -1.70 V (**Ir(ppy)₂(7)**) referenciado con Fc/Fc⁺, es decir, se da un aumento en la energía del orbital LUMO del complejo. Sin embargo, al comparar dichos resultados con los de los complejos que no incluyen azobenceno (Tabla 3.1), se observa, que aunque se haya disminuido la conjugación de los complejos que incorporan un grupo azobenceno, la presencia del grupo azobenceno en el complejo afecta a las propiedades electroquímicas de los complejos; tal y como hemos mencionado anteriormente, debido a la presencia de orbitales π^* de baja energía del azobenceno. Este comportamiento se observa también en los complejos que contienen haluro (**Ir(Fppy)₂(6)** y **Ir(Brppy)₂(6)**) y en otros complejos de Ir(III) publicados que contienen quinolina, quinoxalina y ligandos del tipo pirazolonato.⁹³

La influencia de la adición de más de un grupo azobenceno por molécula de Ir(III) en los potenciales de oxidación y reducción es casi insignificante (ver resultados obtenidos para los complejos **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(4)₂(ppy)**, Tabla 3.2, entradas 7 y 9, respectivamente).

Finalmente, para estudiar el efecto de la presencia de un azobenceno en un ligando no ciclometalado se comparan los valores del compuesto modelo

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ($E_{\text{red}} = -2.60 \text{ V}$ y $E_{\text{ox}} = 0.41 \text{ V}$, DMF)⁶⁴ con los obtenidos para el complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$; en este caso, la presencia del azobenceno en el ligando acetilacetato aumenta notablemente el potencial de oxidación (0.75 V), debido probablemente al carácter electrón-atrayente del azobenceno. Sin embargo, el efecto del azobenceno sobre el potencial de reducción es menor, ya que está físicamente separado y no participa en el orbital LUMO (observado anteriormente en los complejos que no incluían grupos azobenceno). La pequeña influencia observada puede deberse al hecho de que el tercer ligando todavía puede transmitir su naturaleza a través de un efecto inductivo que pasa por la metal.

En resumen, las medidas de voltamperometría cíclica permiten concluir que las fenilpiridinas que incorporan un grupo azobenceno forman compuestos con una diferencia de energía HOMO–LUMO más pequeñas que los compuestos no sustituidos. Pero esta diferencia de energía se puede modificar dependiendo del patrón de sustitución del azobenceno (cuando el azobenceno se encuentra en la posición *meta* del ligando **ppy**, la diferencia de energía HOMO–LUMO es mayor que cuando está en la posición *para*), de la aromaticidad extendida (la disminución de la conjugación electrónica da un aumento en la energía del orbital LUMO del complejo), del efecto quelato (efecto poco importante en el comportamiento redox del complejo) y de los grupos electrón–aceptores o dadores que haya en los ligandos **ppy** (los grupos electrón–aceptores en el ligando hacen que la diferencia HOMO–LUMO sea mayor, y los grupos dadores de electrones realizan el efecto inverso ya que se obtienen diferencias de energía entre los orbitales HOMO–LUMO menores).

3.2.4. CARACTERIZACIÓN UV–vis

Los espectros de absorción UV–vis de todos los complejos se registraron en un espectrofotómetro de matriz de diodos (Agilent 8453) con cubetas de cuarzo (110 QS) de 10 mm. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en disoluciones de 9–25 μM en CH_3CN . Los espectros de absorción de algunos compuestos ya publicados se registraron únicamente con fines comparativos.

Las bandas de absorción de los complejos que contienen grupos azobenceno son difíciles de identificar. Esto es debido a que la intensa absorción de las bandas atribuidas al grupo azobenceno enmascara las

bandas de absorción propias del complejo. Por esta razón, se decidió estudiar en primer lugar los complejos sin azobencenos.

3.2.4.1. Complejos ciclometalados de Ir(III)

Los espectros de absorción UV-vis de los compuestos ciclometalados de Ir(III) muestran bandas intensas que aparecen entre 240 y 350 nm. Estas bandas se han asignado a las transiciones permitidas por espín ($\pi \rightarrow \pi^*$) del ligando fenilpiridina del complejo. Estas transiciones van acompañadas de bandas de energía más débil, que se extienden en la región visible del espectro (350–450 nm) y se asignan a una mezcla entre transiciones MLCT y LLCT (ver ejemplo del complejo modelo **fac-Ir(ppy)₃** en la Figura 3.42).^{94,95}

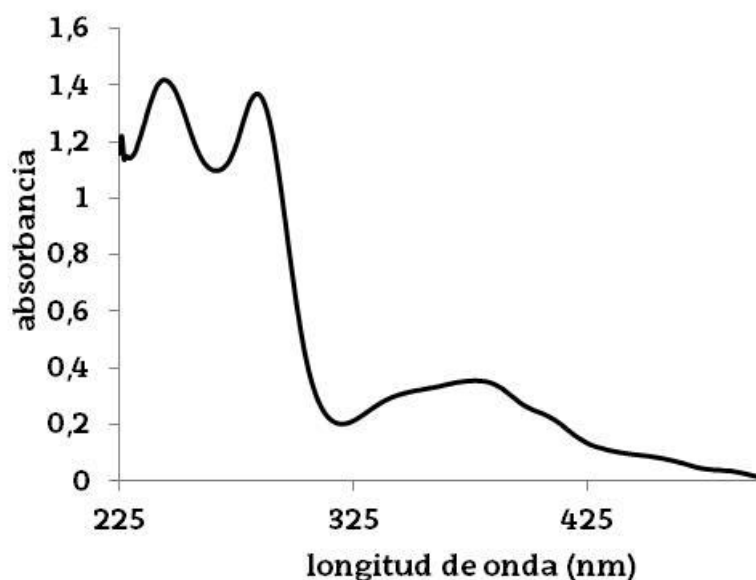


Figura 3.42. Espectro UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) del complejo **fac-Ir(ppy)₃**, CH₃CN (2,5·10⁻⁵ M)

Los máximos de absorción seleccionados y los correspondientes coeficientes de extinción molar de los complejos sin grupos azobenceno se presentan en la Tabla 3.3. Los espectros UV-vis obtenidos coinciden con los resultados publicados para los complejos modelo **Ir(ppy)₂(acac)**,⁶⁴ **Ir(Fppy)₂(acac)**,⁶⁴ **Ir(Brppy)₂(acac)**,⁵⁵ **fac-Ir(ppy)₃**,⁶ **fac-Ir(Fppy)₃**,⁶ **fac-Ir(Fppy)₂(ppy)**,⁶¹ **fac-Ir(ppy)₂(Fppy)**,⁶¹ **mer-Ir(Fppy)₃** y **mer-Ir(ppy)₃**.^{40,60,86} Los espectros obtenidos para el resto de complejos (**Ir(ppyBr)₂(acac)**, **mer-Ir(Fppy)₂(Brppy)**, **mer-Ir(Brppy)₂(Fppy)**, **mer-Ir(Brppy)₃**,

mer-Ir(Brppy)₂(ppy), *mer*-Ir(ppy)₂(Brppy), *mer*-Ir(ppy)₂(Fppy) y *mer*-Ir(Fppy)₂(ppy) se han recogido en el material complementario.

Compuesto	λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])
<i>mer</i> -Ir(ppy) ₃	273 (5.1 · 10 ⁴), 332 (9.0 · 10 ³), 388 (1.1 · 10 ⁴), 461 (3.4 · 10 ³)
<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	244 (4.6 · 10 ⁴), 284 (4.5 · 10 ⁴), 341 (9.2 · 10 ³), 376 (1.2 · 10 ⁴), 405 (8.1 · 10 ³), 455 (2.8 · 10 ³), 486 (1.6 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (Fppy)	234 (5.1 · 10 ⁴), 270 (4.5 · 10 ⁴), 310 (2.5 · 10 ⁴), 360 (9.3 · 10 ³)
<i>fac</i> -Ir(ppy) ₂ (Fppy)	243 (5.1 · 10 ⁴), 281 (4.9 · 10 ⁴), 336 (9.1 · 10 ³), 365 (1.3 · 10 ⁴), 400 (9.5 · 10 ⁴), 443 (5.1 · 10 ³), 481 (1.2 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (ppy)	246 (4.5 · 10 ⁴), 266 (5.1 · 10 ⁴), 320 (1.1 · 10 ⁴), 365 (9.3 · 10 ³), 393 (8.9 · 10 ³), 431 (4.5 · 10 ³), 462 (3.8 · 10 ³)
<i>fac</i> -Ir(Fppy) ₂ (ppy)	242 (5.1 · 10 ⁴), 278 (5.0 · 10 ⁴), 333 (1.6 · 10 ⁴), 355 (1.4 · 10 ⁴), 392 (1.1 · 10 ⁴), 430 (9.0 · 10 ³), 462 (8.5 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₃	263 (5.1 · 10 ⁴), 349 (8.8 · 10 ³), 384 (7.8 · 10 ³), 457 (0.9 · 10 ³)
<i>fac</i> -Ir(Fppy) ₃	240 (5.0 · 10 ⁴), 274 (4.4 · 10 ⁴), 347 (1.1 · 10 ⁴), 382 (7.1 · 10 ³), 424 (1.6 · 10 ³), 455 (0.3 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (Brppy)	235 (3.7 · 10 ⁴), 269 (4.8 · 10 ⁴), 327 (1.2 · 10 ⁴), 379 (6.7 · 10 ³), 408 (4.5 · 10 ³), 452 (2.6 · 10 ³), 482 (0.8 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (ppy)	228 (3.7 · 10 ⁴), 267 (4.8 · 10 ⁴), 366 (5.5 · 10 ³), 399 (3.9 · 10 ³), 446 (1.4 · 10 ³), 476 (0.2 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₃	230 (3.9 · 10 ⁴), 271 (5.1 · 10 ⁴), 368 (6.0 · 10 ³), 404 (4.0 · 10 ³), 443 (1.7 · 10 ³), 482 (0.3 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (Fppy)	228 (3.7 · 10 ⁴), 267 (4.7 · 10 ⁴), 366 (5.5 · 10 ³), 399 (3.9 · 10 ³), 446 (1.4 · 10 ³), 476 (0.2 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (Brppy)	226 (3.9 · 10 ⁴), 263 (4.7 · 10 ⁴), 312 (1.4 · 10 ⁴), 356 (7.5 · 10 ³), 388 (5.2 · 10 ³), 431 (1.5 · 10 ³), 458 (0.3 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(ppy) ₂ (acac)	262 (4.5 · 10 ⁴), 308 (1.9 · 10 ⁴), 357 (8.8 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Fppy) ₂ (acac)	247 (4.3 · 10 ⁴), 267 (2.5 · 10 ⁴), 293 (1.5 · 10 ⁴), 308 (1.1 · 10 ⁴), 343 (5.0 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(Brppy) ₂ (acac)	263 (4.4 · 10 ⁴), 297 (2.1 · 10 ⁴), 336 (9.0 · 10 ³), 400 (5.4 · 10 ³), 416 (3.6 · 10 ³), 445 (2.2 · 10 ³), 490 (1.2 · 10 ³)
<i>mer</i> -Ir(ppyBr) ₂ (acac)	265 (4.5 · 10 ⁴), 312 (1.9 · 10 ⁴), 347 (8.6 · 10 ³), 380 (5.3 · 10 ³), 416 (3.9 · 10 ³), 470 (2.5 · 10 ³), 503 (1.0 · 10 ³)

Tabla 3.3. Datos espectroscópicos obtenidos por UV-vis de los complejos que no incorporan unidades fotocromicas en CH₃CN, 2.5 · 10⁻⁵ M.

Debido a la dificultad de poder asignar las transiciones MLCT y LLCT (poco intensas) en el espectro UV-vis, únicamente se pudieron comparar las bandas intensas asignadas a las transiciones ($\pi \rightarrow \pi^*$) del ligando fenilpiridina de los complejos. La presencia de sustituyentes de flúor o bromo en los ligandos no produce ningún cambio sistemático en las principales bandas de absorción UV-vis de sus complejos comparados con el complejo modelo **mer-Ir(ppy)₃**. Desafortunadamente, los complejos faciales y meridionales tampoco presentan cambios sistemáticos en las bandas de absorción de sus espectros UV-vis. La utilización del ligando acetilacetato, como tercer ligando en el complejo, únicamente refleja una disminución en la intensidad de absorción de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (ver Figura 3.43).

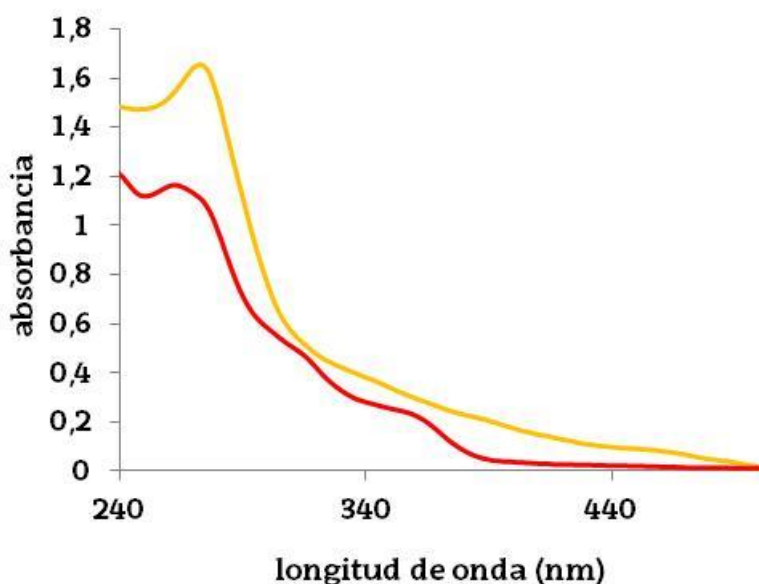


Figura 3.43. Espectro UV-vis normalizado de los complejos **mer-Ir(ppy)₃** (naranja) y **mer-Ir(ppy)₂(acac)** (rojo) en CH₃CN, $2,5 \cdot 10^{-5}$ M..

3.2.4.2. Complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos azobenceno

Los espectros UV-vis de los complejos que incorporaban grupos azobenceno en sus ligandos fueron obtenidos con el fin de evaluar el efecto de la presencia de éstos en la estructura electrónica de la molécula.

Como se ha comentado anteriormente, la intensa absorción debida al grupo azobenceno enmascara las bandas de absorción propias del complejo. Esto hace que sea imposible asignar la posición exacta de las bandas menos energéticas de los complejos en los espectros UV-vis y únicamente se puede

analizar cómo los diferentes factores afectan a las bandas de absorción del azobenceno.

El grupo azobenceno y sus derivados presentan dos tipos de señales características en el espectro UV-vis (300–500 nm). La señal más intensa de absorción se asigna a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en el azobenceno y la menos intensa a una transición $n \rightarrow \pi^*$ (prohibida por simetría), que aparecen aproximadamente a 315 nm y alrededor de 445 nm, respectivamente (ver ejemplo para el complejo **Ir(ppy)₂(1)** en la Figura 3.44).^{96,97}

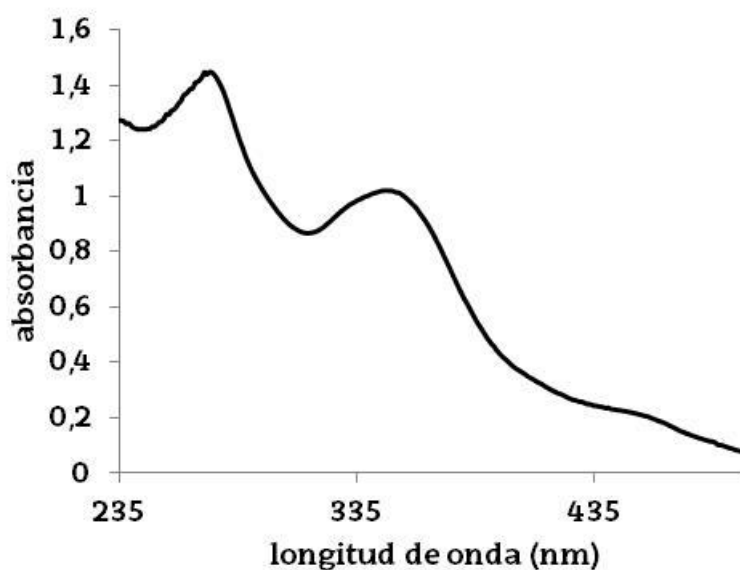


Figura 3.44. Espectro UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) del complejo **Ir(ppy)₂(1)**, CH₃CN (2,5 · 10⁻⁵ M)

En la Tabla 3.4 se presentan los máximos de absorbancia y su coeficiente de extinción molar en CH₃CN a temperatura ambiente para estos compuestos, así como el desplazamiento que sufre la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ de los complejos en los espectros UV-vis tras la coordinación del ligando (que incorpora una unidad fotocromica) al metal ($\Delta\lambda_{\max}$) ($\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{complejo}) - \lambda_{\max}(\text{ligando})$). De acuerdo con esta descripción general, y al igual que casi todos los ligandos libres (descritos en el Capítulo 2), los complejos estudiados con grupos azobenceno, mostraron una banda intensa entre 304–398 nm ($\lambda_{\text{azo}} \pi \rightarrow \pi^*$) y una banda más débil desplazada hacia el infrarrojo, entre 433–486 nm ($\lambda_{\text{azo}} n \rightarrow \pi^*$), confirmando de este modo la presencia de grupos azobenceno en el complejo. Los espectros obtenidos de los complejos que incorporan grupos

azobenceno (recogidos en el *material complementario*) se estudiarán a continuación.

Compuesto	λ_{\max} [nm] (ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$])	$\Delta\lambda_{\max}$ [cm^{-1}] ^b	λ_2 [nm] (ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$])
[Ir(ppy) ₂ (3)] ⁺	304 (2.2 · 10 ⁴)	-19 (1935)	–
[Ir(Fppy) ₂ (3)] ⁺	310 (2.5 · 10 ⁴)	-13 (1928)	–
Ir(ppy) ₂ (2)	398 (1.9 · 10 ⁴)	79 (-6222)	466 (9.5 · 10 ³)
Ir(Fppy) ₂ (2)	387 (1.8 · 10 ⁴)	68 (-5508)	436 (9.9 · 10 ³)
Ir(ppy) ₂ (1)	346 (2.9 · 10 ⁴)	7(-597)	454 (6.0 · 10 ³)
Ir(Fppy) ₂ (1)	348 (2.8 · 10 ⁴)	9(-763)	433 (5.5 · 10 ³)
Ir(ppy) ₂ (4)	356 (3.7 · 10 ⁴)	8(-646)	464 (5.4 · 10 ³)
Ir(Fppy) ₂ (4)	352 (3.8 · 10 ⁴)	4(-327)	449 (5.6 · 10 ³)
Ir(4) ₂ (ppy) ^a	354 (6.5 · 10 ⁴)	6(-487)	481 (7.1 · 10 ³)
Ir(4) ₂ (Fppy) ^a	350 (6.4 · 10 ⁴)	2(-164)	469 (8.7 · 10 ³)
Ir(4) ₂ (acac)	353 (6.8 · 10 ⁴)	5(-407)	470 (8.4 · 10 ³)
Ir(4) ₃	355 (8.9 · 10 ⁴)	7(-567)	476 (9.2 · 10 ³)
Ir(5) ₂ (acac)	349 (6.9 × 10 ⁴)	2 (-164)	486 (6.9 × 10 ³)
Ir(ppy) ₂ (7)	324 (3.5 × 10 ⁴)	-2 (164)	436 (5.0 × 10 ³)
Ir(ppy) ₂ (6)	345 (3.2 × 10 ⁴)	0	454 (4.0 × 10 ³)
Ir(Fppy) ₂ (6)	346 (3.1 × 10 ⁴)	1 (-82)	436 (4.0 × 10 ³)
Ir(Brppy) ₂ (6)	343 (2.8 × 10 ⁴)	-2 (164)	448 (4.0 × 10 ³)
Ir(4) ₂ (1) ^a	349 (7.9 × 10 ⁴)	4 (-327) ^c , 1 (-82) ^d	486 (6.9 × 10 ³)
Ir(ppy) ₂ (8)	327 (3.0 × 10 ⁴)	1 (-82)	455 (3.7 × 10 ³)

Tabla 3.4. Datos espectroscópicos UV-vis de los complejos con ligandos que incorporan grupos azobenceno medidos en CH₃CN. ^a Medido en CH₂Cl₂ debido a la baja solubilidad en CH₃CN.

^b $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{complejo}) - \lambda_{\max}(\text{ligando})$. ^c $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{Ir(4)}_2(\mathbf{1})) - \lambda_{\max}(\mathbf{1})$.

^d $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{Ir(4)}_2(\mathbf{1})) - \lambda_{\max}(\mathbf{4})$.

Los complejos catiónicos [Ir(ppy)₂(3)]CF₃SO₃ y [Ir(Fppy)₂(3)] CF₃SO₃, en los que el azobenceno está coordinado al metal a través de uno de los átomos de nitrógeno, no presentan la banda intensa asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, sino que se observa un hombro a longitudes de onda más cortas en comparación con las bandas del ligando libre.

En el caso de los complejos sintetizados con los ligandos **1**, **2**, y **4–8**, la coordinación al metal produce un cambio batocrómico en la banda atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del azobenceno. En el caso de los complejos Ir(ppy)₂(**2**) y Ir(Fppy)₂(**2**), el desplazamiento es mayor (79 y 68 nm respectivamente) que en el resto de complejos ($\lambda_{\max} < 10$ nm) (ver la Figura 3.44). Por lo tanto, los azobencenos sustituidos en la posición 4 del fenilo de los ligandos ppy mostraron una comunicación electrónica menos eficiente con el centro metálico en comparación con los compuestos sustituido en las posiciones 2 ó 3. El mismo efecto se ha observado también para otros tipos de sustituyentes

en los ligandos **ppy**.⁹² Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por voltamperometría cíclica. Como se mencionó anteriormente, cuando el azobenceno se encuentra en la posición *meta* del fragmento fenilo de la **ppy**, el LUMO se estabiliza y esto se refleja en un desplazamiento batocrómico de las bandas.

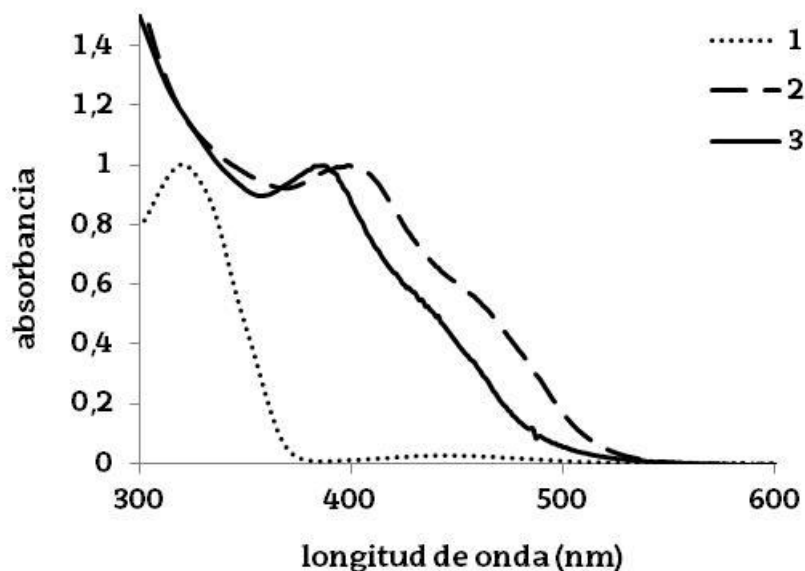


Figura. 3.44. Espectro UV-vis normalizado del ligando **2** (1) y los complejos **Ir(ppy)₂(2)** (2) y **Ir(Fppy)₂(2)** (3), CH₃CN.

Tal y como habíamos observado anteriormente en los compuestos que no incorporaban grupos azobenceno, la presencia de sustituyentes de flúor o bromo en los ligandos **ppy** (**Ir(Fppy)₂(6)** y **Ir(Brppy)₂(6)**, respectivamente) no produce ningún cambio sistemático en las principales bandas de absorción UV-vis de sus complejos en comparación con su análogo **Ir(ppy)₂(6)**.

La ampliación de la aromaticidad del ligando fenilpiridina (**Ir(ppy)₂(1)** y **Ir(Fppy)₂(1)** frente a **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(Fppy)₂(4)**) produce un ligero aumento en la absorptividad molar y en λ_{max} . Este efecto ya se encuentra descrito en la bibliografía para complejos de Ir(III) con fluoreno.⁹⁸

La absorptividad molar, a λ_{max} , en todos los complejos analizados, es proporcional al número de azobencenos en el complejo (ver ejemplo de los complejos **Ir(ppy)₂(4)**, **Ir(4)₂(ppy)** y **Ir(4)₃** en la Figura 3.45). Esta tendencia ya se había observado para complejos de cobalto e iridio que contienen ligandos bipyridina con grupos azobenceno.^{99,100}

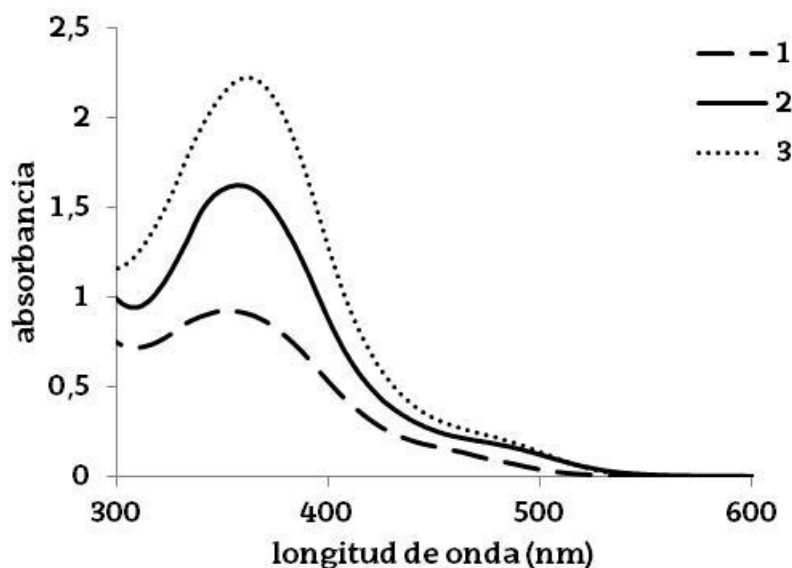


Figura. 3.45. Espectro UV-vis de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{4})$ (1), $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$ (2) y $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ (3), $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_3CN .

3.2.5. ESTUDIOS DE FOTOISOMERIZACIÓN

El azobenceno y sus derivados experimentan una isomerización reversible E→Z por irradiación a una determinada longitud de onda próxima a su máximo de absorción.⁵¹ En general, los diferentes patrones espectroscópicos de derivados de los isómeros E y Z facilitan el estudio de este proceso de fotoisomerización mediante técnicas UV-vis o RMN.

En primer lugar, se analizaron las muestras por espectroscopia UV-vis. Las disoluciones diluidas ($0,9 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ M) en CH_3CN de todos los complejos se irradiaron durante 30 minutos a la longitud de onda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del azobenceno en cada compuesto, para comprobar que el proceso de isomerización E→Z era activo. Posteriormente, siguiendo el procedimiento descrito por Monkowius (explicado en el capítulo anterior), las disoluciones se irradiaron durante 30 minutos adicionales a la longitud de onda óptima calculada individualmente para cada compuesto con el fin de incrementar la proporción del isómero *cis* en el PSS.¹⁰¹ El proceso reversible (isomerización Z→E) se estudió mediante la adquisición de los espectros UV-vis a intervalos de tiempo regulares. Este proceso es dependiente de la temperatura,⁵¹ por ello las medidas se realizaron a 55 °C para reducir el tiempo de análisis (ver Figura

3.46 como ejemplo representativo del proceso de isomerización térmica Z→E monitorizado por espectroscopia de absorción UV-vis).

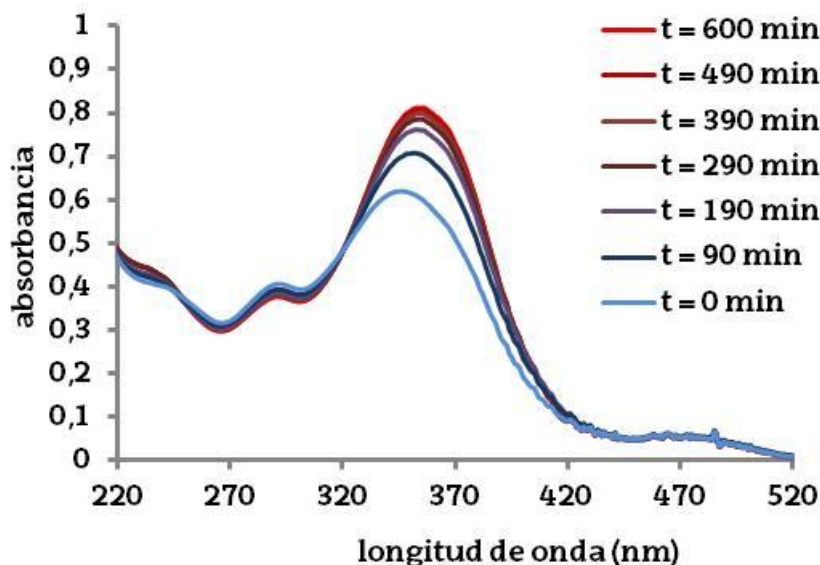


Figura. 3.46. Isomerización térmica Z→E del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$, $9 \mu\text{M}$ en CH_3CN (55°C) después de 30 minutos de irradiación a 353 nm ($\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$) y 30 minutos adicionales a 366 nm (λ_{opt}).

Los espectros de absorción UV-vis de todos los compuestos antes y después de la irradiación se recogen en el *material complementario*. En la Tabla 3.5 se recogen los valores de $\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (diferencia de absorbancia entre los complejos antes y después de su irradiación) y los datos cinéticos (constantes del primer orden de velocidad y tiempos de media vida) del proceso térmico reversible Z→E de los complejos que incorporan unidades azobenceno.

Compuesto	$\lambda_{\text{opt}}^{\text{a}}$ [nm]	$\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{b}}$	k [s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [s]
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$	351	0.21	$1.1 \cdot 10^{-4}$	6600
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$	355	0.22	$1.0 \cdot 10^{-4}$	6700
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{4})$	367	0.12	$1.2 \cdot 10^{-4}$	6000
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{4})$	359	0.15	$1.3 \cdot 10^{-4}$	5500
$\text{Ir}(\mathbf{4})_3$	358	0.13	$1.3 \cdot 10^{-4}$	5200
$\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$	366	0.17	$1.2 \cdot 10^{-4}$	5900
$\text{Ir}(\mathbf{5})_2(\text{acac})$	359	0.24	$1.1 \cdot 10^{-4}$	6500
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{7})$	328	0.12	$0.3 \cdot 10^{-4}$	21000
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{6})$	349	0.29	$1.2 \cdot 10^{-4}$	5600
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$	349	0.26	$1.1 \cdot 10^{-4}$	6300
$\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$	349	0.17	$1.2 \cdot 10^{-4}$	5800
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$	331	0.12	$0.8 \cdot 10^{-4}$	8300

Tabla 3.5. Datos cinéticos de la isomerización Z→E en CH_3CN ($0.9 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) a 55°C .^a Longitud de onda optimizada para la fotoisomerización E→Z. ^b $\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*} = \text{Absorbancia}_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (antes de la irradiación) – $\text{Absorbancia}_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (después de la irradiación). Los complejos $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\mathbf{1})$, $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$ y $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{Fppy})$ no han podido ser analizados debido a su baja solubilidad en CH_3CN .

Los complejos derivados de los ligandos **2** y **3** no mostraron cambios por espectroscopia UV-vis tras la irradiación (ver Figura 3.47). En el caso de los complejos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ la falta de fotoisomerización probablemente sea debida a la fuerte coordinación del átomo de nitrógeno del azobenceno al metal, tal y como se ha publicado en la literatura para otros azobencenos y/o azopiridinas con este mismo modo de coordinación.^{73,82,102} En el caso de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$ y $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{2})$, el bajo grado de isomerización podría ser atribuido a razones estéricas (que desestabilizarían la forma *cis*) o a un efecto estabilizador de la forma *trans* tras la coordinación del metal.

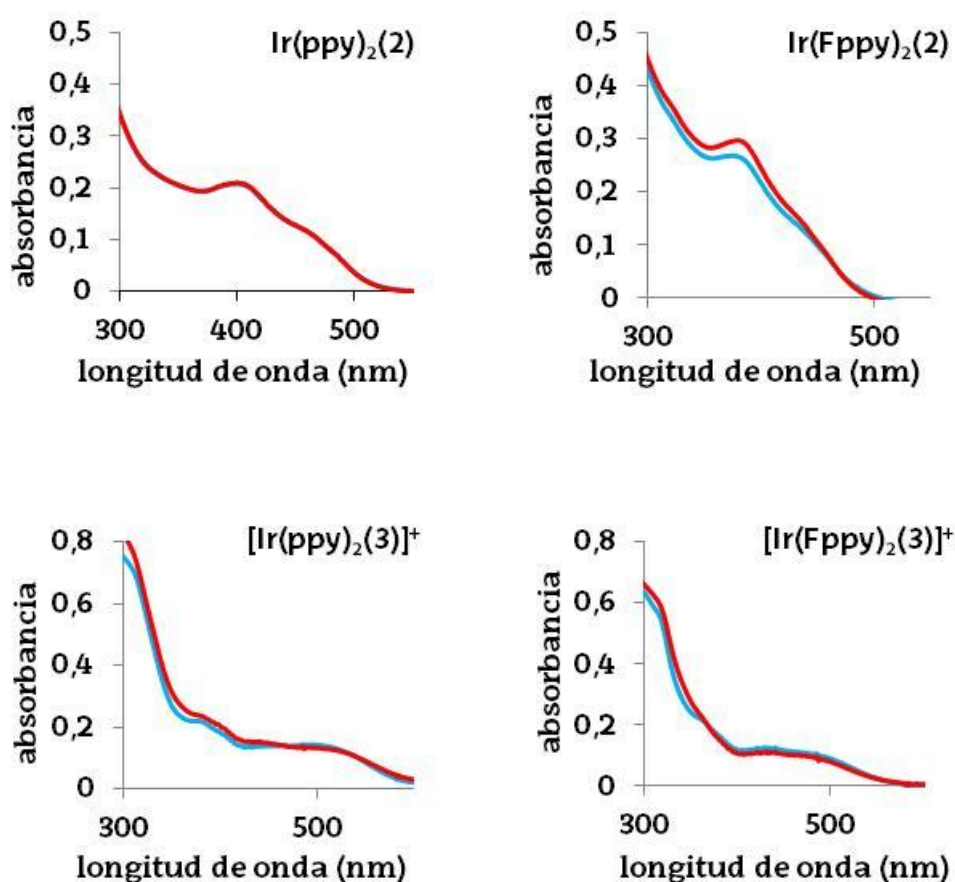
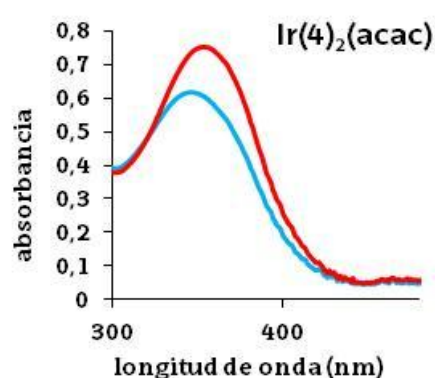
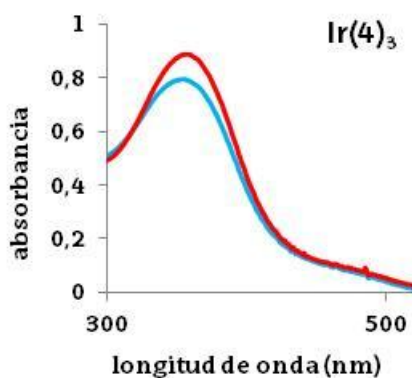
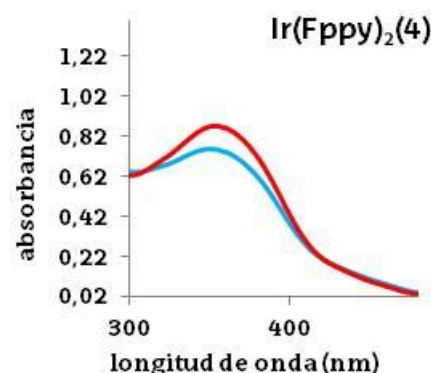
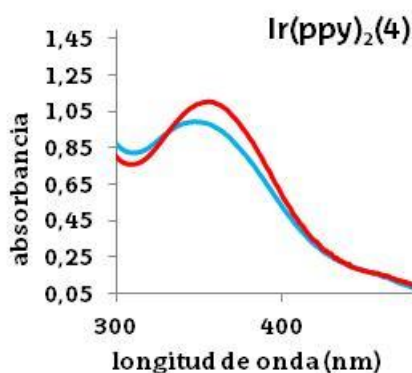
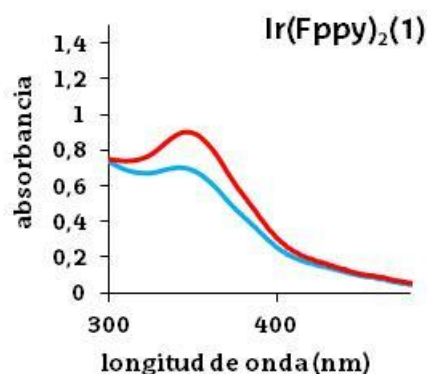
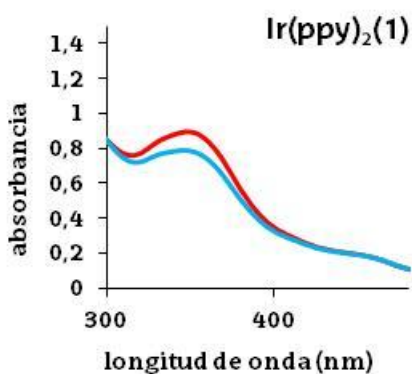


Figura 3.47. Espectros UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) antes (rojo) y después (azul) de la irradiación de los complejos. 30 min. de irradiación a $\lambda_{\text{azo } \pi \rightarrow \pi^*}$ y 30 min de irradiación a λ_{opt} . CH_3CN ($1.0 \cdot 10^{-5}$ M)

En el resto de compuestos, basándonos en el cambio observado en los espectros de UV-vis, puede decirse que, como ya se ha observado para otros compuestos organometálicos que incorporan unidades azobenceno,^{100,103,104,105,106} la isomerización E→Z fotoinducida es menos eficiente para los complejos que para sus ligandos libres (ver Figura 3.48). Sin

embargo, en todos los complejos se observó que la irradiación provocaba la disminución de la intensidad de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del azobenceno, y el aumento de la banda menos intensa de la transición $n \rightarrow \pi^*$, además de un desplazamiento de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ hacia longitudes de onda inferiores. Estas observaciones indican que efectivamente en estos compuestos se da el proceso de fotoisomerización, en mayor o menor medida.



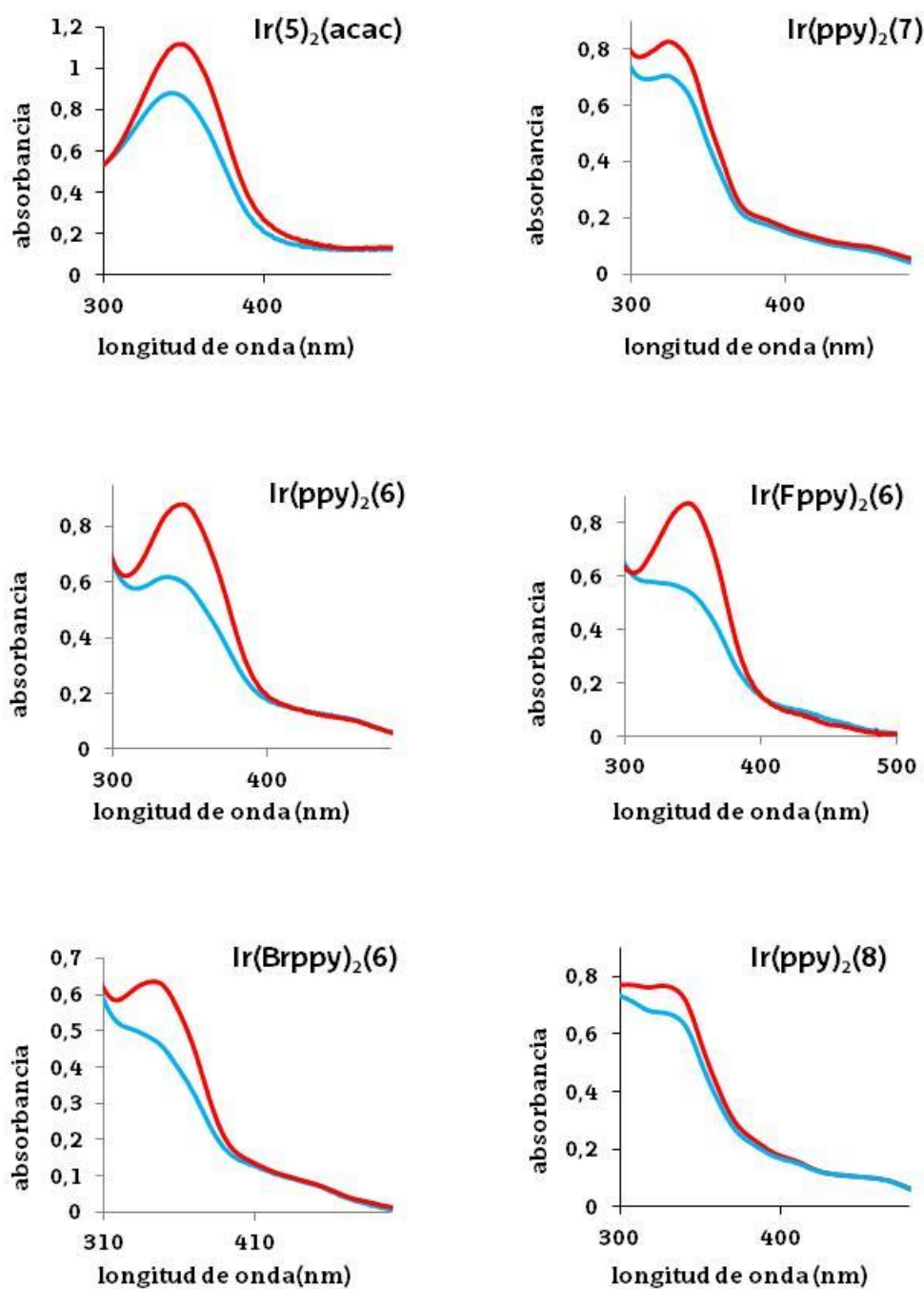


Figura 3.48. Espectros UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) antes (rojo) y después (azul) de la irradiación de los complejos. 30 min. de irradiación a $\lambda_{\text{azo } \pi \rightarrow \pi^*}$ y 30 min. de irradiación a λ_{opt} . CH₃CN (0.9 - 2.5 · 10⁻⁵ M)

Al comparar los cambios en intensidad de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\Delta \text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$) para los complejos **Ir(4)₂(acac)** y **Ir(5)₂(acac)** la disminución de la intensidad de esta la banda tras la irradiación fue ligeramente más pronunciada cuando el azobenceno se encontraba en el fragmento piridina del ligando **ppy** (**Ir(5)₂(acac)**) que cuando estaba en el fragmento fenilo (**Ir(4)₂(acac)**). Esto podría atribuirse a un menor

impedimento estérico de los dos azobencenos, al encontrarse en el fragmento piridina de los dos ligandos **ppy** en complejos bis-ciclometalados meridionales. Sin embargo, cuando se compararon los complejos **Ir(ppy)₂(6)** y **Ir(ppy)₂(7)** que poseen una única unidad azobenceno por molécula, el mayor grado de isomerización se observó cuando el azobenceno estaba en el fragmento fenilo del ligando. Desafortunadamente, no puede hacerse una comparación directa de los resultados debido a la diferente naturaleza de los espaciadores de los ligandos **6** y **7**.

Los complejos **Ir(ppy)₂(6)** y **Ir(ppy)₂(7)**, en los que el azobenceno no está conjugado con el fragmento **ppy**, debido a la presencia de conectores $-\text{OCH}_2-$ y $-\text{CH}_2-$ mostraron una fotoisomerización $E \rightarrow Z$ más eficiente. Sin embargo, los complejos derivados de ligandos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**, en el que la aromaticidad se encuentra extendida a lo largo del ligando, el proceso no es tan eficaz. Esto se puede atribuir a la estabilización adicional que experimenta el isómero *trans* por la conjugación existente en los ligandos.

El número de azobencenos por molécula no tiene ningún efecto sobre la eficiencia de la isomerización. Si observamos la diferencia en intensidad ($\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$) de los complejos **Ir(ppy)₂(4)** y **Ir(4)₃**, se observa que poseen resultados prácticamente iguales (0.12 y 0.13, respectivamente). La mayor parte de los ejemplos en la literatura de compuestos que contienen dos o más unidades de azobenceno, se comportan como unidades fotosensibles independientes, a menos que estén conjugadas (con un patrón de sustitución específico) o estén incorporadas en un anillo macrocíclico.^{107,108,109} Los compuestos descritos en este capítulo con más de un grupo azobenceno no cumplen ninguno de estos requisitos. Por lo tanto, en principio la isomerización de una de las unidades de azobenceno de los compuestos no debería influir en la isomerización de la segunda.

A continuación, se analizarán los datos cinéticos debidos al proceso reverso (isomerización $Z \rightarrow E$) de los complejos. Al igual que en el estudio realizado para los ligandos libres (Capítulo 2), este proceso de isomerización térmica es de primer orden, permitiéndonos calcular las constantes de velocidad del proceso y los tiempos de vida media para cada complejo. Excepto para el complejo **Ir(ppy)₂(8)**, los datos cinéticos del resto de complejos presentaron valores similares a los de sus ligandos libres. Cabe recordar que el

ligando **8** mostró una constante de velocidad de orden de magnitud mayor que el resto de ligandos, con un tiempo de vida media para la forma *cis* inferior a 10 minutos a 55 °C. Sorprendentemente, el complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$ (que contiene el ligando **8**) presentó una isomerización térmica $Z \rightarrow E$ más lenta que el ligando libre. En general, los resultados cinéticos obtenidos para todos los complejos de Ir(III), que incorporan unidades azobenceno, mostraron valores del mismo orden de magnitud que los observados anteriormente para complejos de platino ($k_{55^\circ\text{C}} \sim 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)¹¹⁰ e iridio con ligandos de tipo bipyridina ($k_{55^\circ\text{C}} \sim 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁰. De esta familia de complejos, el complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$ es el que presenta una mayor estabilidad en la forma *cis*.

El proceso de fotoisomerización de los complejos de Ir(III) también se analizó por espectroscopia ^1H -RMN con el fin de cuantificar la eficiencia del proceso (es decir, el análisis cuantitativo de la composición del estado fotoestacionario, PSS). Cabe mencionar que los resultados obtenidos por UV-vis y ^1H -RMN no son directamente comparables debido a las diferentes condiciones utilizadas (es decir, longitud de onda de irradiación, disolvente y concentración), pero la tendencia general debe ser análoga. Como ya se ha descrito anteriormente en la bibliografía, las señales de los derivados de azobenceno (antes y después de la isomerización $E \rightarrow Z$) experimentan en los espectros de ^1H -RMN un desplazamiento a campos altos,^{103,110,111,112,113,114} y la integración relativa de las señales de ambos isómeros puede utilizarse para cuantificar la composición en el PSS.

Los espectros de ^1H -RMN de los complejos de Ir(III) fueron adquiridos en CDCl_3 a temperatura ambiente antes y después de irradiación con luz monocromática a 365 nm hasta que no se observaron cambios en los espectros (ver Figura 3.49).

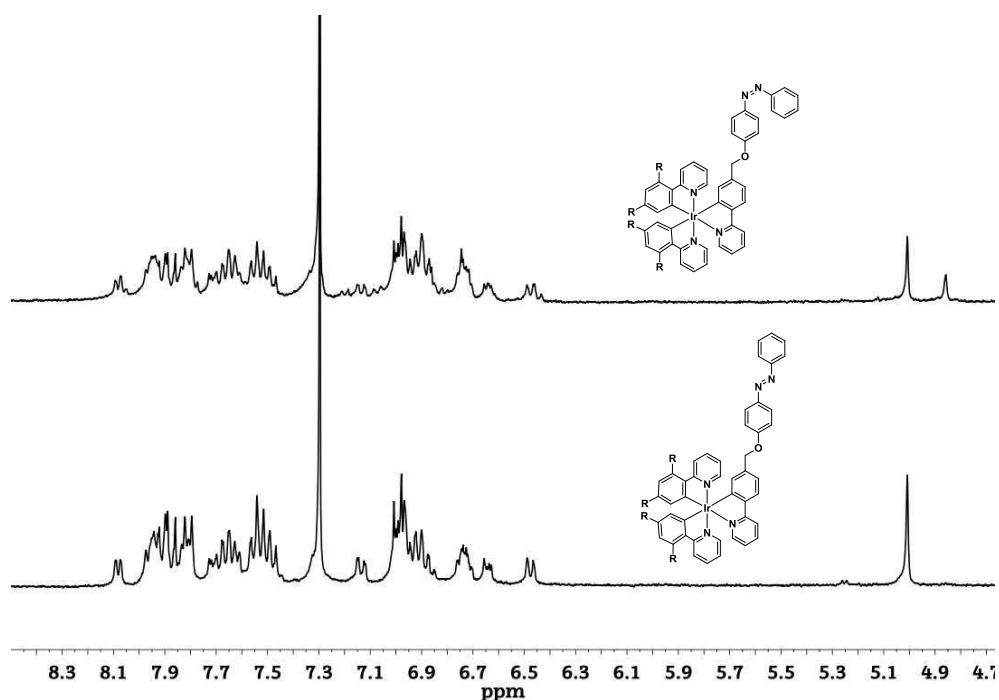


Figura 3.49. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{6})$ en CDCl_3 , 300 MHz. Antes de la irradiación (abajo) y después de 1 h de irradiación a 365 nm con luz monocromática (arriba).

Para calcular la relación de isómeros *cis/trans* se seleccionaron individualmente las señales que presentaban un menor solapamiento en los espectros. Las señales utilizadas en cada caso se detallan en la Tabla 3.6. En el caso de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{4})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{4})$, $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ y $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\mathbf{1})$ fue imposible medir el grado de fotoisomerización de los compuestos por RMN debido al completo solapamiento de señales. Los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{2})$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{3})]^+$ no fueron analizados debido al bajo grado de isomerización observado por espectroscopia UV-vis. Todos los espectros de ^1H -RMN se recogen en el *material complementario*.

Complejo	δ_E [ppm]	δ_Z [ppm]	relación Z/E
$\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$	5.30 (CH_{acac})	5.28 (CH_{acac})	15/85
$\text{Ir}(\mathbf{5})_2(\text{acac})$	5.36 (CH_{acac})	5.33 (CH_{acac})	16/84
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{7})$	3.81 ($-\text{CH}_2-$)	3.66 ($-\text{CH}_2-$)	15/85
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{6})$	5.02 ($-\text{OCH}_2-$)	4.85 ($-\text{OCH}_2-$)	35/65
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$	5.06 ($-\text{OCH}_2-$)	4.90 ($-\text{OCH}_2-$)	39/61
$\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$	5.05 ($-\text{OCH}_2-$)	4.89 ($-\text{OCH}_2-$)	40/60
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$	8.71 (CH_{ppy})	8.63 (CH_{ppy})	26/74

Tabla 3.8. Composición del PSS medido por espectroscopia de ^1H -RMN, CDCl_3 ($2.5 \cdot 10^{-3}$ M). El complejo $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\mathbf{1})$ no pudo ser analizado debido a su baja solubilidad en CDCl_3 . Los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{4})$, $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$, $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{Fppy})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{4})$ y $\text{Ir}(\mathbf{4})_3$ no pudieron analizarse debido a la superposición de señales de protones aromáticos en los espectros de ^1H -RMN.

De acuerdo con los espectros de ^1H -RMN, la fotoisomerización de los azobencenos es menos efectiva en los complejos de Ir(III) que en sus respectivos ligandos libres (ver datos de la composición del PSS en los ligandos libres descritos en el capítulo anterior), tal y como se había deducido por análisis de los correspondientes espectros UV-vis. La familia de complejos con un único azobenceno alejado del ligando **ppy** con un espaciador $-\text{OCH}_2-$ (**Ir(ppy)₂(6)**, **Ir(Fppy)₂(6)** y **Ir(Brppy)₂(6)**) presentan aproximadamente un 35-40% de isómero Z en el PSS. Sin embargo, el derivado **Ir(ppy)₂(7)** presentó una menor proporción del isómero Z en el PSS (sólo un 15%). Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos por UV-vis. En el caso del compuesto **Ir(ppy)₂(8)** se obtuvo un 26% de isómero Z en el PSS.

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos que contienen dos o más unidades de azobenceno, generalmente, se comportan como unidades fotosensibles independientes. Por lo tanto, en principio, la isomerización de una de las unidades de azobenceno de los compuestos no debería influir en la isomerización de la segunda. Basándonos en esta afirmación, los compuestos **Ir(4)₂(acac)** y **Ir(5)₂(acac)** podrían existir en tres formas isoméricas (*EE*, *EZ* y *ZZ*). El primero y el último debieran mostrar, por espectroscopia de ^1H -RMN, un patrón de simetría C_2 , y el isómero *EZ* (resultante de la isomerización de sólo uno de los azobencenos) una simetría C_1 (desdoblamiento de señales). Cuando se irradiaron los complejos **Ir(4)₂(acac)** y **Ir(5)₂(acac)** a 365 nm (hasta que no se observaron cambios en los espectros), en ambos casos, se observó una disminución de la intensidad del singlete asignado al protón metileno del ligando acetilacetonato (a 5.30 y 5.36 ppm, respectivamente), y la aparición de un nuevo singlete ancho a 5.28 ppm y 5.33 ppm, respectivamente. Aparentemente, en el PSS, el isómero *EE* se encontraba en equilibrio con una única especie con simetría C_2 (isómero *ZZ*). Sin embargo, al analizar en mayor profundidad la zona aromática de los espectros ^1H -RMN, tras la isomerización, se observó el desdoblamiento de las señales debidas a los ligandos **4** y **5**. El desdoblamiento de las señales nos indicó que nos encontrábamos ante un compuesto con simetría C_1 (isómero *EZ*), en lugar de la mencionada anteriormente simetría C_2 (isómero *ZZ*). En la Figura 3.50, se recogen los espectros (antes y después de la isomerización) del complejo **Ir(5)₂(acac)**, en los que se observa la disminución de la intensidad del doblete asignado a protón número 1 (a 8.93 ppm), y la aparición de dos

nuevos dobletes a 8.91 ppm y 8.79 ppm. Por lo tanto, el complejo se asigna como el isómero *EZ* monoisomerizado. La integración de las señales nos mostró la presencia aproximadamente de un 30% del isómero *EZ*, y por lo tanto, un 15% del grupo azobenceno en *Z*. Todos los complejos de Ir(III) estudiados recuperaron su ^1H -RMN después de dejar la disolución de CDCl_3 durante la noche a temperatura ambiente.

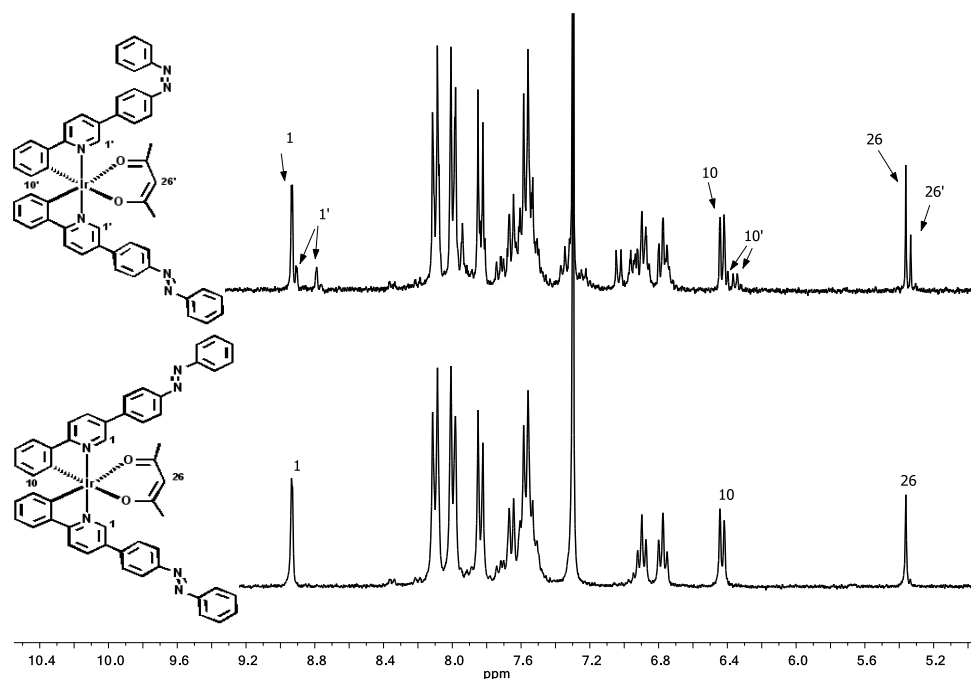


Figura 3.50. Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ir}(5)_2(\text{acac})$ en CDCl_3 , 300 MHz. Antes de la irradiación (abajo) y después de 1 h de irradiación a 365 nm con luz monocromática (arriba).

3.2.6. RENDIMIENTO CUÁNTICO

El trabajo descrito en este apartado se ha realizado en los laboratorios de la Université de Bordeaux bajo la supervisión del Prof. McClenaghan.

La eficiencia del proceso de fotoisomerización $E \rightarrow Z$ fue estudiada mediante el cálculo del rendimiento cuántico asociado con dicho proceso de isomerización fotoinducido. El rendimiento cuántico de un proceso fotoquímico (ϕ) se define como la fracción de fotones absorbidos que produce el proceso deseado, en nuestro caso, el proceso de isomerización. El rendimiento cuántico de una isomerización (1) está relacionado con el número de moléculas que isomerizan por cada número de moléculas que absorbe fotones. Por ejemplo, si el proceso de isomerización se diera cada vez

que una molécula absorbe un fotón, el rendimiento cuántico tomaría un valor de 1.

$$\phi_{E \rightarrow Z} = \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas que isomerizan}}{n^{\circ} \text{ de fotones absorbidos}} \quad (1)$$

Para poder calcular el rendimiento cuántico de la isomerización, se necesita conocer en primer lugar, el número de incidentes y de ellos los absorbidos. Por ello, a nivel experimental, se utiliza un actinómetro como herramienta que permite determinar la cantidad total de la luz incidente y la fracción absorbida durante un proceso fotoquímico. Para ello se utiliza un compuesto químico sensible a la radiación (cuyas propiedades fotoquímicas y rendimiento cuántico son conocidos). Este compuesto, al ser expuesto a una determinada longitud de onda, experimenta cambios fotoquímicos que pueden ser determinados analíticamente. La fórmula general que se utiliza en actinometría es:

$$- \frac{d[\text{Act}]}{dt} = I_0 \cdot \phi \cdot f \quad (2)$$

Donde se relacionan la variación de la concentración del actinómetro ([Act]) con el tiempo, la intensidad de luz incidente (I_0), el rendimiento cuántico (ϕ) y la fracción de luz absorbida por el compuesto (f).

Sabiendo que la fracción de luz absorbida es:

$$f = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3)$$

Donde I es la intensidad de luz que atraviesa la muestra (no absorbida). La relación (I/I_0) se puede calcular mediante la utilización de la fórmula de Lambert–Beer:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \rightarrow \quad \left(\frac{I}{I_0}\right) = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (4)$$

Donde A , ε , c y l son la absorbancia, el coeficiente de extinción molar, la concentración y la longitud atravesada por la luz, respectivamente. Sustituyendo dicha relación en la fórmula (3) se puede calcular la fracción de luz absorbida:

$$f = 1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (5)$$

La sustitución de (5) en la fórmula general de la actinometría nos facilita la obtención de la fórmula (6). Dicha fórmula se utilizará para la obtención de la intensidad incidente (I_0), ya que el resto de variables pueden ser conocidas.

$$-\frac{d[Act]}{dt} = I_0 \cdot \phi \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \quad (6)$$

Finalmente, y para facilitar los cálculos de obtención de la intensidad incidente en las muestras, se despeja de la fórmula (6) la variable I_0 :

$$I_0 = -\frac{d[Act]}{dt} \cdot \left(\frac{1}{\phi}\right) \cdot \left(\frac{1}{1-10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}}\right) \quad (7)$$

En nuestro caso, se utilizará como actinómetro químico, para determinar el número de fotones absorbidos en un volumen definido y a diferentes tiempos de irradiación,¹¹⁶ En 1958, Zimmerman realizó un estudio de las diferentes propiedades fotoquímicas que presentaban los azobencenos, obteniendo un valor de rendimiento cuántico de 0.15.¹¹⁵

A continuación, se detallará la metodología utilizada para la obtención de la intensidad incidente mediante la utilización del azobenceno libre como actinómetro, ya que sus propiedades fotoquímicas son conocidas ($\Phi_{trans \rightarrow cis} = 0.15$).¹¹⁶ Se irradió una disolución de azobenceno libre ($c_{trans} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) disuelto en metanol, a diferentes intervalos de tiempo, a 365 nm para isomerizar el azobenceno de su isómero *trans* al isómero *cis* hasta alcanzar el estado PSS. Los espectros de absorción, a los diferentes intervalos de irradiación, se registraron en un espectrofotómetro UV-vis (ver Figura 3.51).

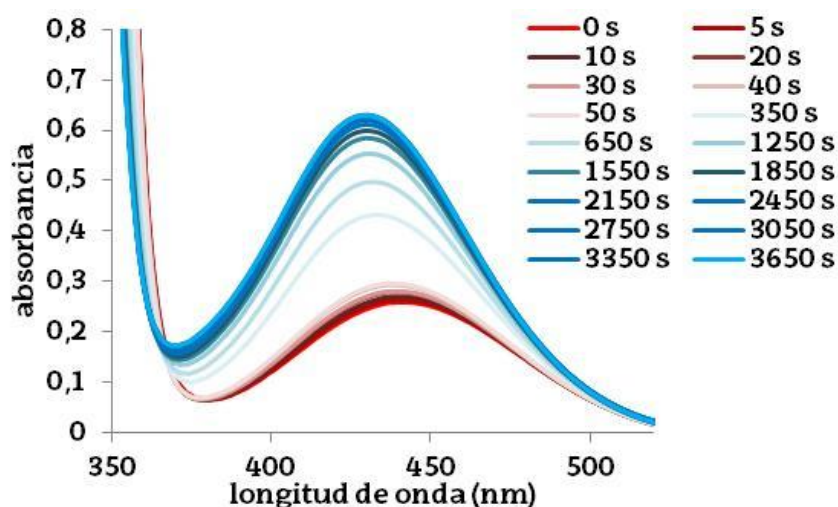


Figura. 3.51. Cambios espectroscópicos UV-vis del proceso de fotoisomerización E→Z del azobenceno libre con irradiación a 365 nm, $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en metanol.

Después se representaron los datos de absorbancia a una determinada longitud de onda, en la cual se pudiera observar los mayores cambios en los espectros de absorción UV-vis debidos a la isomerización $E \rightarrow Z$, y de este modo, seguir dicho proceso. Los datos de absorbancia a 440 nm del azobenceno libre se representaron frente a los diferentes tiempos de irradiación en la Figura 3.52. La longitud de onda seleccionada, coincide con la longitud de onda asociada a la transición $n \rightarrow \pi^*$; por lo tanto, se observará el aumento de la absorbancia de la banda que estará relacionada con el aumento en la concentración del isómero *cis*.

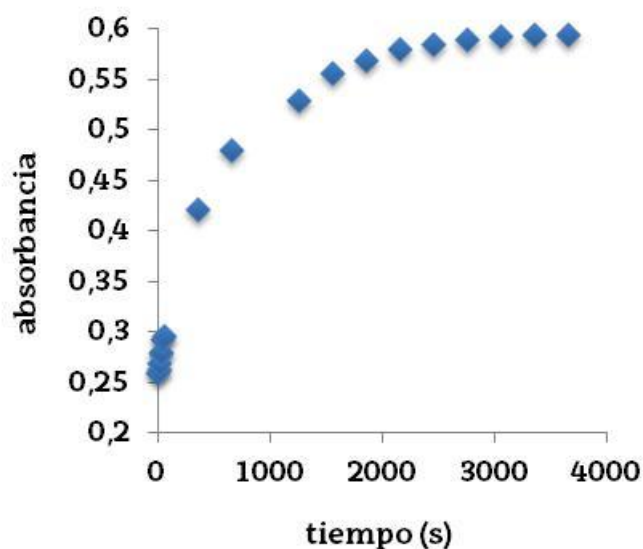


Figura 3.52. Gráfica absorbancia (440 nm) vs tiempo ($\lambda_{\text{irrad.}} = 365 \text{ nm}$) del proceso de isomerización fotoinducido $E \rightarrow Z$ para una disolución $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ en metanol del azobenceno libre.

Mediante la ley empírica de Lambert-Beer (4), y conocido el coeficiente de extinción molar del isómero *trans* del azobenceno ($\epsilon_{\text{trans}(365 \text{ nm})} = 363 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), se pudo calcular la concentración de isómero *cis* a los diferentes tiempos de irradiación. $[d[\text{cis}]/dt]$ fue calculada mediante la representación grafica (ver Figura 3.53) . Dado que el proceso de la fotoisomerización responde a una cinética de primer orden, la derivada de la concentración del isómero *cis* vs. tiempo $[d[\text{cis}]/dt]$ puede ser fácilmente obtenida de la pendiente de la recta.

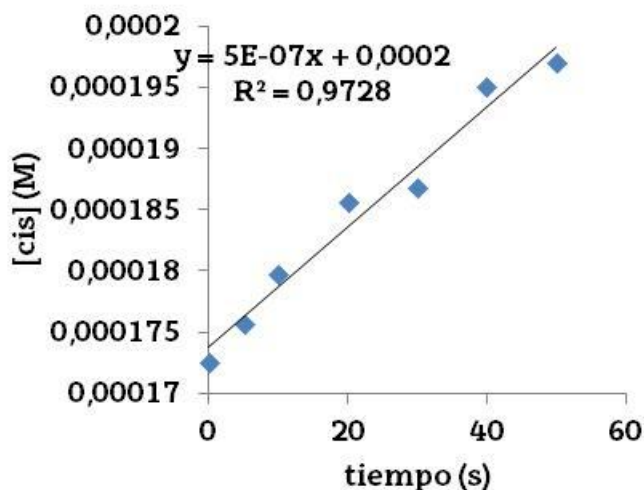


Figura 3.53. Gráfica de primer orden ($\lambda_{\text{irrad}} = 365 \text{ nm}$) del proceso de isomerización fotoinducido $E \rightarrow Z$ para una disolución $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ en metanol del azobenceno libre.

A partir de la fórmula descrita anteriormente (7), y sustituyendo los datos pertinentes, se calculó que el flujo de fotones incidentes (I_0) es $8.45 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$

Una vez calculada la intensidad incidente se procedió al cálculo de los rendimientos cuánticos de isomerización $E \rightarrow Z$ de los complejos que incorporan grupos azobenceno. Para ello, se despejó el rendimiento cuántico de la fórmula (7)

$$\phi = - \frac{d[Act]}{dt} \cdot \left(\frac{1}{I_0} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}} \right) \quad (8)$$

Para una mejor comprensión, y a modo de ejemplo, se desarrollará la metodología utilizada para el cálculo del rendimiento cuántico para el complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$. La disolución del complejo en CH_3CN ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) se irradió a 365 nm a diferentes intervalos de tiempo. Los espectros de absorción del proceso de isomerización $E \rightarrow Z$ a diferentes tiempos de irradiación, se registraron en un espectrofotómetro UV-vis (ver Figura 3.53).

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso de isomerización $E \rightarrow Z$ se estudiará la absorción a 344 nm , ya que es la longitud de onda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, y es donde mayores cambios se observan en los espectros UV-vis durante el proceso. Los datos de absorbancia a dicha longitud de onda del azobenceno libre frente a diferentes tiempos de irradiación se representaron en la Figura 3.54.

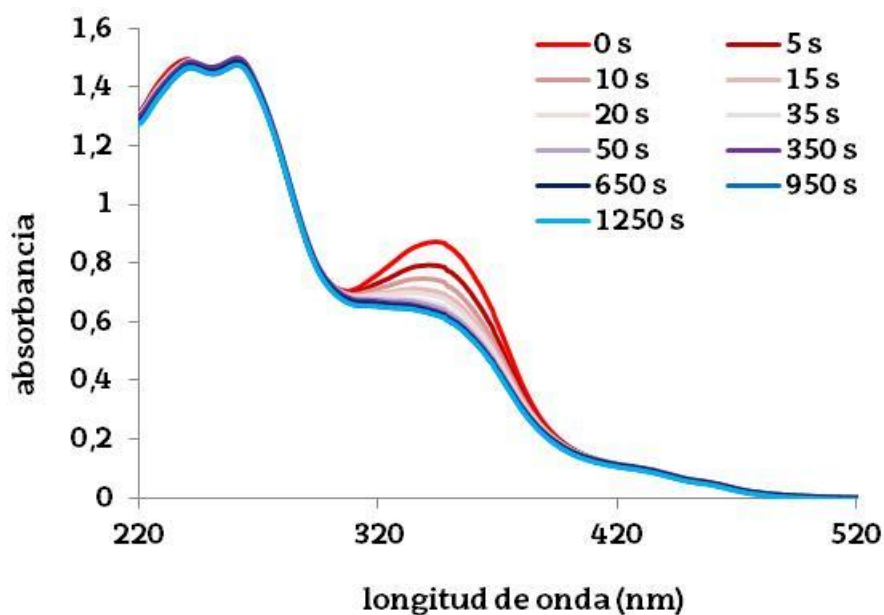


Figura 3.53. Cambios espectroscópicos UV-vis del proceso de fotoisomerización $E \rightarrow Z$ del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$ con irradiación a 365 nm, $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_3CN .

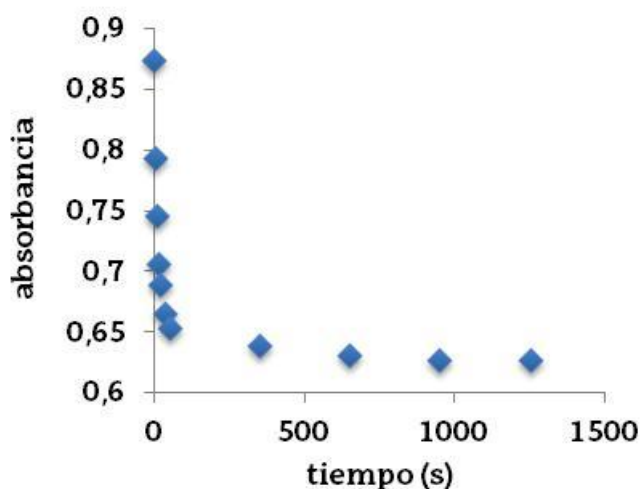


Figura 3.54. Gráfica absorbancia (344 nm) vs tiempo ($\lambda_{\text{irrad.}} = 365$ nm) del proceso de isomerización fotoinducido $E \rightarrow Z$ una disolución 2.5×10^{-5} M en CH_3CN del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$.

Mediante la ley empírica de Lambert-Beer (4), y conocido el coeficiente de extinción molar del isómero *trans* del complejo ($\epsilon_{\text{trans}(344 \text{ nm})} = 3.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), se pudo calcular la concentración de isómero *trans* a los diferentes tiempos de irradiación. $[d[\text{trans}]/dt]$ fue calculada mediante la representación grafica Figura 3.55.

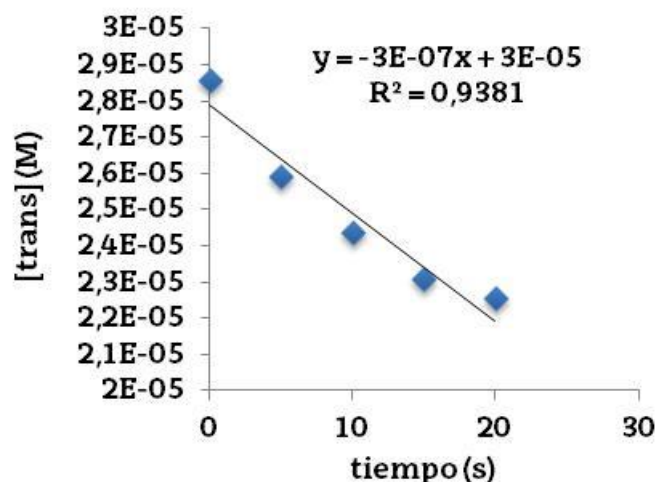


Figura 3.55. Gráfica de primer orden ($\lambda_{\text{irrad.}} = 365 \text{ nm}$) del proceso de isomerización fotoinducido $E \rightarrow Z$ para una disolución $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en CH_3CN del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$.

Dado que el proceso de la fotoisomerización responde a una cinética de primer orden, mediante la pendiente de la recta se puede calcular la derivada de la concentración del isómero *trans* vs. tiempo ($d[\text{trans}]/dt$). Se sustituyen los datos conocidos en la fórmula (8), y se calcula el rendimiento cuántico del complejo $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$, que es 0.036.

A continuación se detallan en la Tabla 3.7 los rendimientos cuánticos de isomerización obtenidos para todos los complejos estudiados. Los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2})$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{2})$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3})]^+$ no han podido ser estudiados debido a su bajo grado de isomerización.

Complejo	$\Phi_{E \rightarrow Z}$
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1})$	0.039
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{1})$	0.037
$\text{Ir}(\mathbf{4})_3$	0.034
$\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{acac})$	0.01
$\text{Ir}(\mathbf{5})_2(\text{acac})$	0.006
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{7})$	0.016
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{6})$	0.067
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{6})$	0.036
$\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\mathbf{6})$	0.078
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{8})$	0.012
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{4})$	0.004
$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mathbf{4})$	0.014

Tabla 3.7. Rendimiento cuántico de la fotoisomerización de los complejos de Ir(III) que contienen los ligandos 1–8. En CH_3CN , $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, longitud de onda de excitación 365 nm, usando azobenceno ($\Phi = 0.15$) en etanol como actinómetro químico. Los complejos $\text{Ir}(\mathbf{4})_2(\text{ppy})$,

Ir(4)₂(Fppy) y **Ir(4)₂(6)** no han podido ser analizados debido a su baja solubilidad en el disolvente ensayado.

Los valores de los rendimientos cuánticos absolutos de los complejos de Ir(III) se encontraron en un rango de 0.004-0.08. La diferencia de estos valores en comparación con el del azobenceno libre, se atribuye a la presencia del centro metálico adyacente, como se ha observado anteriormente en otros trabajos de investigación de Nishihara.^{44,46,47,106} Entre la familia de cromóforos sintetizados los más eficientes respecto a la fotoisomerización son aquellos que poseen una unidad espaciadora -OCH₂-.

3.2.7. PROPIEDADES LUMINISCENTES

Uno de los objetivos de este capítulo era estudiar si las propiedades luminiscentes de los complejos ciclometalados de Ir(III) que incorporaban grupos azobenceno, se veían modificadas mediante la irradiación de la luz. Para ello se decidió estudiar en primer lugar, mediante experimentos cualitativos, la fosforescencia de los complejos de Ir(III) meridionales y faciales que no incorporan grupos azobenceno. Para ello se inspeccionaron visualmente las disoluciones ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH₃CN) de dichos complejos bajo irradiación a 365 nm (ver Imagen 3.1).

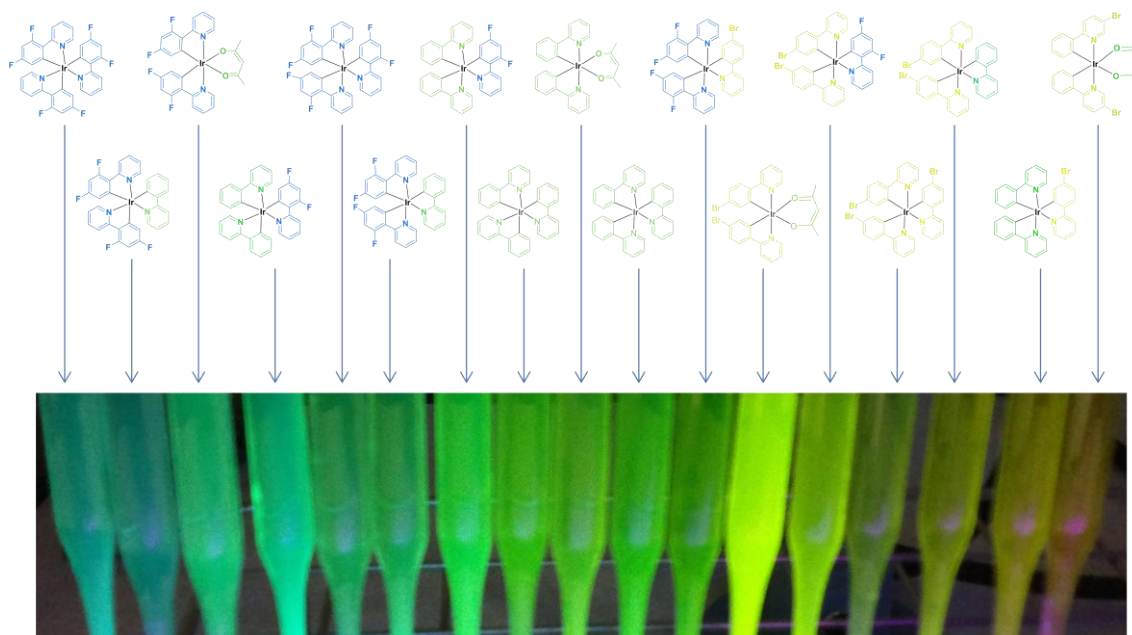


Imagen 3.1. Ejemplos de fosforescencia de los complejos meridionales de Ir(III) sin grupos azobenceno disueltos en CH₃CN.

Como era de esperar, todos de los complejos Ir(III) que no incorporaban grupos azobenceno mostraban una clara emisión bajo irradiación a 365 nm. Los colores de emisión observados de cada complejo son coherentes con los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

Desafortunadamente, en experimentos cualitativos análogos llevados a cabo con complejos que incorporan grupos azobenceno, se observó que la fosforescencia en dichos complejos, en todos los casos, estaba inhibida. Experimentos anteriores llevados a cabo en nuestro grupo de investigación con complejos catiónicos de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}-\text{N})(\text{bipy})]\text{X}$ (C-N = fenilpiridinas, bipy = 4,4'-bipiridina, X = anión no coordinante) que incorporan grupos azobenceno también mostraron una inhibición de la emisión de luz. Tentativamente se propuso que una posible explicación para esta inhibición de la fosforescencia en los complejos de Ir(III) que incorporan grupos azobenceno podría ser debida a un proceso de relajación no emisivo del estado triplete excitado a través del estado triplete excitado del azobenceno, de baja energía tal y como se puede observar en el diagrama de OM cualitativo propuesto (ver Figura 3.56).

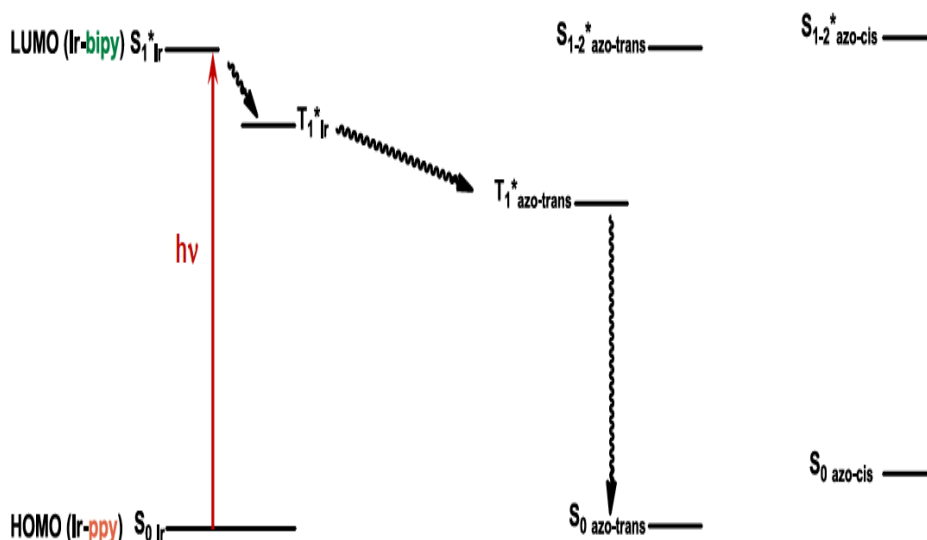
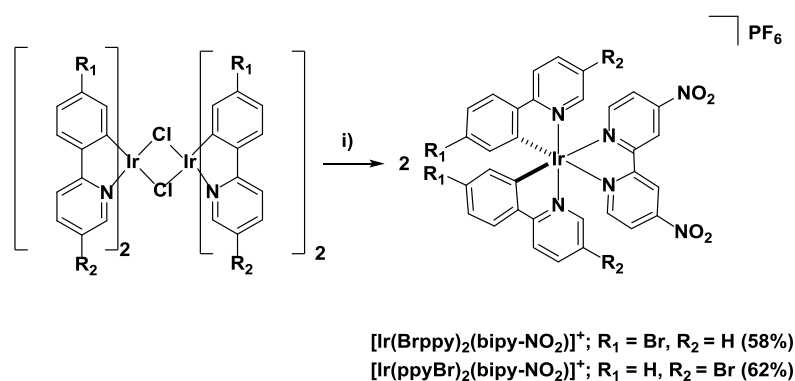


Figura 3.56. Propuesta de relajación a través del estado excitado triplete del azobenceno de los complejos de Ir(III) que contienen estas unidades fotocromáticas.

Para intentar confirmar dicha propuesta se decidió sintetizar un nuevo complejo que además de incluir grupos azobenceno, incorporará ligandos con sustituyentes fuertemente electrón-aceptores en el ligando bipyridina. Previsiblemente esto produciría una estabilización del HOMO (centrado en la

bipiridina en este tipo de compuestos), idealmente hasta situar tanto el triplete como el triplete excitado por debajo del primer triplete accesible del azobenceno, evitando la relajación no emisiva vía azobenceno.

En nuestro grupo de investigación, la Dra. Telleria sintetizó el compuesto 4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina, que será la especie utilizada como ligando, con sustituyentes electrón-aceptores ($-\text{NO}_2$), en la síntesis de complejos bis-ciclometalados de Ir(III). Tal y como se recoge en la bibliografía, el grupo nitro presenta un elevado carácter electrón-aceptor.¹¹⁷ Para la síntesis de los complejos bis-ciclometalados de Ir(III) con los ligandos de tipo bipiridina, se utilizó el procedimiento sintético descrito por la Dr. Telleria (ver Esquema 3.19).¹⁰⁰ Los dímeros utilizados para la síntesis de dichos complejos serán los dímeros con ligandos de tipo fenilpiridina bromados, ya que tal y como se ha desarrollado anteriormente, se pueden incorporar unidades azobenceno de forma eficiente en ellos a posteriori con una reacción de Suzuki sobre el complejo preformado. El procedimiento se basa en la escisión del puente de cloruro del correspondiente dímero bis-ciclometalado de Ir(III) en acetona utilizando un abstractor de cloruros (AgOTf) en presencia de dos equivalentes del ligando 4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina en una mezcla CH_2Cl_2 (1/1, v/v) a 56 °C. Los complejos catiónicos de Ir(III) se obtuvieron con buenos rendimientos tras ser purificados por columna cromatográfica en CH_2Cl_2 . Durante la purificación por columna cromatográfica se adicionó al eluyente KPF_6 , cambiando el contraión del complejo para disminuir su polaridad.

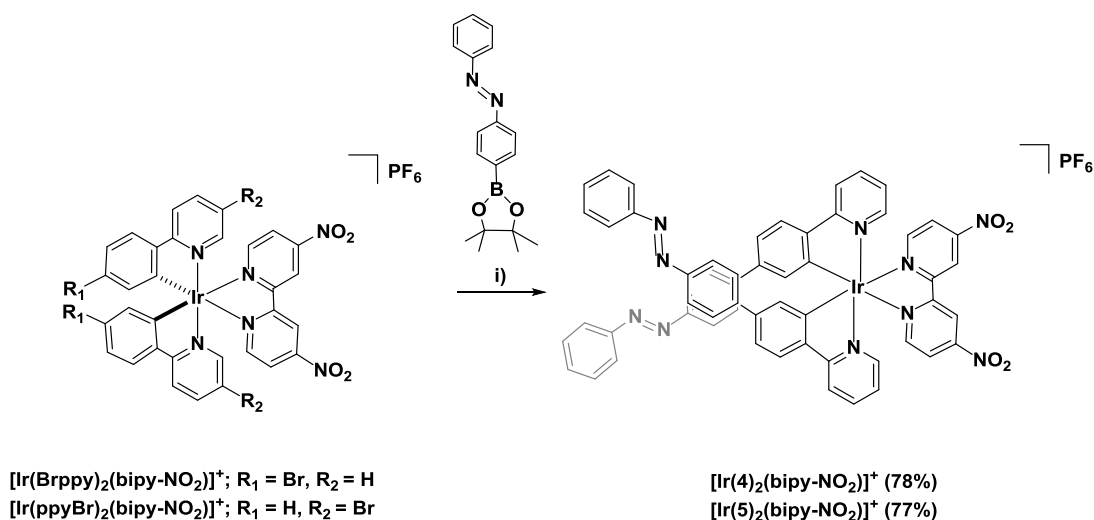


Esquema 3.19. Ruta sintética para complejos bis-ciclometalados de Ir(III) con ligandos de tipo bipiridina. i) 2 equiv. 4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina, AgCF_3SO_3 (3 equiv.), CH_2Cl_2 /metanol (2/1, v/v), 56 °C, 24 h. Rendimientos indicados entre paréntesis.

Se sintetizaron dos nuevos complejos de Ir(III) catiónicos $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ que fueron caracterizados

por espectroscopía de RMN. Los espectros y el procedimiento sintético detallado han sido recogidos en el *material complementario*.

A continuación, se introdujeron dos unidades azobenceno en los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ y $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ mediante la ruta sintética basada en un acoplamiento cruzado de Suzuki del (E)-4-azofenilborónico con los complejos ciclometalados de Ir(III) que contienen bromo en los ligandos fenilpiridina (ver Esquema 3.20). Los complejos catiónicos de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ y $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ se sometieron a reflujo con 2.1 equiv. del éster de pinacol del ácido 4-azofenilborónico en una mezcla de 2/1 THF/H₂O, usando un 2% en moles del catalizador Pd(PPh₃)₄ y Na₂CO₃ como base.



Esquema 3.20. Ruta sintética para los complejos $[\text{Ir}(4)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(5)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$. i) Éster de pinacol del ácido (E)-4-azofenilborónico (2.1 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), THF, Na₂CO₃ (1M aq., 1.6 equiv.), 80 °C, 15 h. Rendimientos indicados en paréntesis.

Siguiendo este procedimiento experimental se obtuvieron los complejos catiónicos $[\text{Ir}(4)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(5)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ con rendimientos del 78% y 77% respectivamente. Debido a la baja solubilidad de los $[\text{Ir}(4)_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ y $[\text{Ir}(5)_2(\text{bipy-NO}_2)]\text{PF}_6$ en todos los disolventes ensayados, sólo una pequeña cantidad de la muestra pudo ser purificada mediante cromatografía en columna. Su baja solubilidad dificultó su caracterización completa mediante resonancia magnética nuclear. Su estructura fue confirmada por análisis elemental.

Al igual que en la ocasión anterior, se decidió estudiar mediante experimentos cualitativos la fosforescencia de dichos complejos de Ir(III) que

incorporan grupos azobenceno. Para ello se inspeccionaron visualmente disoluciones ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_3CN) de dichos complejos bajo irradiación a 365 nm (ver Imagen 3.2).

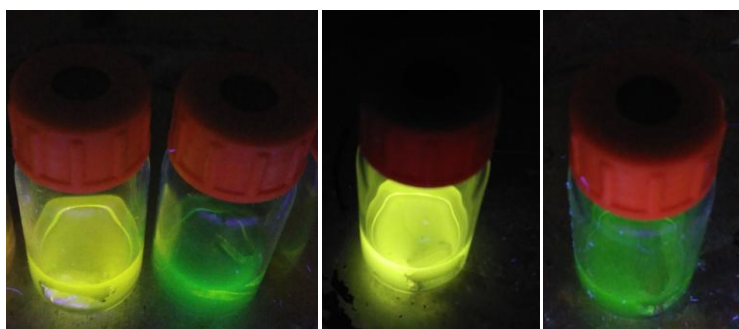


Imagen 3.2. Visualización de la respuesta fosforescente con una lámpara UV-vis a 365 nm ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, metanol) de los complejos de izquierda a derecha $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$, $[\text{Ir}(5)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$, $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(4)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$.

Como era de esperar los complejos que no poseen grupos azobenceno $[\text{Ir}(\text{ppyBr})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Brppy})_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$, mostraron una clara emisión bajo irradiación a 365 nm. Sin embargo, en los nuevos complejos con ligandos electrón-aceptores $[\text{Ir}(5)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ y $[\text{Ir}(4)_2(\text{bipy-NO}_2)]^+$ se observa que la luminiscencia se mantiene tras la inserción de grupos azobenceno. En un principio, estos prometedores resultados parecen confirmar la teoría propuesta anteriormente. Desafortunadamente, este descubrimiento se ha realizado al final de esta investigación, por lo que no se han podido desarrollar dichos resultados.

3.3. ANEXO. SENSORES LUMINISCENTES

Como se ha comentado en la introducción de este Capítulo, los complejos de Ir(III) no sólo pueden ser utilizados como OLEDs, sino también como sensores ópticos. En la actualidad, el interés científico que despierta la utilización de este tipo de dispositivos radica en la importancia de su utilización en diversos campos como puede ser en la medicina, medioambiente, biología, etc.

La IUPAC define a un sensor óptico como un dispositivo capaz de registrar de forma directa la presencia de una especie química (analito) mediante cambios en las propiedades ópticas del receptor, debido a su

interacción selectiva con el analito. Por ejemplo, mediante activación o desactivación de emisión luminiscente del receptor.

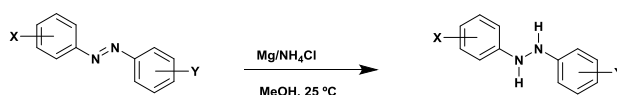
Muchos de los sensores ópticos contienen compuestos organometálicos como receptores. La interacción entre el analito y el compuesto organometálico proporciona un cambio en las propiedades ópticas del complejo, que puede ser transformada y relacionada, por ejemplo, con la concentración del analito en la muestra.¹¹⁸

En publicaciones aparecidas en la literatura durante la elaboración de este trabajo de investigación, se han presentado un grupo de complejos metálicos, que incorporan unidades de azobenceno en sus moléculas, que se han utilizado como sensores ópticos.^{119,120,121,122} Estos compuestos han sido utilizados como sensores luminiscentes sensibles a la detección *in vivo* de agentes reductores.

En dichos estudios, y tal y como se ha observado en este trabajo de investigación, al incorporar un grupo azobenceno en los complejos metálicos, éste actúa inhibe la luminiscencia de los complejos metálicos. Puesto que los derivados de azobenceno pueden reducirse mediante la utilización de agentes reductores, en principio, es posible restablecer la fosforescencia de los complejos mediante la reducción *in situ* del grupo azobenceno en presencia de un agente reductor. Por lo tanto, este tipo de compuestos, pueden *a priori* utilizarse como detectores de la presencia de agentes reductores, como por ejemplo, sulfito o bisulfito.

De este modo, se decidió realizar un estudio preliminar para evaluar la posibilidad de utilizar, en dichas aplicaciones, los complejos obtenidos en este trabajo de investigación. Para ello, se redujeron los grupos azobenceno de dichos complejos con el fin de observar su influencia en las propiedades luminiscentes. Existen varios métodos descritos en la literatura para la reducción de compuestos azo a compuestos hidrazo.^{123,124,125,126,127} Uno de los más efectivos, económico y rápido es el descrito por Sridhara¹²⁸ En él, se describe como la reducción del grupo azobenceno en compuestos hidrazo se da con muy buenos rendimientos (90–95%) en presencia de cloruro de amonio y magnesio como reductor a temperatura ambiente en tiempos de reacción de 3–10 minutos (Esquema 3.21). Basándonos en este método, los complejos que incorporaban grupos azobenceno se disolvieron en 10 ml de metanol

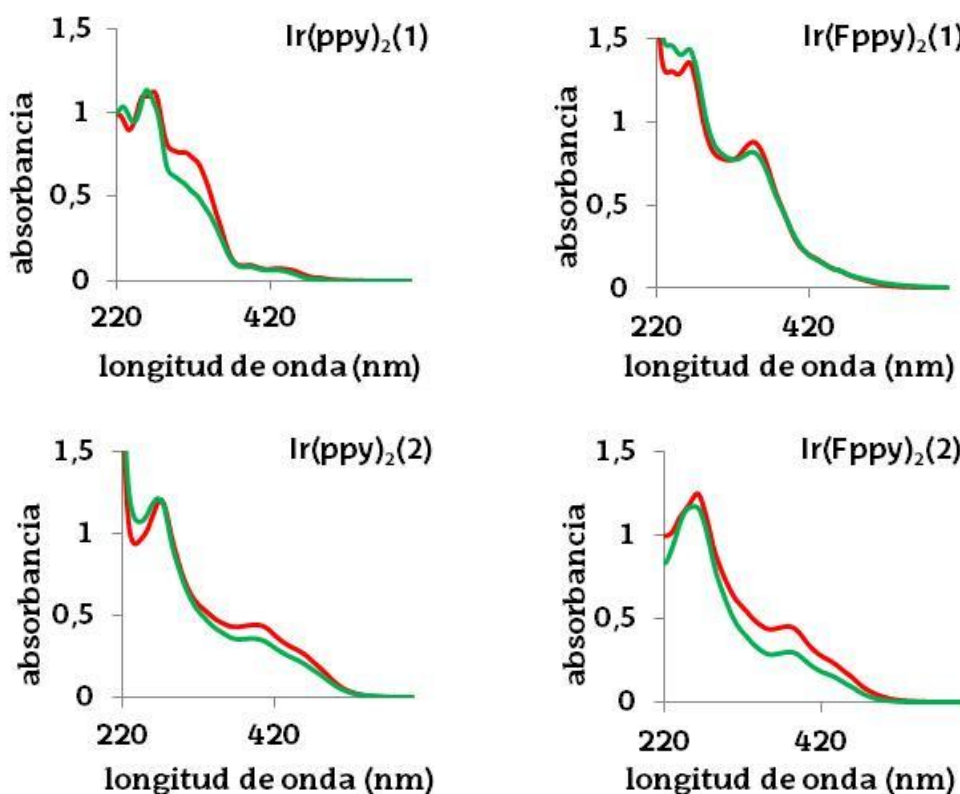
desgasado ($0.9\text{--}2.5 \cdot 10^{-5}$ M) y se les añadió magnesio en polvo como agente reductor (4 equiv. por grupo azobenceno) y cloruro de amonio (4 equiv. por grupo azobenceno) bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. En el caso de los complejos $\text{Ir}(\text{ppy})_2(2)$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(2)$, $\text{Ir}(4)_2(\text{ppy})$, $\text{Ir}(4)_2(\text{Fppy})$, $\text{Ir}(4)_3$ e $\text{Ir}(4)_2(6)$ en los que la solubilidad en metanol era demasiado baja, se utilizaron mezclas de disolventes (1/9 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$). Tras el período de reacción de 30 min, se filtraron con cánula todas las disoluciones para eliminar los restos insolubles.

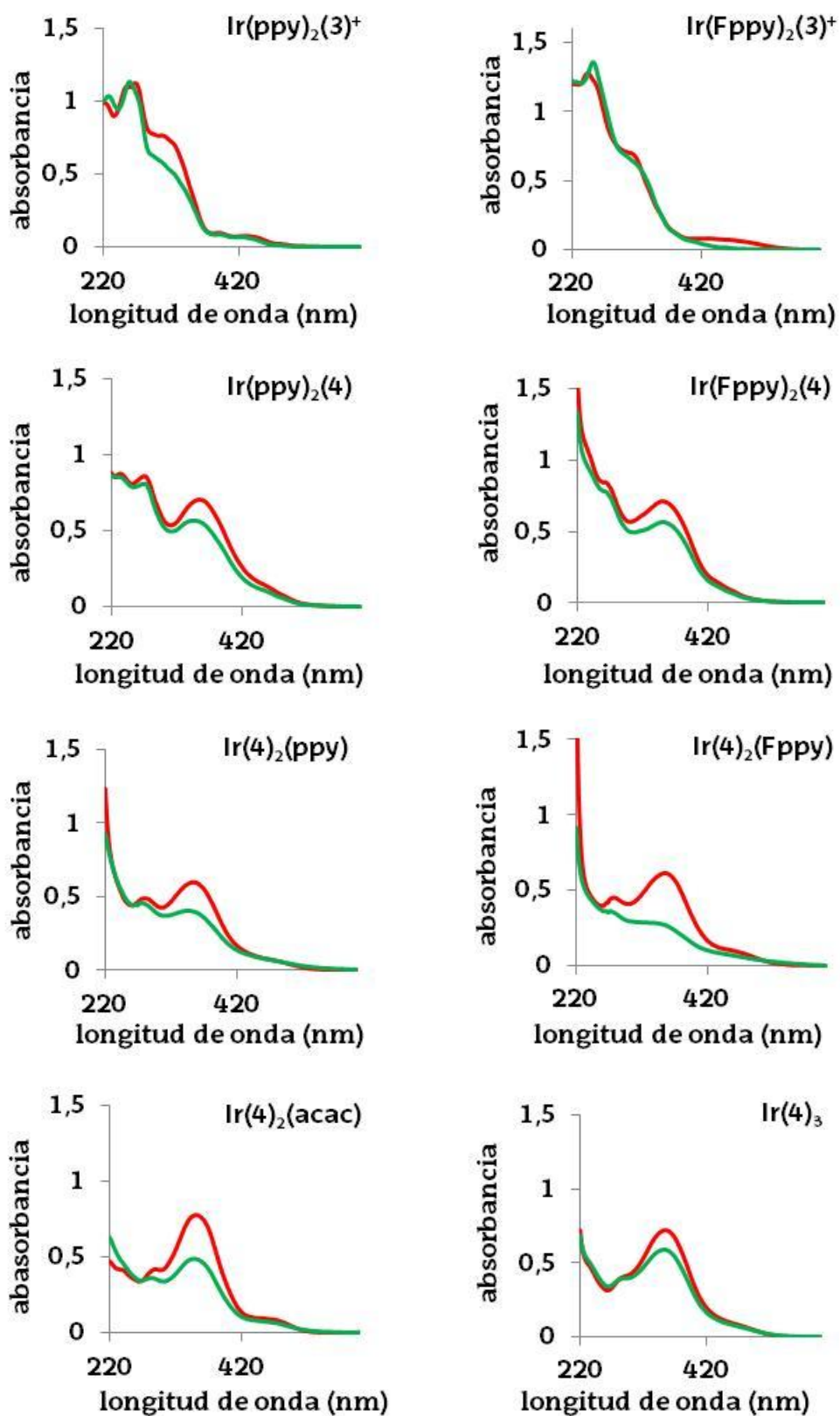


X ó Y: -H, halogeno, -OH, -OCH₃, -COOH, -CH₃

Esquema 3.21. Reducción de azoderivados descrita por Sridhara en la referencia 128.

Los productos fueron caracterizados por UV-vis (ver Figura 3.57). Todos los espectros UV-vis han sido recogidos en el *material complementario*.





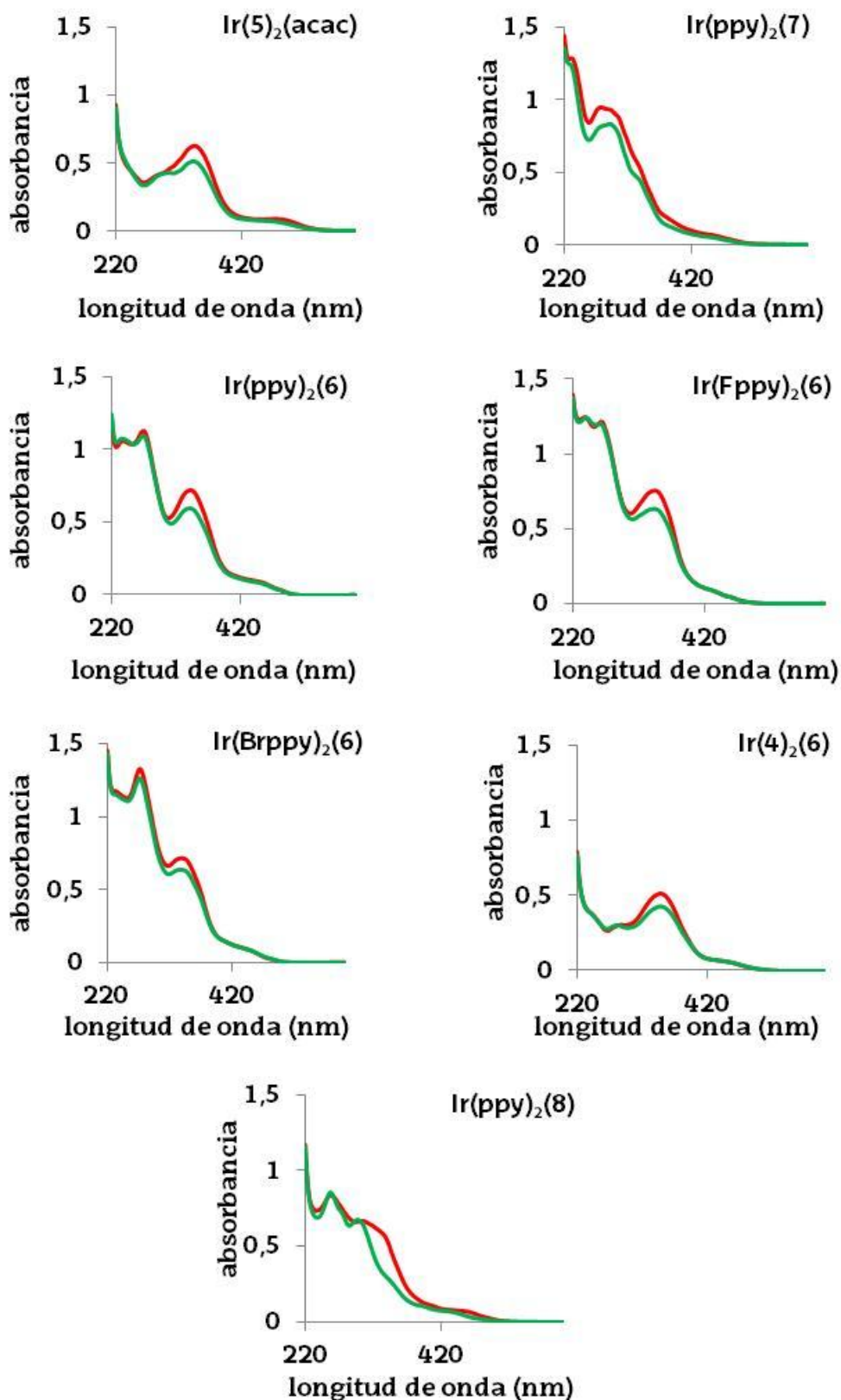
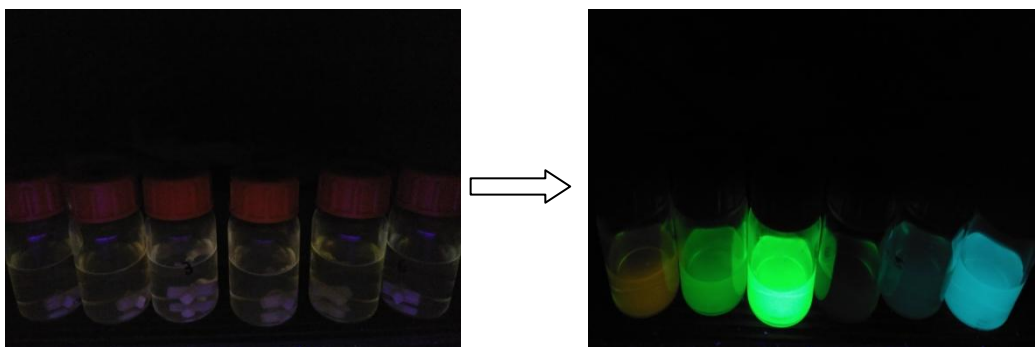


Figura. 3.57. Espectros UV-vis de los complejos en metanol o mezcla CH₂Cl₂:MeOH (1/9) antes (rojo) y después (verde) de la reducción del grupo azobenceno, (0.9 - 2.5 · 10⁻⁵ M).

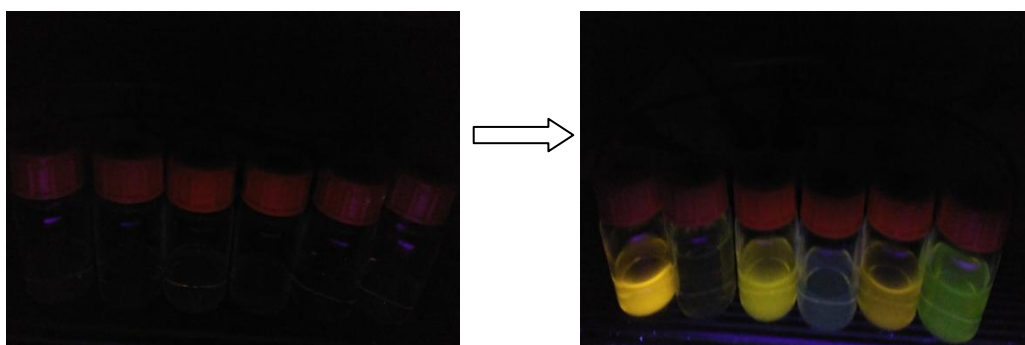
Tal y como se observa en todos los espectros UV-vis de los complejos fotocromicos, tras la reducción de dicho grupo no parece que la reducción del

grupo azobenceno haya sido muy efectiva; la banda intensa asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en la mayoría de los casos, se sigue viendo bastante intensa.

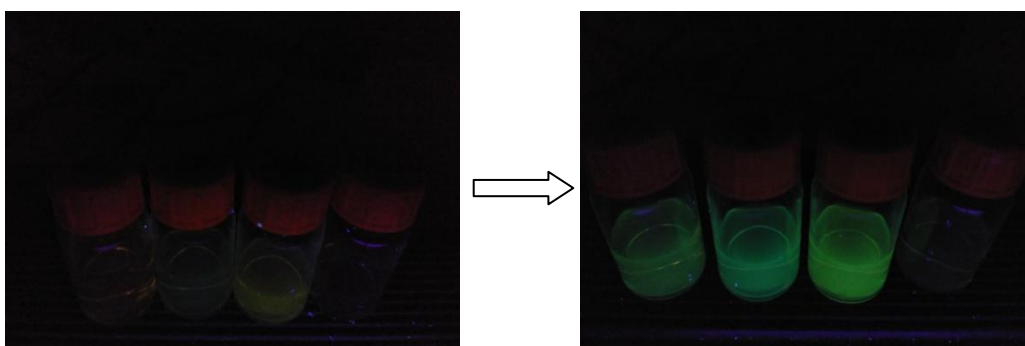
Sin embargo, mediante experimentos cualitativos, se observó la recuperación de la fosforescencia de los complejos fotocromicos tras la reducción del grupo azobenceno por irradiación con una lámpara UV-vis a 365 nm de las disoluciones preparadas anteriormente (ver Imagen 3.3).



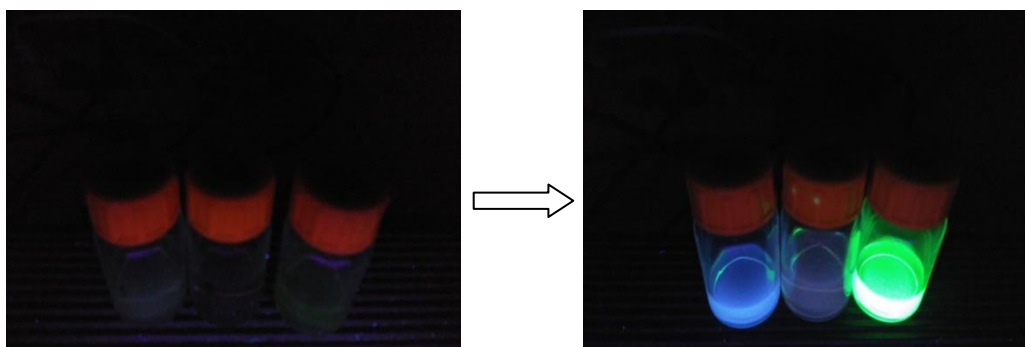
A) $\text{Ir}(\text{ppy})_2(1)$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(2)$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(3)]^+$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(1)$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(2)$ y $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(3)]^+$



B) $\text{Ir}(\text{ppy})_2(4)$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(4)$, $\text{Ir}(4)_2(\text{ppy})$, $\text{Ir}(4)_2(\text{Fppy})$, $\text{Ir}(4)_3$ y $\text{Ir}(4)_2(\text{acac})$



C) $\text{Ir}(\text{ppy})_2(6)$, $\text{Ir}(\text{Fppy})_2(6)$, $\text{Ir}(\text{Brppy})_3(1)$ y $\text{Ir}(4)_2(1)$



D) Ir(ppy)₂(7), Ir(5)₂(acac) y Ir(ppy)₂(8)

Imagen 3.3. Visualización de la respuesta fosforescente con una lámpara UV-vis a 365 nm ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH o CH₂Cl₂) de los complejos fotocromáticos antes (izquierda) y después (derecha) de ser reducido el grupo azobenceno.

Estos resultados fueron muy prometedores, y nos mostraron el posible potencial que pueden tener nuestros complejos como sensores luminiscentes en la detección *in vivo* de agentes reductores. Visualmente, de todos los complejos reducidos, los complejos **[Ir(ppy)₂(3)]⁺**, **[Ir(Fppy)₂(3)]⁺** y **Ir(ppy)₂(8)** fueron los que mostraron mayor luminiscencia, y serán los que utilizaremos como sensores luminiscentes en la detección de sulfito/bisulfito.

3.4. REFERENCIAS

- ¹ J. C. Deaton and F. N. Castellano, *Archetypal iridium(III) compounds for optoelectronic and photonic applications: photophysical properties and synthetic methods*, 2017, 1–50. E. Zysman-Colman (ed.), *Iridium(III) in optoelectronic and photonics applications*, Wiley.
- ² Y. Chi and P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 638–655.
- ³ L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.*, 2007, 281, 143–203. V. Balzami and S. Campagna (ed.), *Photochemistry and photophysics of coordination compounds II*, Springer.
- ⁴ S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi and K. Ueno, *Dalton Trans.*, 2005, 1583–1590.
- ⁵ F.-M. Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S., Liu, Y. Chi, C.-F. Shu, F.-I. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1344–1353.
- ⁶ A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7377–7387.
- ⁷ Y.-H. Song; Y.-C. Chiu; Y. Chi; Y.-M. Cheng; C.-H. Lai; P.-T. Chou; K.-T. Wong; M.-H. Tsai and C.-C. Wu, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 5423–5434.
- ⁸ S. Lamansky, P. I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D. L. Murphy and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92, 1570–1575.
- ⁹ P.-C. Wu, J.-K. Yu, Y.-H. Song, Y. Chi, P.-T. Chou, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Organometallics*, 2003, 22, 4938–4946.
- ¹⁰ K. Tsuchiya, S. Yagai, A. Kitamura, T. Karatsu, K. Endo, J. Mizukami, S. Akiyama and M. Yabe, *Eur. K. Inor. Chem.*, 2010, 926–933.
- ¹¹ C.-H. Chien, S. Fujita, S. Yamoto, T. Hara, T. Yamagata, M. Watanabe and K. Mashima, *Dalton Trans.*, 2008, 916–923.
- ¹² R. J. Holmes, S. R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, J. Brooks, Y.-J. Tung, B.W. D'Andrade, M. S. Weaver, R. C. Kwong, and J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 243507.
- ¹³ S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, J. M. Lupton, C. Lennartz, P. Erk, E. Fuchs, O. Molt, I. Munster, C. Schildknecht and G. Wagenblast, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 3325–3330.
- ¹⁴ C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-Ch. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang, and C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4542–4545.

-
- ¹⁵ Y. -C. Chiu, C. -H., Lin, J. -Y. Hung, Y. Chi, Y. -M Cheng, K. -W. Wang, M. -W. Chung, G. -H. Lee and P. -T. Chou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8164–8172.
- ¹⁶ M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 4–6.
- ¹⁷ C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, L. M. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 904–906.
- ¹⁸ S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6647.
- ¹⁹ S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1704–1711.
- ²⁰ S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. L. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4304–4312.
- ²¹ I. González, P. Dreyse, D. Cortés-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 14771–14781.
- ²² M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, Jr., and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14129–14135.
- ²³ V. Aubert, L. Ordroneau, M. Escadeillas, J. A. G. Williams, A. Boucekkine, E. Coulaud, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, A. Singh, J. Zyss, I. Ledoux-Rak, H. Le Bozec and V. Guerschais, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5027–5038.
- ²⁴ S. Ladouceur and E. Zysman-Colman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2985–3007.
- ²⁵ A. R. MacDonald, M. Lutz, L. S. Von Chrzanowski, G. P. M. Van Klink, A. L. Spek and G. Van Koten, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6681–6691.
- ²⁶ E. Holder, B. M. W. Langeveld and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1109–1121.
- ²⁷ H. J. Round, *Elect. World*, **1907**, 19, 309.
- ²⁸ M. Pope; P. Magnant and H. Kallmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042–2043.
- ²⁹ C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913–915.
- ³⁰ C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3610–3616.
- ³¹ M. A. Baldo, Y. O'Brian, A. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, 395, 151–154.

- ³² V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D. Andrade, S. R. Forrest, *Organic Electronics*, **2003**, *4*, 77–87.
- ³³ M. Thompson, *MRS Bulletin*, **2007**, *32*, 694–701.
- ³⁴ D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse and T. Baumann, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 1988–2011.
- ³⁵ A. R. B. M. Yusoff, A. J. Huckaba, M. K. Nazeeruddin, *Top Curr. Chem. (Z)*, **2017**, *375*, 39, 1–30.
- ³⁶ H. Yersin and W. J. Finkenzeller, **2008**, *Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes: Basic Properties*, 1–97. H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH.
- ³⁷ Y. You and W. Nam, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7061–7084
- ³⁸ C.-H. Yang, S.-W. Li, and Y. Chi, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7770–7780.
- ³⁹ M. S. Lowry and S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7970–7977.
- ⁴⁰ V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang, *Chem. Commun.*, **2001**, 1494–1945.
- ⁴¹ M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, and S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712–5719.
- ⁴² J. Zmija and M. J. Malachowski, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **2010**, *41*, 48–56.
- ⁴³ H. Bouas-Laurent and H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 639–665.
- ⁴⁴ S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Trans.*, **2008**, 3260–3364.
- ⁴⁵ O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3772–3779.
- ⁴⁶ H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1468–1475.
- ⁴⁷ M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *226*, 125–135.
- ⁴⁸ A. Bianchia, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgia and F. Pina, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *260*, 156–215.
- ⁴⁹ Y. Hasegawa, T. Nakagawa and T. Kawai, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 2643–2651.
- ⁵⁰ R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 18–23.
- ⁵¹ H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1809–1825.
- ⁵² M. J. Cho, J. L. Jin, D. H. Choi, J. H. Yoon, C. S. Hong, Y. M. Kim, Y. W. Park and B.-K. Ju, *Dyes Pigm.*, **2010**, *85*, 143–151.
- ⁵³ L. Li, S. Zhang, L. Xu, L. Han, Z.-M. Chen and J. Luo, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 12323–123525.
- ⁵⁴ X. Yuan, S. Zhang and Y. Ding, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *17*, 26–29.

- ⁵⁵ A. J. Sandee, C. K. Williams, N. R. Evans, J. E. Davies, C. E. Boothby, A. Köhler, R. H. Friend and A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7041–7048.
- ⁵⁶ C. Xu, H.-M. Li, Z.-Q. Xiao, Z.-Q. Wang, S.-F. Tang, B.-M. Ji, X.-Q. Hao and M.-P. Song, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 10235–10247.
- ⁵⁷ M. C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans, and R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7619–7626.
- ⁵⁸ A. Maity, B. L. Anderson, N. Deligonul and T. G. Gray, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1175–1181.
- ⁵⁹ C. Xia, B. Alleyne, R. C. Kwong, J. Fiordeliso, J. Brooks, V. Adamovich and M. S. Weaver, *US Patent*, **2011/0227049**.
- ⁶⁰ K. Dedeian, J. Shi, N. Shepherd, E. Forsythe, and D. C. Morton, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 13, 4445–4447.
- ⁶¹ G. Y. Park, J.-H. Seo, Y. K. Kim, Y. S. Kim, Y. Ha, *Journal of the Korean Physical Society*, **2007**, 50, 1729–1734.
- ⁶² H. J. Bolink, S. Garcia Santamaria, S. Sudhakar, C. Zhen and A. Sellinger, *Chem. Commun.*, **2008**, 618–620.
- ⁶³ G. Liaptsis, D. Hertel, and K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 9563–9567.
- ⁶⁴ E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Gratzel and Md. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215–224.
- ⁶⁵ A. C. Cope and R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272–3273.
- ⁶⁶ J. P. Kleiman and M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544–1545.
- ⁶⁷ R. Y. C. Shin, C. L. Goh, L. Y. Goh, R. D. Webster and Y. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2282–2293.
- ⁶⁸ L.-Y. Huang, U.-R. Aulwurm, F. W. Heinemann, F. Knoch and H. Kisch, *Chem. – Eur. J.*, **1998**, 4, 1641–1646.
- ⁶⁹ M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda and D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1373–1390.
- ⁷⁰ M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini and G. Barberio, *Organometallics*, **1999**, 18, 2116–2124.
- ⁷¹ N. Godbert, D. Dattilo, R. Termine, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, A. Golemme and M. Ghedini, *Chem. – Asian J.*, **2009**, 4, 1141–1146.

- ⁷² J. J. Schneider, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, P. Rademacher, T. Labahn, J. Magull, C. Janiak, N. Seidel and K. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1371–1382.
- ⁷³ F. Barigelletti, M. Ghedini, D. Pucci and M. La Deda, *Chem. Lett.*, **1999**, 297–298.
- ⁷⁴ S. Samanta, P. Ghosh and S. Goswami, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 2213–2226.
- ⁷⁵ N. Paul, S. Samanta and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2649–2655.
- ⁷⁶ A. Sanyal, S. Chatterjee, A. Castiñeiras, B. Sarkar, P. Singh, J. Fiedler, S. Zális, W. Kaim and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8584–8593.
- ⁷⁷ A. H. Velders, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, D. de Vos and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2966–2967.
- ⁷⁸ A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zális, V. K. Jain and W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5973–5980.
- ⁷⁹ S. Roy, I. Hartenbach and B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2553–2558.
- ⁸⁰ W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 463–488.
- ⁸¹ A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim and G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1675–1684.
- ⁸² M. Bardaji, M. Barrio and P. Espinet, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2570–2577.
- ⁸³ R. Acharyya, F. Basuli, R.-Z. Wang, T. C. W. Mak and T. Bhattacharya, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 704–711.
- ⁸⁴ S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5625–5641.
- ⁸⁵ Q. Zhao, C.-Y. Jiang, M. Shi, F.-Y. Li, T. Yi, Y. Cao and C.-H. Huang, *Organometallics*, **2006**, 25, 3631–3638.
- ⁸⁶ J. L. Kahl, K. W. Hanck and K. DeArmond, *J. Phys. Chem.*, **1978**, 540–545.
- ⁸⁷ X.-J. Yang, C. Janiak, J. Heinze, F. Drepper, P. Mayer, H. Piotrowski and P. Klüfers, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 103–116.
- ⁸⁸ J. Frey, B. F. E. Curchod, R. Scopelliti, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and E. Baranoff, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5667–5679.
- ⁸⁹ G. Li, Y. Chen, J. Wang, Q. Lin, J. Zhao, L. Ji and H. Chao, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 4426–4433.
- ⁹⁰ A. K. Sharma, S. Biswas, S. K. Barman, R. Mukherjee, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 363, 2720–2727.
- ⁹¹ J. Otsuki, N. Omokawa, K. Yoshiba, I. Yoshikawa, T. Akasaka, T. Suenobu, T. Takido, K. Araki and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3057–3066.

- ⁹² J. Park, Y. H. Lee, J. Y. Ryu, J. Lee and M. H. Lee, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5667–5675.
- ⁹³ H.-S. Lee and Y. Ha, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, 32, 1007–1010.
- ⁹⁴ S. Ladouceur and E. Zysman-Colman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2985–3007.
- ⁹⁵ R. D. Costa, F. Monti, G. Accorsi, A. Barbieri, H. J. Bolink, E. Ortí and N. Armaroli, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7229–7238.
- ⁹⁶ C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5884–5890.
- ⁹⁷ M. Dubecký, R. Derian, L. Mitas and I. Štich, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 133, 244301–244305.
- ⁹⁸ M. Akita, *Organometallics*, **2011**, 30, 43–51.
- ⁹⁹ K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9056–9067.
- ¹⁰⁰ A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar and Z. Freixa, *Organometallics*, **2015**, 34, 5513–5529.
- ¹⁰¹ M. Kaiser, S. P. Leitner, C. Hirtenlehner, M. List, A. Gerisch and U. Monkowius, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14749–14756.
- ¹⁰² Y. Miyaki, T. Onishi and H. Kurosawa, *Chem. Lett.*, **2000**, 3438–3439.
- ¹⁰³ M. E. Moustafa, M. S. McCready and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2012**, 31, 6262–6269.
- ¹⁰⁴ P. Savel, C. Latouche, T. Roisnel, H. Akdas-Kilig, A. Boucekkine and J.-L. Fillaut, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16773–16783.
- ¹⁰⁵ A. Amar, P. Savel, H. Akdas-Kilig, C. Katan, H. Meghezzi, A. Boucekkine, J.-P. Malval and J.-L. Fillaut, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 8262–8270.
- ¹⁰⁶ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4986–4995.
- ¹⁰⁷ F. Cisnetti, R. Ballardini, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Masiero, F. Negri, S. Pieraccini and G. P. Spada, *Chem. – Eur. J.*, **2004**, 10, 2011–2021.
- ¹⁰⁸ E. Bassotti, P. Carbone, A. Credi, M. Di Stefano, S. Masiero, F. Negri, G. Orlandi and G. P. Spada, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 12385–12394.
- ¹⁰⁹ J. Robertus, S. F. Reker, T. C. Pijper, A. Deuzeman, W. R. Browne and B. L. Feringa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 4374–7382.
- ¹¹⁰ M. E. Moustafa, M. S. McCready and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2013**, 32, 2552–2557.

- ¹¹¹ S. Rudolph-Böhner, M. Krüger, D. Oesterhelt, L. Moroder, T. Nägele and J. Wachtveitl, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1997**, 105, 235–248.
- ¹¹² K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer and A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, 154, 179–188.
- ¹¹³ K. M. Tait, J. A. Parkinson, A. C. Jones, W. J. Ebenezer and S. P. Bates, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 374, 372–380.
- ¹¹⁴ T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 7143–7150.
- ¹¹⁵ G. Zimmerman, L.Y. Chow and U.J. Paik, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 80, 3528–3531.
- ¹¹⁶ M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, **2006**, 601–604.
- ¹¹⁷ C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165–195.
- ¹¹⁸ T. Ramón-Márquez, M. Marín-Suárez, A. Fernández-Gutiérrez and J. F. Fernández-Sánchez, *Iridium Complexes in the Development of Optical Sensors*, **2017**, 479–540. E. Zysman-Colman (ed.), *Iridium(III) in optoelectronic and photonics applications*, Wiley.
- ¹¹⁹ G. Li, Y. Chen, J. Wang, Q. Lin, J. Zhao, L. Ji and Hui Chao, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 4426–4433.
- ¹²⁰ W. Piao, S. Tsuda, Y. Tanaka, S. Maeda, F. Liu, S. Takahashi, Y. Kushida, T. Komatsu, T. Ueno, T. Terai, T. Nakazawa, M. Uchiyama, K. Morokuma, T. Nagano, and K. Hanaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13028–13032.
- ¹²¹ Q.-X. Zhou, Y. Zheng, T.-J. Wang, Y.-J. Chen, K. Li, Y.-Y. Zhang, C. Li, Y.-J. Hou and X.-S. Wang, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 10684–10686.
- ¹²² G. Li, Y. Chen, J. Wang, J. Wu, G. Gasser, L. Ji and H. Chao, *Biomaterials*, **2015**, 63, 128–136.
- ¹²³ P.M.G. Bavin, *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 238.
- ¹²⁴ A. Furst and R.E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5492.
- ¹²⁵ S. Hornsby and W.L. Peacock, *Chem. Ind.*, **1958**, 27, 858.
- ¹²⁶ A.I. Vogel, A. Wating and J. Wating, *J. Chem. Edu.*, **1958**, 35, 40.
- ¹²⁷ T.L. Gilchrist, In *Comprehensive Organic Synthesis*, I. Fleming, Pergamon press, **1991**, 8, 381–402.
- ¹²⁸ M.B. Sridhara, G.R. Srinivasa and D. Channe Gowda, *J. Chem. Res.*, **2004**, 74–75.

Capítulo 4.

Complejos de Ir(III) y Ru(II)
de tipo semi-sandwich
para aplicaciones catalíticas.
Síntesis y caracterización

Los complejos de tipo semi-sandwich de metales de transición con configuración d^6 poseen un gran interés debido a sus numerosas aplicaciones en catálisis.¹ Por ejemplo, se han aplicado en muchos procesos catalíticos tales como la hidrogenación por transferencia de cetonas y aldehídos,^{2,3} catálisis de oxidación del agua,⁴ activación de C-H,⁵ etc. En particular, en este trabajo de investigación se estudiarán complejos de Ru(II) e Ir(III) como catalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas.

En este capítulo se discutirá la síntesis de nuevos complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) y Ru(II) con ligandos de tipo fenilpiridina. Además, se presentará una nueva familia de este tipo de complejos que incorporan un grupo azobenceno en el ligando fenilpiridina. Estos compuestos pretenden investigar si el fotocromismo del azobenceno se puede transferir al complejo organometálico, y eventualmente su efecto en catálisis homogénea. Tanto los detalles sintéticos para la obtención de estos complejos, como los estudios de fotoisomerización, se presentarán a continuación.

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de presentar la síntesis de los complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) y Ru(II) ideados para este trabajo de investigación, se realizará una descriptiva de los procedimientos sintéticos de los compuestos de tipo fenilpiridina (que no incorporan grupos azobenceno) que se utilizarán como ligandos en la síntesis de dichos complejos. Las rutas sintéticas realizadas para la obtención de los ligandos que incluyen el grupo azobenceno, ya fueron descritas en el Capítulo 2.

4.1.1. SÍNTESIS DE LIGANDOS DE TIPO FENILPIRIDINA

Los compuestos de tipo fenilpiridina **H-ppy**, **H-ppyOCH₃** y **H-ppyOH** fueron los seleccionados para actuar como ligandos en la síntesis de complejos de tipo semi-sandwich. Los dos últimos, contienen un grupo metoxi e hidroxilo respectivamente en la posición 6 del fragmento piridilo de la fenilpiridina (ver Imagen 4.1). El ligando **H-ppy** es comercial, sin embargo, los otros dos ligandos fueron sintetizados para este trabajo de investigación.

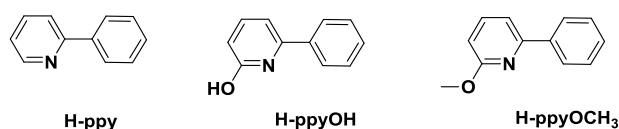
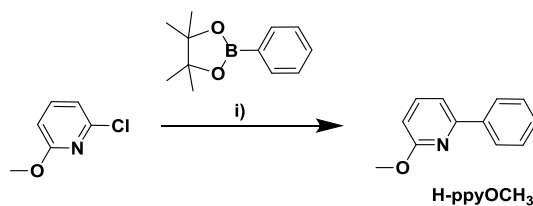


Imagen 4.1. Ligandos derivados de fenilpiridina utilizados en este trabajo de investigación.

- **Síntesis del ligando H-ppyOCH₃**

Existen diversos procedimientos sintéticos, descritos en la literatura para la obtención del ligando **H-ppyOCH₃**, basados en una reacción de acoplamiento cruzado entre 2-cloro-6-metoxipiridina y 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano catalizada por Pd.^{6,7,8,9} Los catalizadores utilizados en estas reacciones son Pd⁰, Pd(OAc)₂ e imina-Pd-NHC. En nuestro caso, se optó por Pd(PPh₃)₄ como catalizador de la reacción, ya que tal y como hemos mencionado en el Capítulo 2, es uno de los catalizadores más usados en este tipo de reacciones de acoplamiento y con el cuál habíamos obtenido buenos resultados en otro tipo de derivados. Debido a la gran variedad de disolventes utilizados en los procedimientos sintéticos mencionados anteriormente (etanol, 2-propanol, butanol, 1,2-dicloroetano y DME), se decidió elegir dos de ellos, DME (1,2-dimetoxietano) y etanol, con el fin de comprobar cuál de los dos ofrecía mejores resultados en la reacción (Esquema 4.1).



Esquema 4.1. Ruta sintética para la obtención del ligando **H-ppyOCH₃**.

- i) 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano (1.2 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), DME o etanol, Na₂CO₃ (2 M aq., 2.7 equiv.), 90 °C, 48 h. Rendimiento: 35% (DME) y 96% (etanol).

La síntesis consistió en una reacción de acoplamiento cruzado catalizada por Pd(PPh₃)₄ entre 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano y 2-cloro-6-metoxipiridina en DME o etanol a 90 °C. El ligando se aisló como un aceite transparente con un rendimiento del 35% (DME) y 96% (etanol). La caracterización espectroscópica del compuesto coincidió con la descrita en la

bibliografía.⁷ Los espectros y el procedimiento sintético detallado han sido recogidos en el *material complementario*.

El rendimiento de la reacción cuando se utilizó DME como disolvente fue mucho menor que el que se obtuvo cuando la reacción se llevó a cabo en etanol. El producto final de la reacción cuando se utilizó DME, fue una mezcla de productos, tal y como se pudo observar por resonancia magnética nuclear (Figura 4.1). Además de identificar el producto esperado, se identificó una apreciable cantidad del bifenilo, debido posiblemente a una reacción secundaria de homoacoplamiento del compuesto 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-3,2-dioxaborolano, lo que explica la presencia de una gran cantidad de 2-cloro-6-metoxipiridina sin reaccionar. Se observan además otros subproductos no identificados. Por lo tanto, en las condiciones descritas anteriormente, parece que un disolvente como el DME polar aprótico no favorece este tipo de reacción.

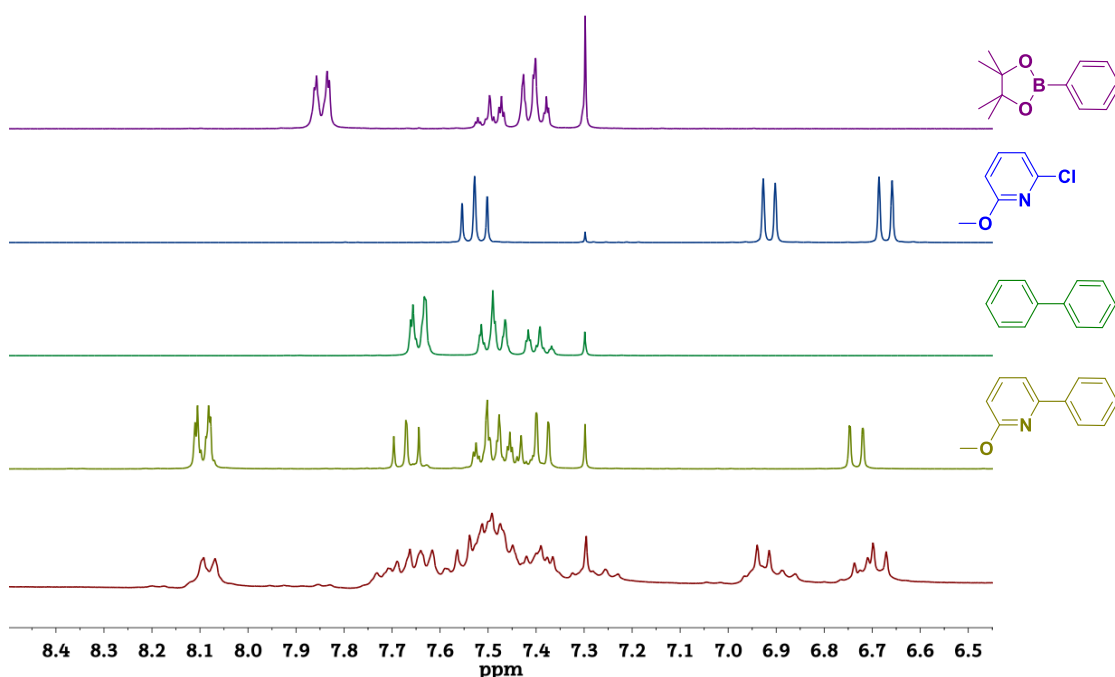
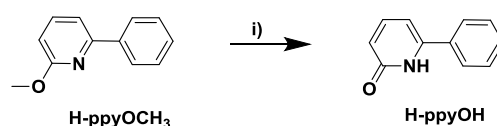


Figura 4.1. Espectro de ¹H-RMN del crudo de reacción de la síntesis del ligando **H-ppyOCH₃** realizada con DME en CDCl₃, 300 MHz (granate).

- **Síntesis del ligando H-ppyOH**

El ligando **H-ppyOH** se sintetizó a partir del ligando **H-ppyOCH₃** siguiendo un procedimiento análogo al publicado para el compuesto 6-hidroxi-2,2'-bipiridina (Esquema 4.2).¹⁰ Dicha reacción consiste en una escisión del grupo éter en medio ácido a altas temperaturas. Se hizo reaccionar el ligando **H-ppyOCH₃** con hidrocloreuro de piridina a 210 °C durante 90 minutos. Finalmente, el crudo de reacción se disolvió en CH₂Cl₂ y se trató con una disolución acuosa de NaHCO₃. La fase orgánica se evaporó a vacío y se obtuvo el ligando **H-ppyOH** como un sólido blanco y un rendimiento del 97%. El ligando se caracterizó por espectroscopía de RMN, análisis elemental y HR-MS.



Esquema 4.2. Ruta sintética para la obtención del ligando **H-ppyOH**. i) hidrocloreuro de piridina (23 equiv.), 210 °C, 90 min; NaHCO₃ (sat. aq.) Rendimiento: 97%.

El ligando **H-ppyOH** posee un fragmento 2-piridona, en general, este grupo se encuentra en un equilibrio tautomérico con la forma 2-hidroxipiridina, ya que se da una migración del protón del grupo hidroxilo del alcohol al nitrógeno adyacente (ver Imagen 4.2). La posición del equilibrio depende del estado físico y de la naturaleza del medio. En general, la forma *ceto* (piridona) posee una mayor estabilidad en comparación con la forma *enólica* (2-hidroxipiridina) debido a que es la forma más estable, siendo la predominante tanto en estado sólido como en disolución.¹¹

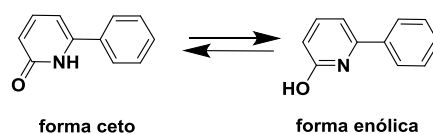


Imagen 4.2. Equilibrio tautomérico del ligando **H-ppyOH**.

Por resonancia magnética nuclear de protón se pudo observar la señal asignada al protón N-H del ligando **H-ppyOH**. Dicha señal aparece a 11.82 ppm. Este desplazamiento químico es semejante al publicado para el compuesto análogo 6-hidroxi-2,2'-bipiridina (10.72 ppm)¹² (ver Figura 4.2).

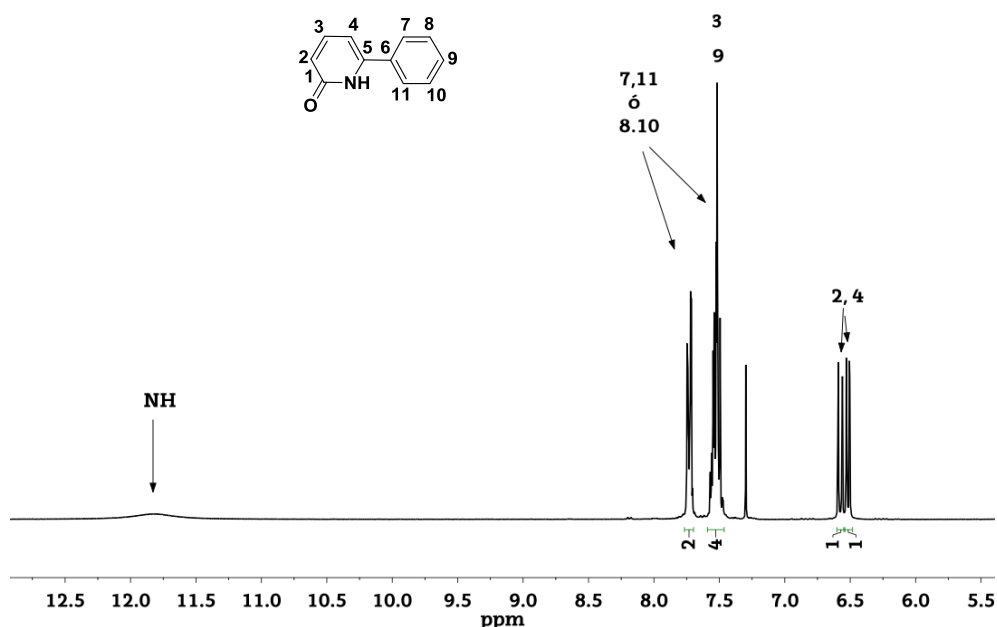


Figura 4.2. Espectro ¹H-RMN del ligando H-ppyOH en CDCl₃, 300 MHz.

4.1.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Ir(III) DE TIPO SEMI-SANDWICH

En primer lugar, se analizarán los complejos de Ir(III) de tipo semi-sandwich que no incluirán un grupo azobenceno en sus ligandos fenilpiridina. Dichos complejos se utilizarán como modelo para posteriores comparaciones. Los complejos sintetizados serán distribuidos en dos grupos, por un lado complejos neutros del tipo [Ir(Cp*)(C-N)Cl] (C-N = ligando derivado de fenilpiridina, Cp* = pentametilciclopentadienilo), y por otro lado, complejos catiónicos de fórmula general [Ir(Cp*)(C-N)(H₂O)]⁺, que se obtienen en forma de la sal con diferentes contraiones.

4.1.2.1. Síntesis de complejos neutros de Ir(III) con fórmula general: [Ir(Cp*)(C-N)Cl]

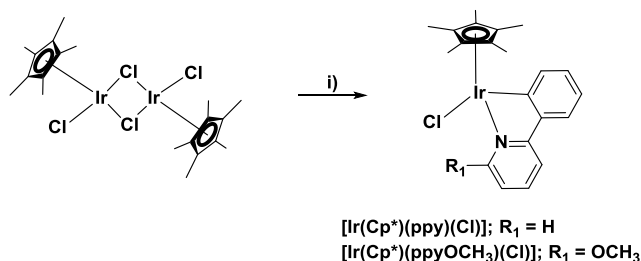
En este apartado se describe la síntesis de tres complejos neutros del tipo [Ir(Cp*)(C-N)Cl] (C-N = ppyOCH₃, ppyOH y ppy). Los dos últimos ya se encontraban descritos en la literatura. El complejo [Ir(Cp*)(ppyOCH₃)Cl] se sintetizó siguiendo el procedimiento experimental descrito para el complejo

$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$.^{13,14} Para la obtención del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ se utilizó su propio procedimiento sintético.¹⁵

- Síntesis de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$

Los complejos neutros con ligandos cloruro $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ se sintetizaron a partir del dímero $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$, siguiendo los procedimientos sintéticos descritos por Ricard y Jones para este tipo de compuestos.^{13,14}

La síntesis se llevo a cabo mediante la reacción entre el precursor $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (sintetizado siguiendo el procedimiento sintético descrito en la literatura¹⁶) y 2.2 equiv. del correspondiente ligando (H-ppy y H-ppyOCH_3) en presencia de 6 equiv. de NaOAc como base para favorecer la desprotonación del los ligandos fenilpiridina (ver Esquema 4.3). En general, el disolvente utilizado fue CH_2Cl_2 , tal y como se describe en la bibliografía, aunque para la síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$, se utilizó metanol debido a que en la reacción en CH_2Cl_2 , tras el periodo de reacción, se recuperaban los productos de partida sin reaccionar.



Esquema 4.3. Síntesis de compuestos neutros $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$. i) H-ppy o H-ppyOCH_3 (2.2 equiv.), CH_2Cl_2 o MeOH, NaOAc (6 equiv.), 24 h. Rendimientos: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ (88%) y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ (66%).

Los complejos neutros $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ se obtuvieron con rendimientos del 88% y 66%, respectivamente. Las señales espectroscópicas obtenidas para el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ coinciden con las publicadas previamente.¹⁴

El nuevo complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ fue caracterizado por RMN. En el espectro $^1\text{H-RMN}$ de dicho complejo (ver Figura 4.3) se muestran las señales correspondientes a 7 protones aromáticos pertenecientes al ligando ppyOCH_3 , además del grupo metilo del ligando (singlete, 4.08 ppm). A campos altos,

aparece un singlete muy pronunciado asignado a los cinco grupos metilo del **Cp*** (1.68 ppm). El resto de espectros, así como el procedimiento sintético detallado se recogen en el *material complementario*.

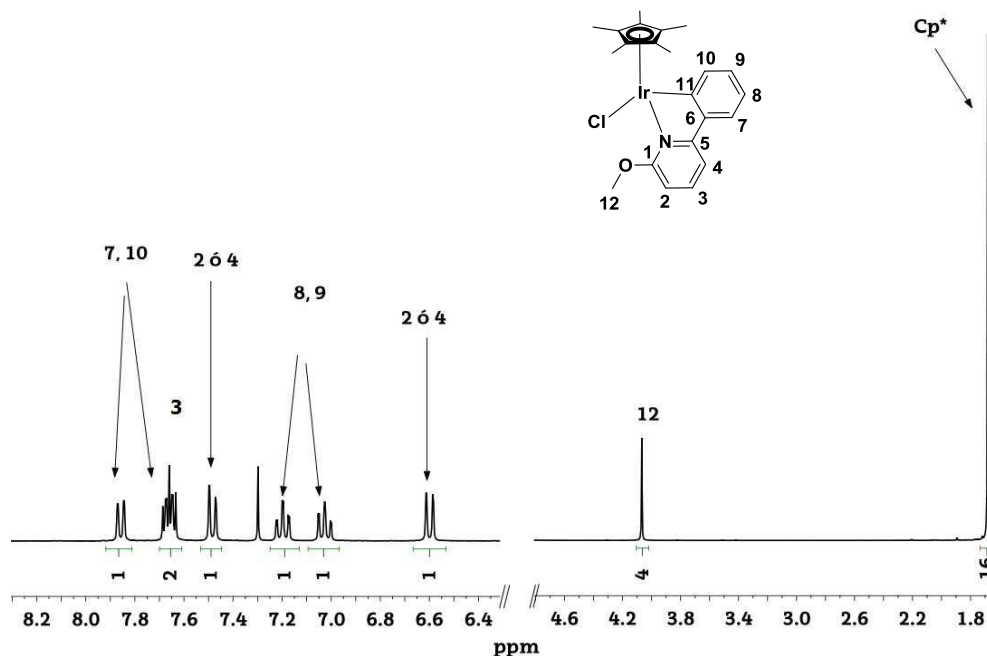
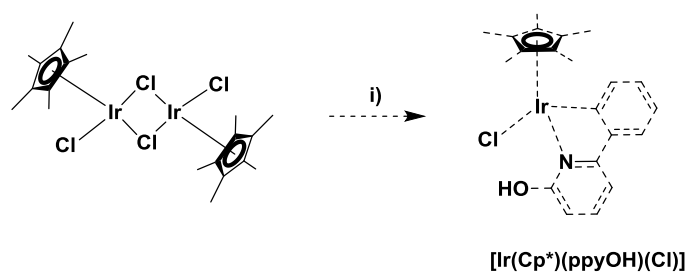


Figura 4.3. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

- **Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$**

Siguiendo la metodología descrita en la literatura por Yamaguchi para la obtención del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$, la reacción se realizó en CH_2Cl_2 entre el precursor $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ y 2.2 equiv. del ligando **H-ppyOH** en presencia de 2.6 equiv. de NaOAc como base para favorecer la desprotonación del ligando fenilpiridina (ver Esquema 4.4). Desafortunadamente, en nuestras manos, no se consiguió reproducir los resultados publicados por Yamaguchi.¹⁵



Esquema 4.4. Síntesis del compuesto neutro $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$. i) **H-ppyOH** (2.2 equiv.), CH_2Cl_2 , NaOAc (2.6 equiv.), 24 h.

En el espectro de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN (ver Figura 4.3), además de identificar las señales descritas para el complejo esperado $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$, se observaron otro nuevo juego de señales que desconocíamos en aquel momento, pero que posteriormente pudimos identificar como el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ que será aislado y explicado más adelante. Mediante la integración relativa de las señales espectroscópicas de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ del espectro de ^1H -RMN, se pudo cuantificar la relación entre ambos compuestos. Se tomaron como referencia la señal del grupo Cp^* de ambos complejos a 1.57 y 1.68 ppm, respectivamente. La relación $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]/[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ obtenida fue 37/63. Tiempos mayores de reacción llevaban a la degradación completa de ambos.

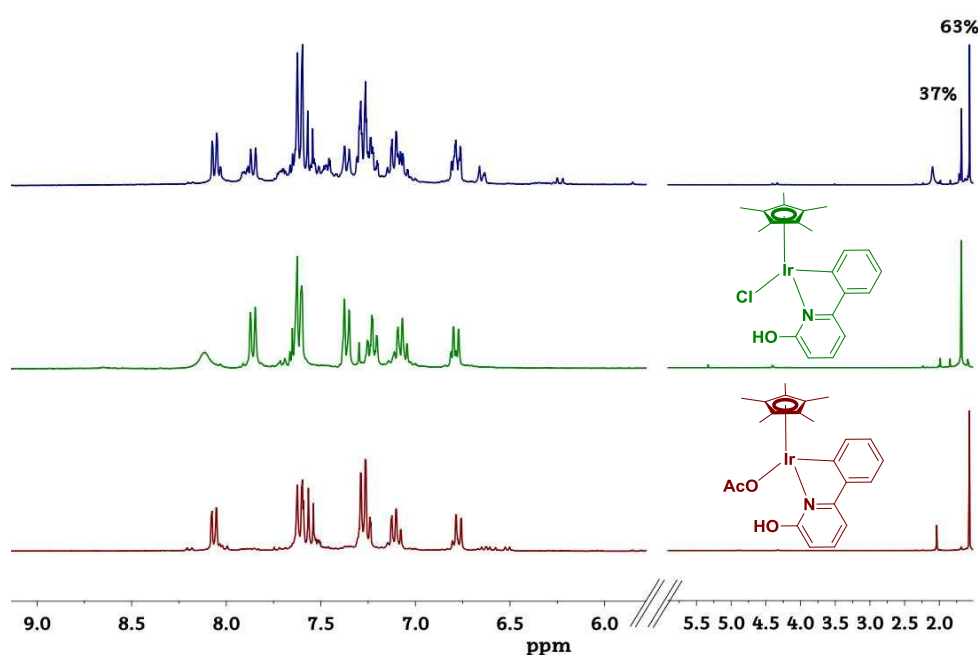


Figura 4.3. Espectro ^1H -RMN del crudo de reacción (azul) en CDCl_3 , 300 MHz. Espectros ^1H -RMN de los complejos aislados $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ (verde) y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ (rojo). Dichos compuestos fueron aislados y estudiados posteriormente.

Con el fin de desplazar la reacción hacia la formación de una única especie se repitió la síntesis utilizando diferentes proporciones de base (NaOAc). En la Figura 4.5 se pueden observar los espectros de ^1H -RMN obtenidos a las 24 horas de reacción. Tal y como se puede observar, la distribución de productos depende de la cantidad de base utilizada. Cuando se utilizaron 2 equivalentes de NaOAc , además de observar la formación de otras

especies que no han podido ser identificadas, se obtuvo una mayor cantidad del complejo con el ligando cloruro respecto del que contiene un ligando acetato coordinado. Como era de esperar, al aumentar la cantidad de NaOAc en la síntesis, se desplazó la reacción a la formación del nuevo complejo, siendo 6 equivalentes la proporción óptima para su síntesis. Lamentablemente, en ningún caso, se consiguió aislar el complejo con el ligando cloruro deseado.

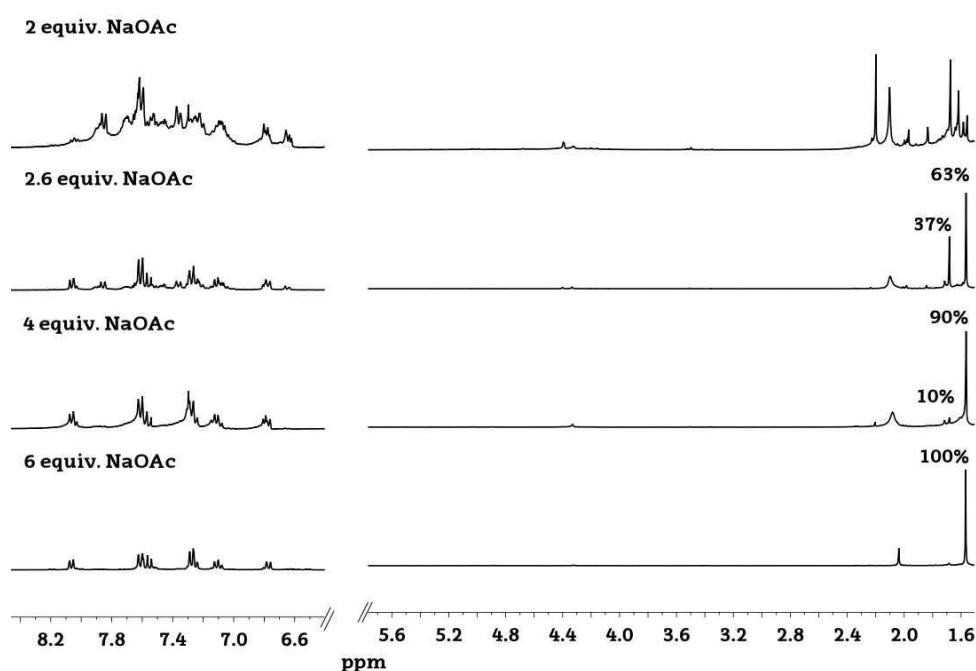


Figura 4.5. Espectros ^1H -RMN del crudo de reacción con diferentes proporciones de NaOAc, CDCl_3 , 300 MHz.

Con el fin de identificar la estructura del nuevo complejo formado en la reacción con 6 equivalentes de NaOAc, éste fue aislado y estudiado por diversas técnicas experimentales. Mediante ^1H -RMN, se analizó este nuevo juego de señales que no correspondían con las publicadas para el complejo esperado $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$.¹⁵ En dicho espectro, se observaban 7 señales asociadas presumiblemente a los protones aromáticos del ligando ciclotmetalado **ppyOH** (6.76–8.08 ppm) y un singlete perteneciente a los cinco metilos del grupo **Cp*** (1.57 ppm). Además, se observó la aparición de una nueva señal entorno a 2.04 ppm, que aparecía como un singlete que integraba por tres protones, y que se asigna al metilo del ligando acetato coordinado (ver Figura 4.5).

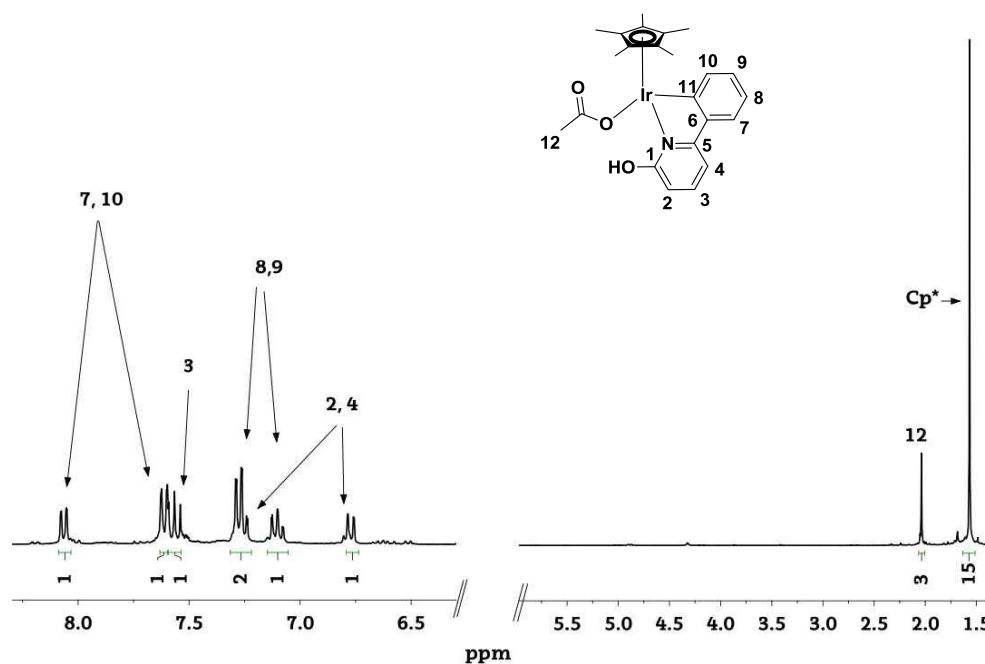


Figura 4.5. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

La identidad de este nuevo complejo de Ir(III) fue confirmada mediante una caracterización completa por RMN, análisis elemental y espectroscopia HR-MS (los espectros y el procedimiento sintético detallado están recogidos en el *material complementario*). Además, la estructura molecular del complejo fue confirmada mediante difracción de rayos X de una muestra cristalina (Figura 4.7) obtenida por difusión lenta de hexano en una disolución saturada del compuesto en CH_2Cl_2 .

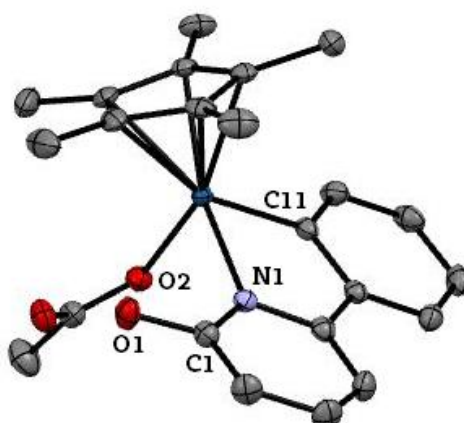


Figura 4.7. Representación ORTEP de la estructura molecular de $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ obtenida por difracción de rayos X. Los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Distancias relevantes (Å): N1-Ir = 2.118(18), C11-Ir = 2.051(2), O2-Ir = 2.121(16), C1-O1 = 1.329(3).

Las distancias más relevantes relacionadas con los ligandos **ppyOH** y **Cp*** del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]** coinciden con las publicadas para el complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)Cl]**.¹⁵ Además, la distancia entre el Ir(III) y el oxígeno del ligando acetato (O2-Ir = 2.121) corresponde con la publicada para un complejo similar de Ir(III) que también posee un ligando acetato (O2-Ir = 2.126).¹⁷

Con el fin de desplazar la reacción hacia la formación del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)Cl]**, y evitar la formación del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]**, se decidió utilizar diferentes tipos de bases menos coordinantes que el acetato, como trietilamina (NEt₃) y tert-butóxido de sodio (NaOtBu). Las reacciones se llevaron a cabo, manteniendo la metodología descrita anteriormente, utilizando 2.6 equivalentes de base.

En ambos casos, y tras el periodo de reacción, se observó en los espectros de ¹H-RMN, que las señales espectroscópicas tampoco coincidían con las descritas para el complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)Cl]**.¹⁵ En esta ocasión, se observaron otro nuevo juego de señales desconocidas.

En el espectro de ¹H-RMN de la nueva especie formada (ver Figura 4.8, arriba), se observaron 8 señales asociadas a protones aromáticos y un singlete perteneciente a los cinco metilos del grupo **Cp***. Además, el complejo presenta 21 señales de átomos de carbono en su espectro ¹³C-RMN, de las cuáles 8 señales están asociadas a átomos de carbono C-H. Por HSQC-RMN, observamos que los 8 protones aromáticos se relacionan con las 8 señales del espectro ¹³C-RMN asociadas a los átomos de carbono C-H (ver Figura 4.8, abajo). Por todo esto, se consideró que la nueva especie obtenida responde a un complejo en el cuál no ha tenido lugar la activación C-H del compuesto **H-ppyOH**, que actúa como ligando; sino que en su lugar, la coordinación al metal se dio por el nitrógeno y por el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del ligando. Esta asignación se confirma además mediante el espectro COSY-RMN. Los espectros y el procedimiento sintético detallado del nuevo complejo, que se denominará **[Ir(Cp*)(ppyO)Cl]**, han sido recogidos en el *material complementario*.

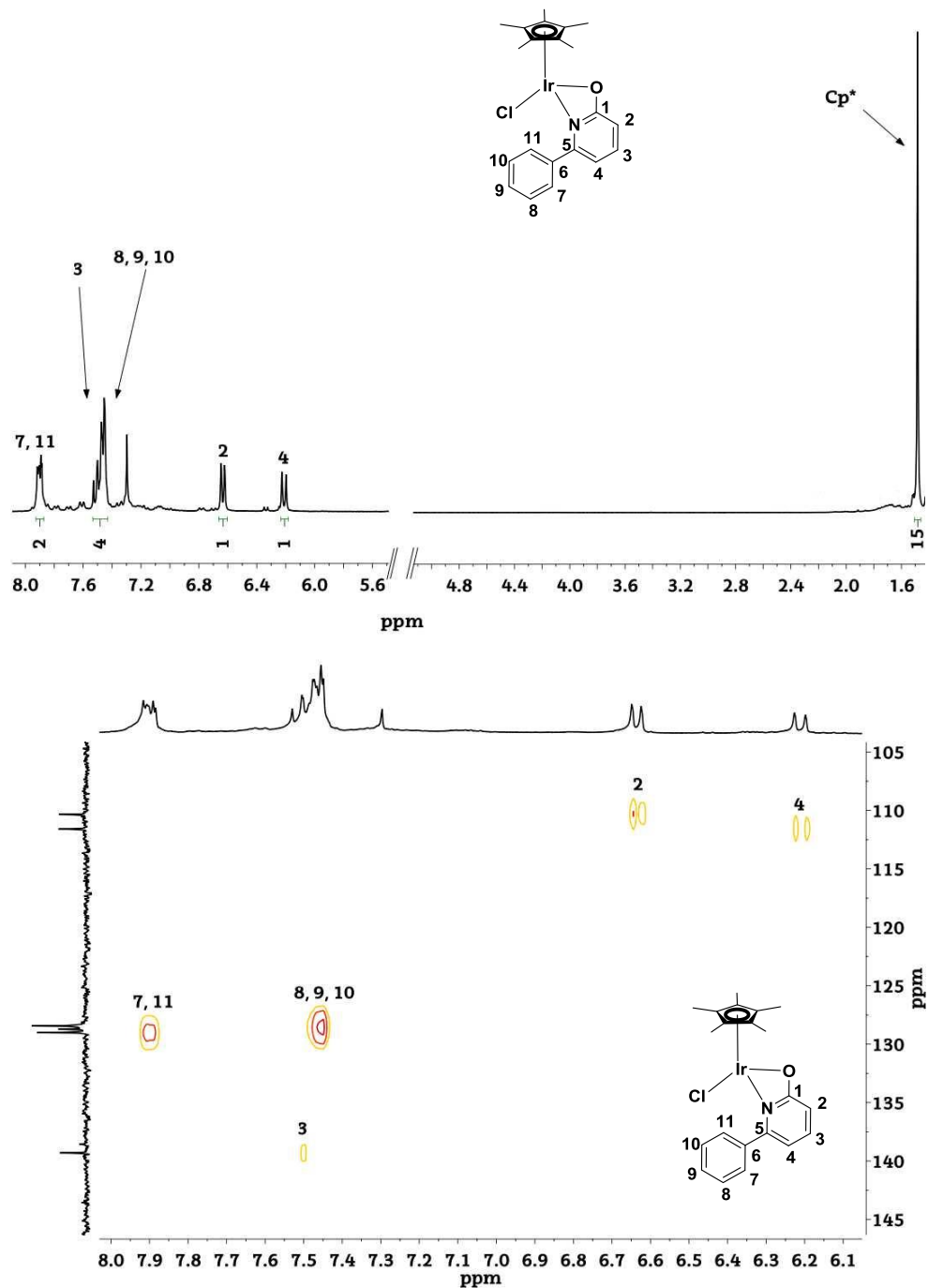


Figura 4.9. Espectro ^1H -RMN (arriba) y espectro HSQC-RMN correspondiente a la zona aromática (abajo) del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyO})\text{Cl}]$ formado con 2.6 equiv. de NaOtBu en CDCl_3 , 300 MHz.

Generalmente, en la reacción de formación de complejos ciclometalados de Ir(III), los compuestos de tipo fenilpiridina, se coordinan al metal, en primer lugar, por el átomo de nitrógeno del fragmento piridina de la **ppy**, y después, a través del átomo de carbono en posición 2 (respecto de la piridina) del fragmento fenilo, tras una activación del C-H. Sin embargo, en

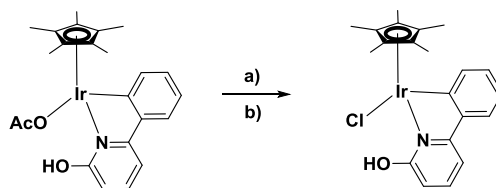
este caso, los resultados obtenidos en la síntesis del complejo **[Ir(Cp*)(ppyO)Cl]**, son lo suficientemente consistentes como para confirmar que la coordinación al metal del compuesto **H-ppyOH** ha tenido lugar, en lugar de por el átomo de carbono, por el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, debida a su desprotonación asistida por la base (NaOtBu o NEt₃).

Puesto que no se consiguió obtener el complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)Cl]**, ni con el método original, ni con las variaciones mencionadas anteriormente, se decidió probar una ruta alternativa partiendo del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]**, mediante una sustitución del ligando acetato por un ligando cloruro.

Para esta sustitución, existen dos procedimientos experimentales descritos en la literatura. Por un lado, existe un método para complejos de Ru(II) con un ligando acetato basado en la protonólisis del complejo metálico mediante la adición de una disolución acuosa de HCl.¹⁸ Por otro lado, Zhu describió un procedimiento experimental para la obtención de complejos de rodio con un ligando cloruro mediante la adición de NaCl a una disolución en MeOH de sus respectivos complejos de rodio con ligandos acetato.¹⁹

En primer lugar, se probó el procedimiento ácido. El complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]** se disolvió en una disolución diluida de HCl (0.4 M) durante 30 min. Pasado el tiempo de reacción, y tras la evaporación del disolvente, se obtuvo un sólido amarillo que se lavó con hexano y dietil éter (ver Esquema 4.6, a). Finalmente se consiguió aislar el producto deseado con un 30% de rendimiento.

En segundo lugar, se utilizó el procedimiento sintético descrito por el grupo de investigación de Zhu. Para ello se disolvió el complejo **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]** en metanol y se añadieron 1.5 equiv. de NaCl. La reacción se dejó reaccionar durante 30 minutos hasta observar la precipitación del producto en forma de un sólido amarillo. Tras su filtración, el compuesto **[Ir(Cp*)(ppyOH)Cl]** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 60% (ver Esquema 4.6, b).



Esquema 4.6. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$. a) HCl dil. (pH 2.3, 0.4 M), 30 min.

Rendimientos: 30%; b) NaCl (1.5 equiv.), metanol, 30 min. Rendimiento: 60%

En ambos casos, las señales espectroscópicas coincidieron con las publicadas para este compuesto.¹⁵ Finalmente se consiguió aislar el complejo deseado $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ con rendimientos moderados. El procedimiento sintético basado en la adición de NaCl ofrece mejores resultados que el método ácido.

4.1.2.2. Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) con fórmula general: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C}-\text{N})(\text{H}_2\text{O})]^+$

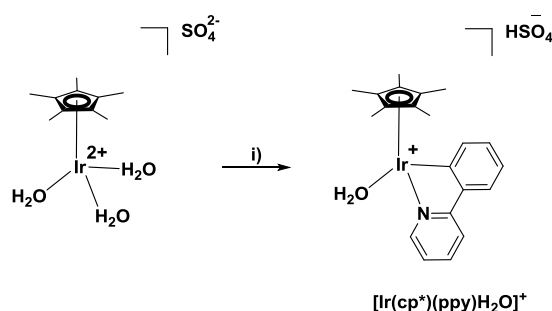
Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, además de sintetizar los complejos neutros de Ir(III) con ligandos de tipo fenilpiridina, se planteó la posibilidad de sintetizar sus respectivos complejos catiónicos con un ligando acuo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C}-\text{N})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (C-N = ppy, ppyOH y ppyOCH₃) que se obtienen en forma de la sal con diferentes contraiones. El primero se encuentra descrito en la literatura.

- *Síntesis del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$*

Existen en la bibliografía dos métodos para la obtención del complejo modelo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ con un ligando acuo. Ambos procedimientos se basan en la obtención de dicho complejo a partir del correspondiente complejo con un ligando cloruro, mediante la adición de un abstractor de cloro en metanol o H₂O.^{20,21} Sin embargo, se probó con una metodología alternativa estudiada en nuestro grupo de investigación debido a que se habían obtenido buenos resultados en la síntesis de este tipo de complejos. Se optó por utilizar el procedimiento sintético descrito por Fujita para complejos de Ir(III) de tipo semi-sandwich con ligandos de tipo bipyridina.²² Dichos complejos se sintetizan a partir de un precursor

monomérico catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ que ya contiene moléculas de agua coordinadas.

Siguiendo la metodología de Fujita, se disolvieron en agua destilada, $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (monómero sintetizado siguiendo el procedimiento sintético descrito en la literatura²³) y el ligando **H-ppy** (1 equiv.). Tras 1 hora de reacción, se evaporó el disolvente a vacío, aislando el complejo deseado como un sólido anaranjado con un rendimiento del 75% (ver Esquema 4.6).



Esquema 4.6. Ruta sintética para la obtención del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

i) ligando (1 equiv.), H_2O , 1 h. Rendimiento: 75%.

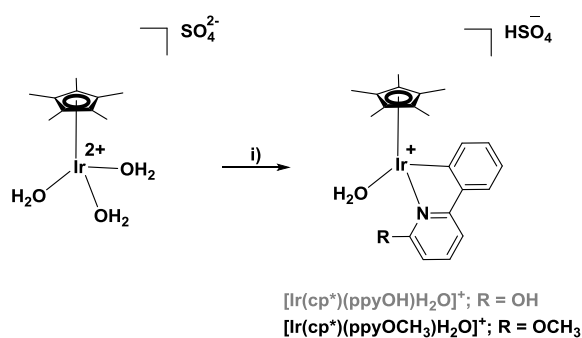
Las señales espectroscópicas en CDCl_3 correspondían con las descritas en la literatura.²⁰ Debido a la baja solubilidad del complejo en CDCl_3 , y para confirmar la pureza del complejo, se decidió cambiar el disolvente deuterado a D_2O , ya que el complejo obtenido presentaba mayor solubilidad en él. De este modo, se comprobó la ausencia de impurezas en el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

En sucesivas repeticiones de esta misma síntesis, nos percatamos de que al calentar la muestra para agilizar el proceso de evaporación del agua del medio de reacción, había una degradación del complejo. El complejo es bastante inestable al aire y a altas temperaturas. Por ello, se deberá guardar bajo nitrógeno a baja temperatura.

- Síntesis de los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Para la síntesis de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ se utilizará la metodología descrita por Fujita. Dichos complejos se obtuvieron mediante la adición de 1 equiv. del correspondiente

ligando (**H-ppyOH** o **H-ppyOCH₃**, respectivamente), sobre una disolución del precursor catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (previamente sintetizado) en agua. Tras 1 hora de reacción, se evaporó la disolución a vacío y se analizaron los productos obtenidos (ver Esquema 4.7). El complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ se obtuvo con un rendimiento del 68% y fue caracterizado por espectroscopia de RMN y análisis elemental. Al igual que el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$, también es bastante inestable al aire y a altas temperaturas. Por ello, se deberá guardar bajo nitrógeno en un sistema refrigerado. Los espectros y el procedimiento sintético detallado han sido recogidos en el *material complementario*. Desafortunadamente, el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ no pudo ser obtenido siguiendo esta metodología. Tras el período de reacción, se comprobó por resonancia magnética nuclear que se recuperaban los productos de partida sin reaccionar.



Esquema 4.7. Ruta sintética para la obtención de los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$. i) **H-ppyOH** o **H-ppyOCH₃** (1 equiv.), H_2O , 1 h. Rendimiento: 68% ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$) y 0% ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$).

El nuevo complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ fue caracterizado por RMN. En el espectro ^1H -RMN de dicho complejo (ver Figura 4.9) se muestran las señales correspondientes a 7 protones aromáticos pertenecientes al ligando **ppyOCH₃**, además del grupo metilo del ligando (singlete, 4.06 ppm). A campos altos, aparece un singlete muy pronunciado asignado a los cinco grupos metilo del **Cp*** (1.43 ppm). El resto de espectros, así como el procedimiento sintético detallado se recogen en el *material complementario*.

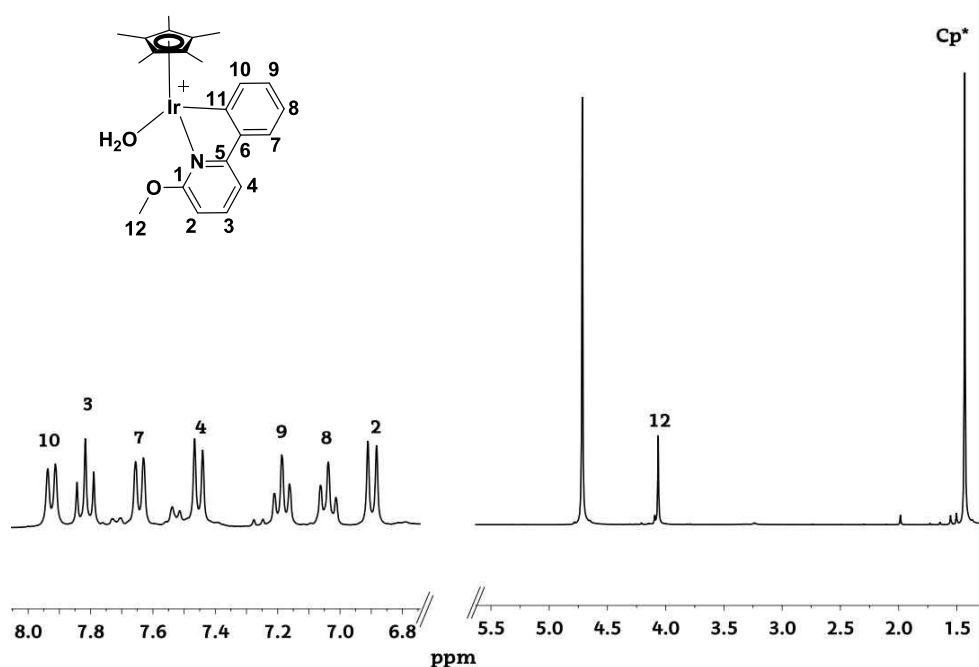
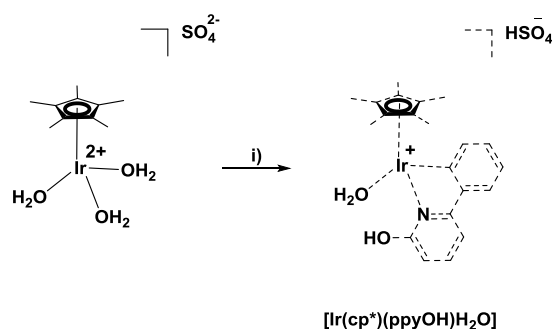


Figura 4.9. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ en D_2O , 300 MHz.

Con el fin de obtener el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$, se decidió modificar levemente las condiciones experimentales mencionadas anteriormente. Para ello, se añadió 1 equivalente de una base como NaOAc en el medio de reacción, para favorecer la desprotonación del ligando H-ppyOH , y de este modo permitir la formación del complejo catiónico deseado $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (ver Esquema 4.8). Se siguió la misma metodología utilizada anteriormente, disolviendo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ en agua destilada y se adicionó 1 equiv. del ligando H-ppyOH y 1 equiv. de NaOAc.



Esquema 4.8. Ruta sintética para la obtención del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

i) H-ppyOH (1 equiv.), NaOAc (1 equiv.), H_2O , 1 h.

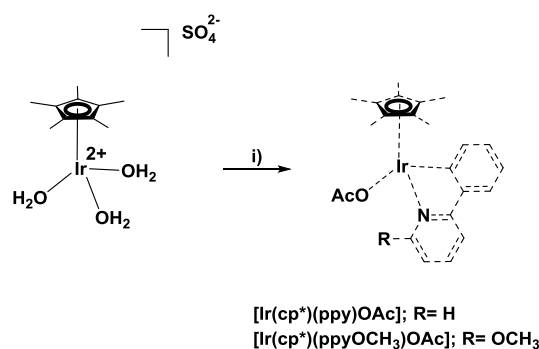
Utilizando la base NaOAc tampoco se consiguió obtener el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ deseado. Sin embargo, durante el transcurso de la

reacción, se observó la precipitación de un sólido amarillo en el medio de reacción (H₂O). La mezcla de reacción fue centrifugada y el sólido amarillo analizado en CDCl₃ por resonancia magnética nuclear. El espectro de protón obtenido del sólido amarillo correspondía con el espectro del complejo [Ir(Cp*)(ppyOH)OAc] descrito anteriormente. De este modo, se descubrió un nuevo método alternativo de síntesis del complejo neutro [Ir(Cp*)(ppyOH)OAc].

4.1.2.3. Síntesis de complejos neutros de Ir(III) con formula general: [Ir(Cp*)(C-N)OAc]

Aunque no fue uno de los objetivos iniciales de este capítulo, debido a que se encontró un método alternativo para la síntesis del complejo [Ir(Cp*)(ppyOH)OAc] con un ligando acetato, se decidió intentar la síntesis de los complejos [Ir(Cp*)(ppy)OAc] y [Ir(Cp*)(ppyOCH₃)OAc] a partir de [Ir(Cp*)(H₂O)₃]SO₄ en presencia de una base (NaOAc).

En esta ocasión, las síntesis de los complejos se realizaron en un tubo de RMN, con el propósito de seguir la formación de los complejos por resonancia magnética nuclear. Se disolvió [Ir(Cp*)(H₂O)₃]SO₄ en agua deuterada y se adicionó 1 equiv. del correspondiente ligando (H-ppy o H-ppyOCH₃) y 1 equiv. de NaOAc (ver Esquema 4.9). La formación del complejo se siguió por ¹H-RMN a diferentes tiempos de reacción.



Esquema 4.9. Síntesis de los complejos neutros de Ir(III) [Ir(Cp*)(ppy)OAc] y [Ir(Cp*)(ppyOCH₃)OAc]. i) H-ppy o H-ppyOCH₃ (1 equiv.), NaOAc (1 equiv.), D₂O.

En ambos casos, a los 15 minutos de reacción se observó por ¹H-RMN, que ya habían desaparecido las señales de los productos de partida (ligando y monómero catiónico de Ir(III)). Para una mejor descripción de los resultados

obtenidos por RMN se analizarán los espectros de las dos reacciones por separado.

En el caso de la síntesis realizada con el ligando **H-ppyOCH₃**, al analizar los espectros ¹H-RMN obtenidos, se observaron 6 señales asociadas a protones aromáticos (6.85–7.95 ppm), un singlete perteneciente a los cinco metilos del grupo **Cp*** (1.41 ppm) y una señal entorno a 1.98 ppm debida al metilo del acetato de sodio, que aparecía como un singlete. La observación de seis señales debidas al ligando, en lugar de las siete esperadas, fue un resultado sorprendente. Mediante un análisis comparativo de este espectro con el del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOCH₃)(H₂O)]⁺** (en el mismo disolvente) se observó que las señales coincidían, a excepción de la señal debida al protón número 7 (ver Figura 4.10).

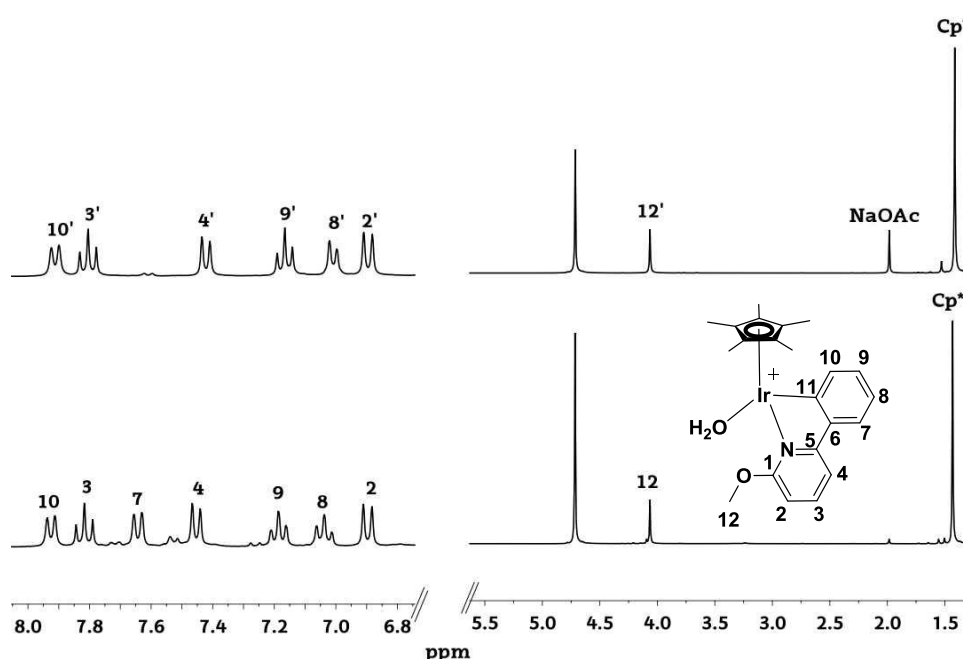


Figura 4.10. Espectros ¹H-RMN del complejo **[Ir(Cp*)(ppyOCH₃)(H₂O)]⁺** (abajo) y de la reacción *in situ* (**[Ir(Cp*)(H₂O)₃SO₄** con **H-ppyOCH₃** (1 equiv.), NaOAc (1 equiv.), D₂O) (arriba) en D₂O, 300 MHz.

En el caso de la síntesis con el ligando **H-ppy**, en el espectro ¹H-RMN, se observaron 8 señales asociadas a los protones aromáticos. Mediante un análisis comparativo de este espectro con el del complejo **[Ir(Cp*)(ppy)(H₂O)]⁺** (en el mismo disolvente) se observó que las señales de ambos coincidían (ver Figura 4.11). Sin embargo, la intensidad de la señal correspondiente al protón

número 7 en el espectro obtenido fue un 50% inferior a la del espectro modelo. Largos periodos de reacción registraban la degradación del complejo.

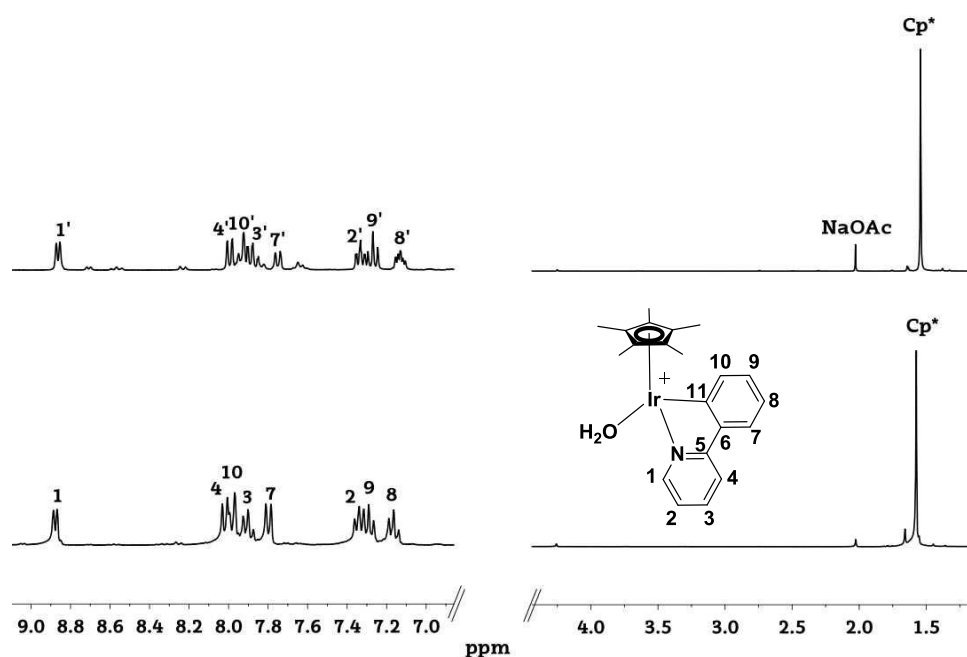


Figura 4.11. Espectros ¹H-RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (abajo) y de la reacción *in situ* $[(\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3)\text{SO}_4]$ con H-ppy (1 equiv.), NaOAc (1 equiv.), D_2O (arriba) en D_2O , 300 MHz.

Basándonos en ambos resultados, por una lado, se observó que no se había dado la reacción de sustitución del ligando acuo por acetato, obteniendo en ambos casos los correspondientes complejos con formula general $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C-N})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Además, en los dos ejemplos, se observó una disminución de la intensidad de la señal asignada al protón número 7, así como un cambio de multiplicidad del protón número 8 que apareció como un doblete, en lugar de como un triplete. Por todo ello, se propone que lo que ocurre es la deuteración del protón numero 7, siendo más efectiva en el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{D}_2\text{O}]^+$ que en el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{D}_2\text{O}]^+$.

Esta reacción de *orto*-deuteración de ligandos de tipo fenilpiridina en complejos de Ir(III), ya fue descrita por Mayer para el compuesto $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$,²⁴ sin embargo, en su caso fue necesario calentar a 120 °C durante dos horas una disolución de dicho complejo en CD_3OD para observar la deuteración. La metodología utilizada por Meyer, ya había sido previamente descrita por Peris para complejos de Ir(III) con ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC).²⁵ En ambos casos, la reacción ocurre a través de una

activación C–H reversible (ver Imagen 4.3). Más recientemente el grupo de Peris sintetizó una nueva familia de complejos de Ru(II) con el mismo tipo de ligandos NHC ($\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{NHC})\text{Cl}_2$) con el propósito de usarlos como catalizadores en la reacción de deuteración de derivados de fenilpiridinas. En la mayoría de los casos observaron elevados porcentajes de deuteración de los compuestos derivados de fenilpiridinas a 120 °C.²⁶

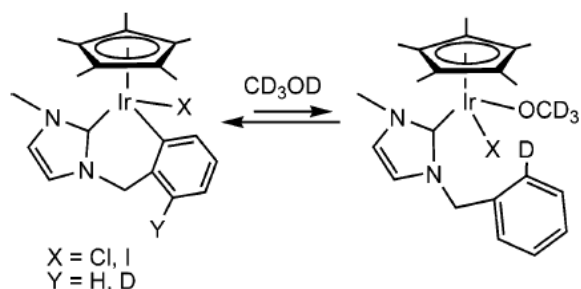


Imagen 4.3. Reacción de deuteración que ocurre a través de una activación C–H reversible en complejos de Ir(III) con ligandos NHC.

Con el propósito de comprobar si nuestros complejos eran efectivos como catalizadores en la deuteración de ligandos de tipo fenilpiridina. En primer lugar, se disolvió $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ en D_2O , y se adicionaron 5 equivalentes del ligando **H-ppyOCH₃** y 1 equivalente de NaOAc. La reacción fue seguida por ^1H -RMN a diferentes tiempos de reacción (ver Figura 4.12). Tal y como se puede observar, a los 10 minutos de reacción, ya se había dado la formación de la especie catiónica $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{D}_2\text{O})]^+$. Tras 40 minutos de reacción, se observa la deuteración de la posición del protón número 7 del ligando coordinado, y el ligando libre permanece inalterado. A mayores tiempos de reacción se observa únicamente la degradación del complejo. Basándonos en el procedimiento de Peris, se decidió subir la temperatura de la reacción a 80 °C. Este procedimiento permitió la deuteración completa de los protones número 7 y 11 del ligando libre, aunque se produjo una degradación del complejo.

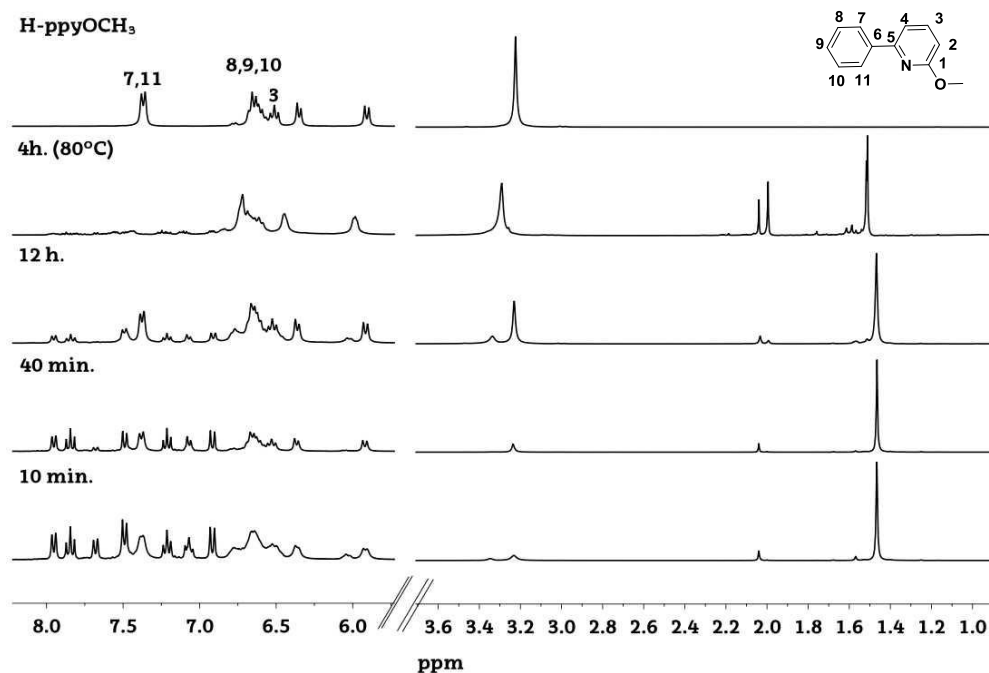


Figura 4.12. Espectros ^1H -RMN de la reacción de deuteración del ligando **H-ppyOCH₃** en D_2O , 300 MHz.

Para asegurarnos de que la deuteración era un proceso debido a la presencia del metal, se comprobó qué ocurría en ausencia de catalizador. Para ello, se disolvió en D_2O el ligando **H-ppyOCH₃** en presencia de 1 equiv. de NaOAc. En el espectro ^1H -RMN no se observaron signos de deuteración. Los espectros obtenidos correspondían con los de los productos de partida. Por lo tanto, parece evidente que el complejo es un catalizador eficiente en la deuteración de fenilpiridinas.

Estos resultados son muy prometedores en el estudio de la activación C-H, sin embargo, no se pudieron analizar con mayor profundidad por la limitación de tiempo de este proyecto.

A modo de resumen se puede decir que se han sintetizado 5 nuevos complejos neutros y 2 nuevos complejos catiónicos de Ir(III) derivados de ligandos de tipo fenilpiridina (ver Imagen 4.4).

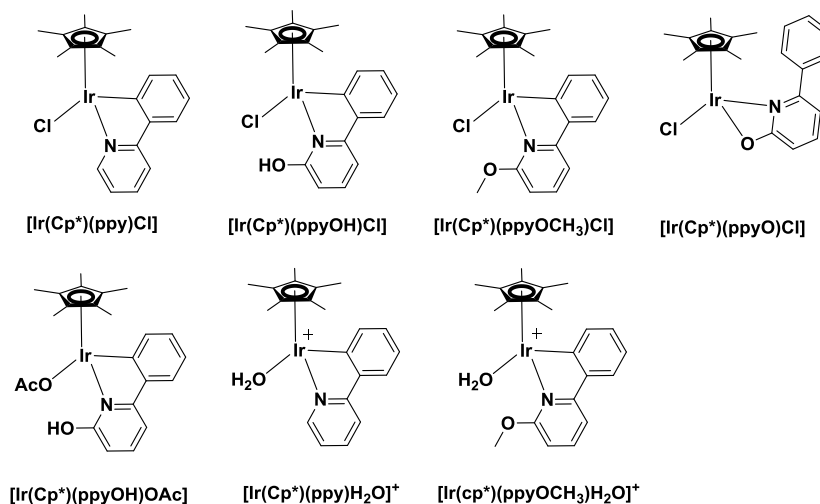


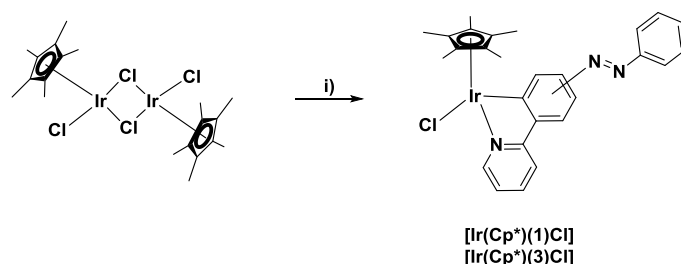
Imagen 4.4. Complejos de Ir(III) obtenidos en este trabajo de investigación.

4.1.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Ir(III) DE TIPO SEMI-SANDWICH QUE INCORPORAN UN GRUPO AZOBENCENO

Como hemos comentado en la introducción, uno de los objetivos de este capítulo, es sintetizar complejos de Ir(III) que incorporen la unidad azobenceno en su estructura. En vista de los resultados descritos anteriormente con los complejos de Ir(III) con ligandos derivados de tipo fenilpiridina, parecen más accesibles sintéticamente los compuestos semi-sandwich de Ir(III) neutros (con un ligando cloruro) que los catiónicos (con un ligando acuo). Por ello, únicamente se han sintetizado compuestos neutros de Ir(III) con algunos de los ligandos descritos en el Capítulo 2 que incorporan grupos azobenceno en su molécula.

En la síntesis de complejos neutros de Ir(III) ciclometalados que incorporen la unidad azobenceno en su estructura, se utilizaron únicamente los ligandos que incorporan el grupo azobenceno en la posición *para* y *orto* respecto del anillo piridina del ligando **ppy** (ligandos **1** y **3** respectivamente), No se utilizó el ligando **2**, que incorpora el grupo azobenceno en posición *meta* para evitar la formación de mezclas de los dos posibles isómeros que se podrían obtener como producto de la ciclometalación en posiciones 2 y 6 del anillo de fenilo del ligando **ppy**. La metodología utilizada para la síntesis de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{3})\text{Cl}]$ se basa en la descrita anteriormente para los complejos con fórmula general $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{C-N})\text{Cl}]$.^{13,14} Se hizo reaccionar

el precursor $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ con 2.2 equiv. del correspondiente ligando (**1** o **3**) en presencia de 6 equiv. de NaOAc como base (ver Esquema 4.10). Los complejos neutros $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{3})\text{Cl}]$ se obtuvieron con rendimientos del 74% y 55%, respectivamente. Ambos complejos fueron caracterizados por EA, RMN y HR-MS, y sus espectros y procedimiento sintético detallado se recogen en el *material complementario*.



Esquema 4.10. Síntesis de compuestos de Ir(III) con los ligandos **1** y **3**. i) **1** y **3** (2.2 equiv.), CH_2Cl_2 , NaOAc (6 equiv.), 24 h. Rendimientos: $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{1})\text{Cl}]$ (74%) y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{3})\text{Cl}]$ (55%)

Ambos complejos presentan el mismo número de señales en el espectro de ^1H -RMN, 17 señales asociadas a los protones aromáticos, y en la zona de campo alto del espectro, un singlete asociado a los 5 grupos metilo del Cp^* (ver Figura 4.13 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y Figura 4.14 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{3})\text{Cl}]$).

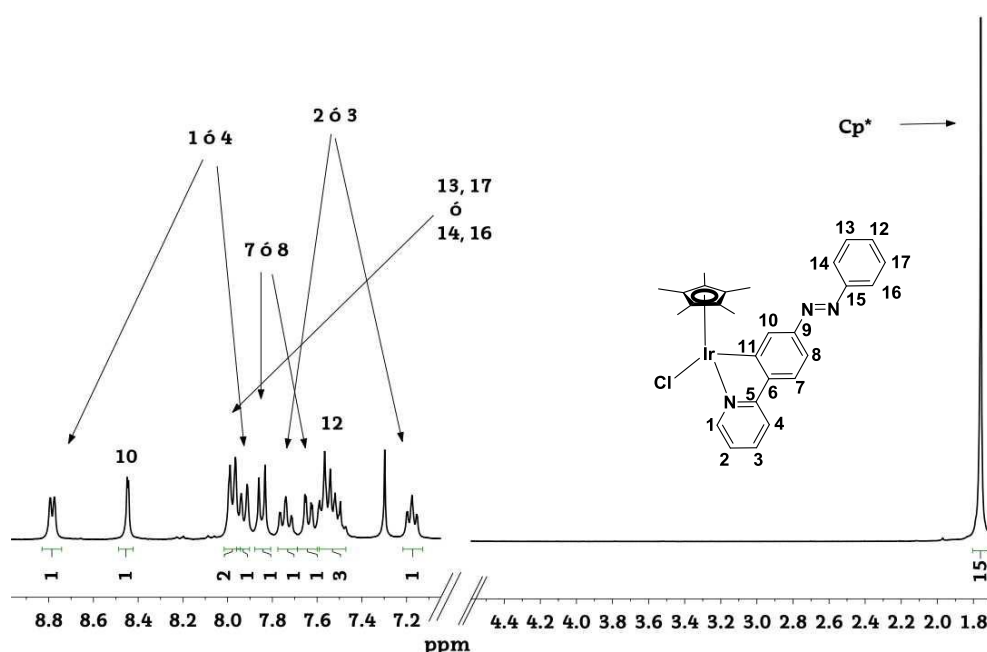


Figura 4.13. Espectro ^1H -RMN del complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\mathbf{1})\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

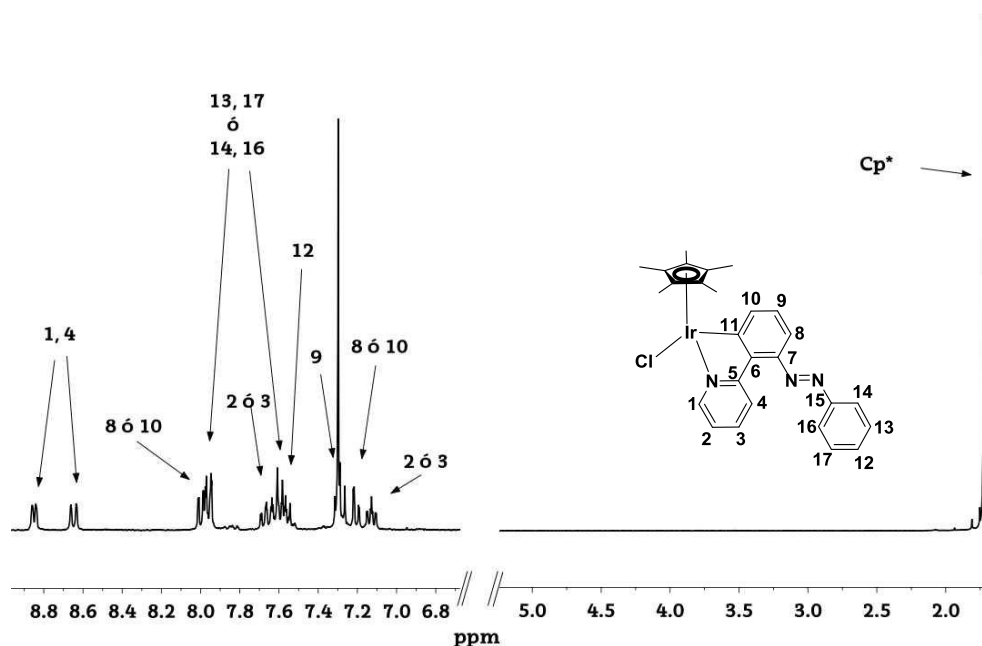


Figura 4.14. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

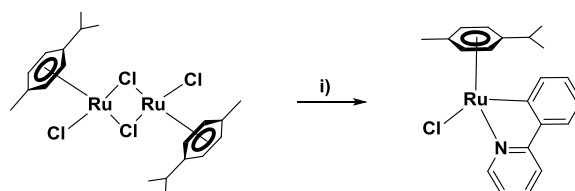
4.1.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Ru(II) DE TIPO SEMI-SANDWICH QUE INCORPORAN UN GRUPO AZOBENCENO

Además de sintetizar complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) con ligandos derivados de fenilpiridina que incorporan un grupo azobenceno; se sintetizaron también complejos de Ru(II) de fórmula general $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(\text{C-N})\text{X}]$ (C-N = ligando derivado de fenilpiridina, $p\text{-Cym}$ = p -cimeno) que incorporan un grupo azobenceno en sus ligandos. Para ello, se sintetizaron complejos tanto con ligandos cloruro ($\text{X} = \text{Cl}$) como con ligandos acetato ($\text{X} = \text{OAc}$). Para fines comparativos, se sintetizarán los complejos modelo $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$ ^{27,28} y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(\text{ppy})\text{OAc}]$ ²⁹ descritos en la literatura.

4.1.4.1. Síntesis de complejos de Ru(II) con fórmula general: $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(\text{C-N})\text{Cl}]$

Antes de sintetizar los complejos de Ru(II) con ligandos cloruro que incorporan grupos azobenceno en su estructura, se procedió a la síntesis, siguiendo el procedimiento sintético descrito por Davies, del complejo neutro

modelo **[Ru(*p*-Cym)(ppy)Cl]**, para utilizarlo con fines comparativos (ver Esquema 4.11).²⁷ En la metodología descrita por Davies se utilizaban 2.5 equiv. de NaOAc·3H₂O, sin embargo, en estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación para la síntesis de este tipo de complejos, se comprobó que mayores cantidades de base (6 equiv. de NaOAc·3H₂O) ofrecían mejores resultados en la síntesis de este tipo de complejos. Por ello, la cantidad de NaOAc·3H₂O utilizada en la síntesis será de 6 equivalentes. El complejo **[Ru(*p*-Cym)(ppy)Cl]** se sintetizó mediante la reacción entre el precursor **[Ru(*p*-Cym)Cl₂]₂** y 2.2 equiv. de **H-ppy**, en presencia de 6 equiv. de NaOAc·3H₂O como base, en CH₂Cl₂. El producto **[Ru(*p*-Cym)(ppy)Cl]** fue obtenido con un 70% de rendimiento y las señales espectroscópicas obtenidas coinciden con las publicadas previamente.²⁸



Esquema 4.11. Síntesis de complejos de Ru(II). i) **H-ppy** (2.2 equiv.), CH₂Cl₂, NaOAc·3H₂O (6 equiv.), 24 h. Rendimiento: 70%.

En Figura 4.15 se observa el espectro ¹H-RMN del complejo modelo **[Ru(*p*-Cym)(ppy)Cl]**. Se identificaron 8 señales asociadas a los protones aromáticos del ligando **ppy**. Entre 5,0–5.75 ppm se observan cuatro dobletes correspondientes a los protones aromáticos del *p*-cimeno coordinado. En el campo alto del espectro aparecen las tres señales alifáticas características del *p*-cimeno con diferentes multiplicidades: un singlete a 2.08 ppm asociado al grupo metilo (CH₃), dos dobletes en 0.84–0.99 ppm de los grupos metilo del isopropilo (CH(CH₃)₂) y un septuplete en 2.5 ppm debido al C–H del isopropilo (CH(CH₃)₂).

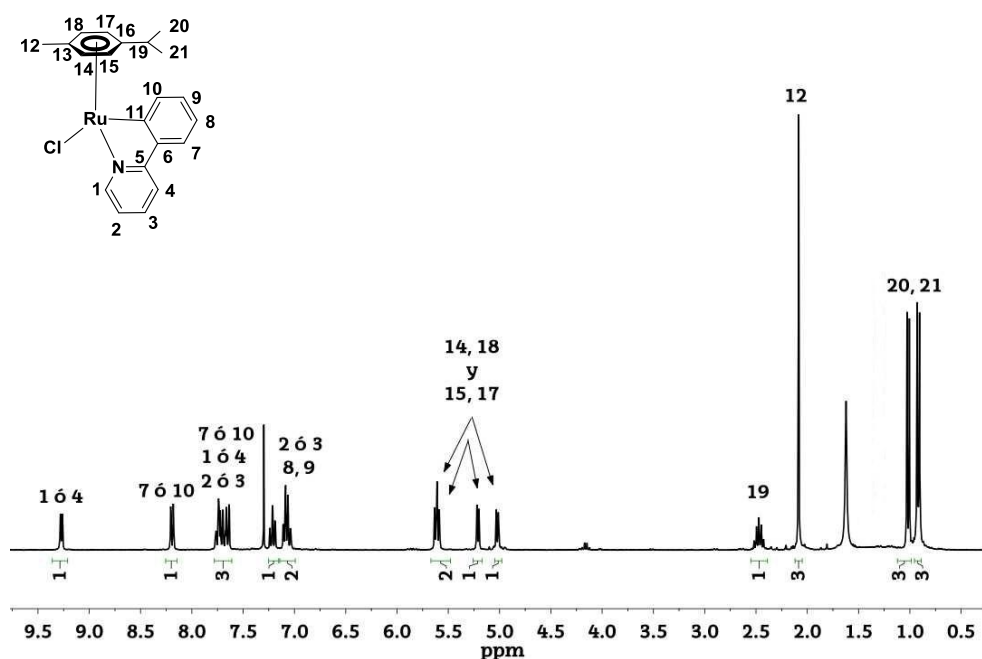
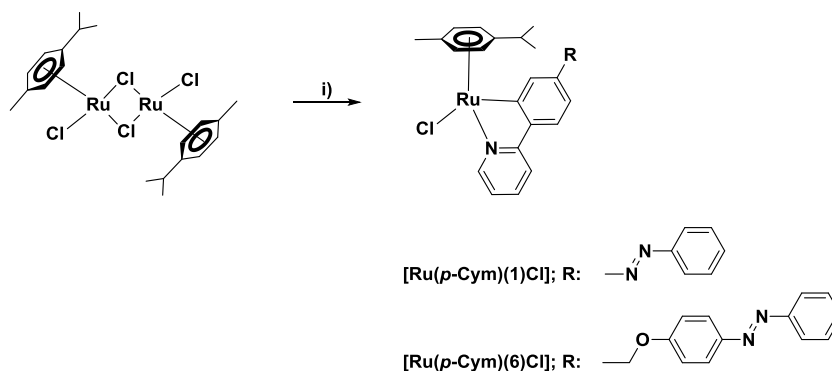


Figura 4.15. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

Siguiendo la metodología descrita anteriormente, se sintetizaron dos nuevos complejos de Ru(II) de tipo semi-sandwich que incorporan el grupo azobenceno en sus ligandos. Para ello, se utilizaron los ligandos que incorporan el grupo azobenceno en la posición *para* respecto del anillo piridina del ligando **ppy** (ligando **1**), y el ligando **6** que incorpora un espaciador $-\text{OCH}_2-$ entre el azobenceno y el ligando **ppy**. Estos compuestos se encuentran descritos en el Capítulo 2, y se utilizaron como ligandos en la síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{6})\text{Cl}]$ (ver Esquema 4.12). Al igual que el caso anterior, la reacción se basa en la reacción entre el precursor comercial $([\text{Ru}(\text{p-Cym})\text{Cl}_2]_2)$ y 2.2 equiv. del correspondiente ligando (**1** ó **6**), en presencia de 6 equiv. de $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como base, en CH_2Cl_2 . Los nuevos complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{6})\text{Cl}]$ fueron obtenidos con un 54% de rendimiento. Ambos fueron caracterizados por EA y RMN, y sus espectros y procedimiento sintético detallado se recogen en el *material complementario*.



Esquema 4.12. Síntesis de los complejos de los complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(6)\text{Cl}]$.

i) ligando **1** ó **6** (2.2 equiv.), CH_2Cl_2 , $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6 equiv.), 24 h. Rendimientos:

$[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{Cl}]$ (54%) y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(6)\text{Cl}]$ (54%).

En el espectro de ^1H -RMN del complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{Cl}]$, se observaron más señales espectroscópicas que las observadas en el espectro ^1H -RMN del complejo modelo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$. Se identificaron 17 señales asociadas a los protones aromáticos de ligando **1**. Entre 5,0–5,75 ppm se observan cuatro dobletes correspondientes a los protones aromáticos del *p*-cimeno coordinado. En el campo alto del espectro aparecen las tres señales alifáticas características del *p*-cimeno con diferentes multiplicidades: un singlete a 2,08 ppm asociado al CH_3 , dos dobletes en 0,84–0,99 ppm de los grupos metilo del $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y un septuplete en 2,5 ppm debido al C–H del $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (ver Figura 4.15).

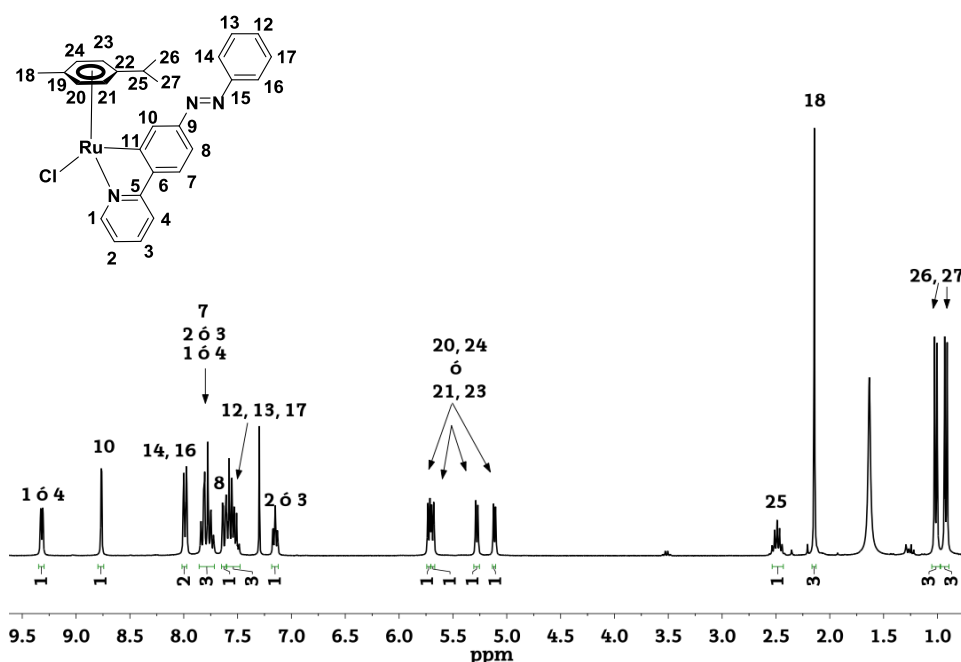


Figura 4.15. Espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

En el espectro ^1H -RMN del complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{6})\text{Cl}]$ se observan las señales espectroscópicas características del grupo *p*-cimeno (igual que en los espectros ^1H -RMN de los complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{1})\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$). El número de señales asociadas a los protones aromáticos del ligando $\mathbf{6}$ son 18, siendo el $-\text{CH}_2-$ (unidad espaciadora) la señal más representativa del complejo (5.25 ppm, doblete). Las señales se observaron en el espectro de ^1H -RMN (ver Figura 4.17).

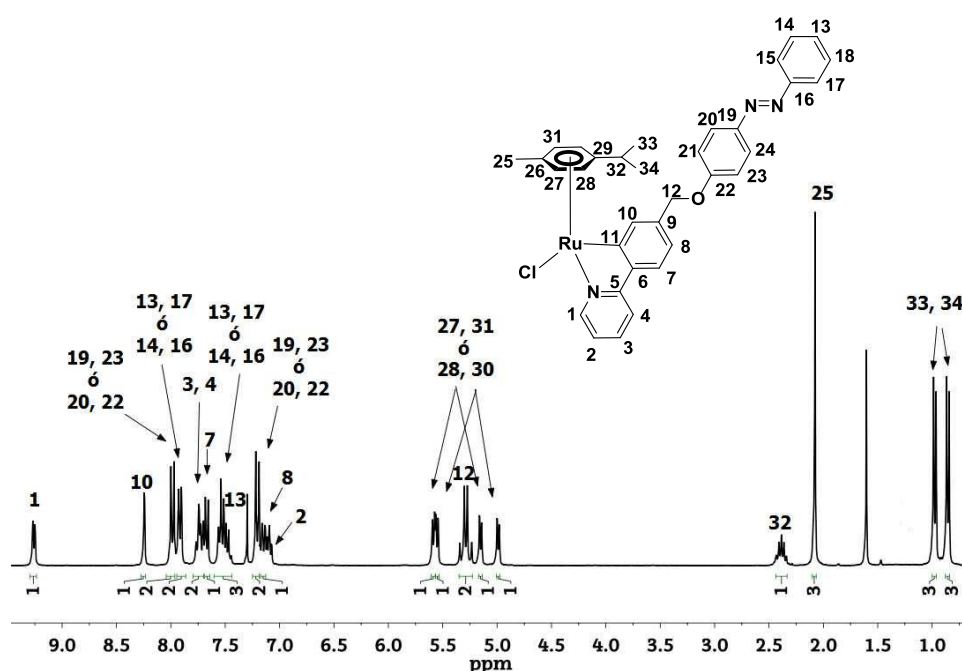


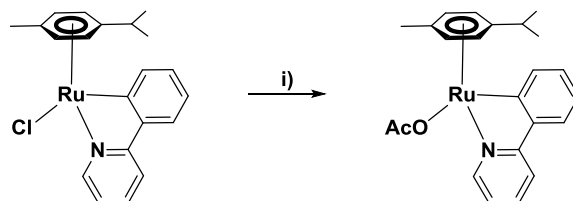
Figura 4.17. Espectro ^1H -RMN de los complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\mathbf{6})\text{Cl}]$ en CDCl_3 , 300 MHz.

4.1.4.2. Síntesis de complejos de Ru(II) con fórmula general: $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{C-N})\text{OAc}]$

Tras haber sintetizado los complejos de Ru(II) con ligandos cloruro se procedió a la síntesis de los correspondientes complejos con ligandos acetato.

Para ello, se sintetizó en primer lugar el complejo neutro modelo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{OAc}]$ para utilizarlo con fines comparativos. Se utilizó el procedimiento sintético descrito por Jutand para la síntesis de dicho complejo con un ligando acetato a partir del complejo con un ligando cloruro $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$ (ver Esquema 4.13).²⁹ El complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{OAc}]$ se sintetizó a partir de la reacción entre el complejo ($[\text{Ru}(\text{p-Cym})(\text{ppy})\text{Cl}]$, sintetizado previamente, y 10 equiv. de un abstractor de cloruro (AgOAc), en

CH₂Cl₂. El producto se obtuvo con un 69% de rendimiento como un sólido de color verde y las señales espectroscópicas obtenidas coinciden con las publicadas previamente.²⁹



Esquema 4.13. Síntesis del complejo **[Ru(p-Cym)(ppy)OAc]**. i) CH₂Cl₂, AgOAc (10 equiv.), 24 h.
Rendimiento: 69%.

En el espectro ¹H-RMN del complejo modelo **[Ru(p-Cym)(ppy)OAc]** (ver Figura 4.18), se identificaron 8 señales asociadas a los protones aromáticos del ligando **ppy**. Entre 5,0–5,75 ppm se observan cuatro dobletes correspondientes a los protones aromáticos del *p*-cimeno coordinado. En el campo alto del espectro aparecen las tres señales alifáticas características del *p*-cimeno con diferentes multiplicidades: singlete a 2,08 ppm asociado al grupo metilo (CH₃), dos dobletes en 0,84–0,99 ppm de los grupos metilo del isopropilo (CH(CH₃)₂) y un septuplete en 2,5 ppm debido al C–H del isopropilo (CH(CH₃)₂). Adicionalmente presenta a 1,95 ppm un singlete asignado al metilo del ligando acetato.

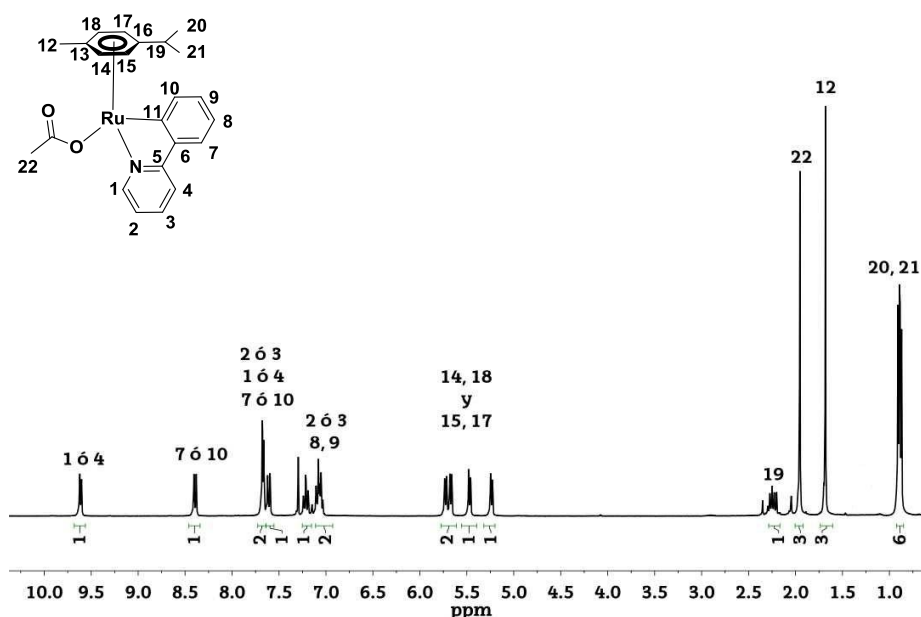
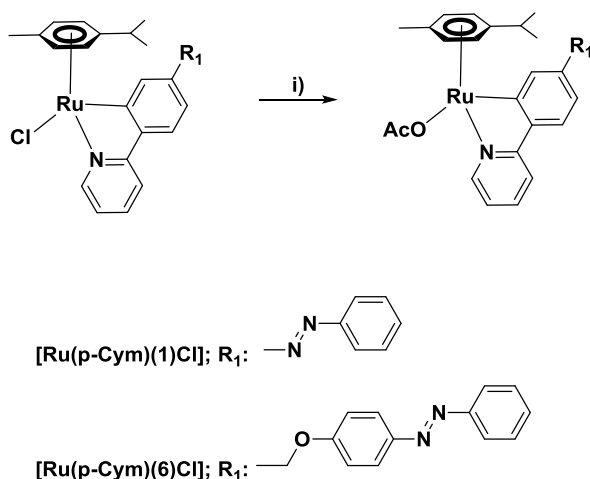


Figura 4.18. Espectro ¹H-RMN del complejo **[Ru(p-Cym)(ppy)OAc]** en CDCl₃, 300 MHz.

Basándonos en el mismo procedimiento sintético descrito anteriormente, y a partir de los complejos con ligandos cloruro $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(ppy)\text{Cl}]$, se procedió a la síntesis de los correspondientes complejos de tipo semi-sandwich con ligandos acetato que incorporaran un grupo azobenceno en su estructura (ver Esquema 4.14). Los complejos con ligandos acetato $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{OAc}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$ se obtuvieron a partir de los complejos $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{Cl}]$ sintetizados anteriormente. Dichos complejos se hicieron reaccionar con 10 equiv. de AgOAc , utilizado como abstractor de cloruros y fuente de acetato, en CH_2Cl_2 . Los nuevos complejos $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{OAc}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$ se obtuvieron con un 36% y 35% de rendimiento, respectivamente. Los complejos fueron caracterizados por RMN, y sus espectros y procedimiento sintético detallado se recogen en el *material complementario*.



Esquema 4.14. Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{OAc}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$. i) CH_2Cl_2 , AgOAc (10 equiv.), 24 h. Rendimientos: $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{OAc}]$ (36%) y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$ (35%).

A continuación se analizarán los espectros de ^1H -RMN de los complejos $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$ (ver Figura 4.19). En los espectros ^1H -RMN de los complejos $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(1)\text{OAc}]$ y $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(6)\text{OAc}]$ se observan las señales espectroscópicas características del grupo *p*-cimeno (igual que en el espectro ^1H -RMN del complejo modelo $[\text{Ru}(p\text{-Cym})(ppy)\text{Cl}]$). Los protones aromáticos del *p*-cimeno coordinado se observan como 4 señales a 5,0–5.75 ppm (dobletes). En el campo alto del espectro, aparecen las tres señales alifáticas características del *p*-cimeno: un singlete a 2.08 ppm asociado al CH_3 , dos dobletes en 0.84–0.99 ppm de los grupos metilo del

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y un septuplete en 2.5 ppm debido al C–H del $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. En ambos espectros, se observa además, en torno a 2.00 ppm, un singlete asignado al metilo del ligando acetato. La diferencia de ambos espectros radica en el número de señales espectroscópicas asociadas a los protones aromáticos del ligando **ppy**, siendo 12 para el complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{OAc}]$ y 16 para el complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(6)\text{OAc}]$. Adicionalmente, el complejo $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(6)\text{OAc}]$ presenta una señal espectroscópica (doblete) a 5,25 ppm debida a la unidad espaciadora ($-\text{CH}_2-$) que posee el ligando **6**.

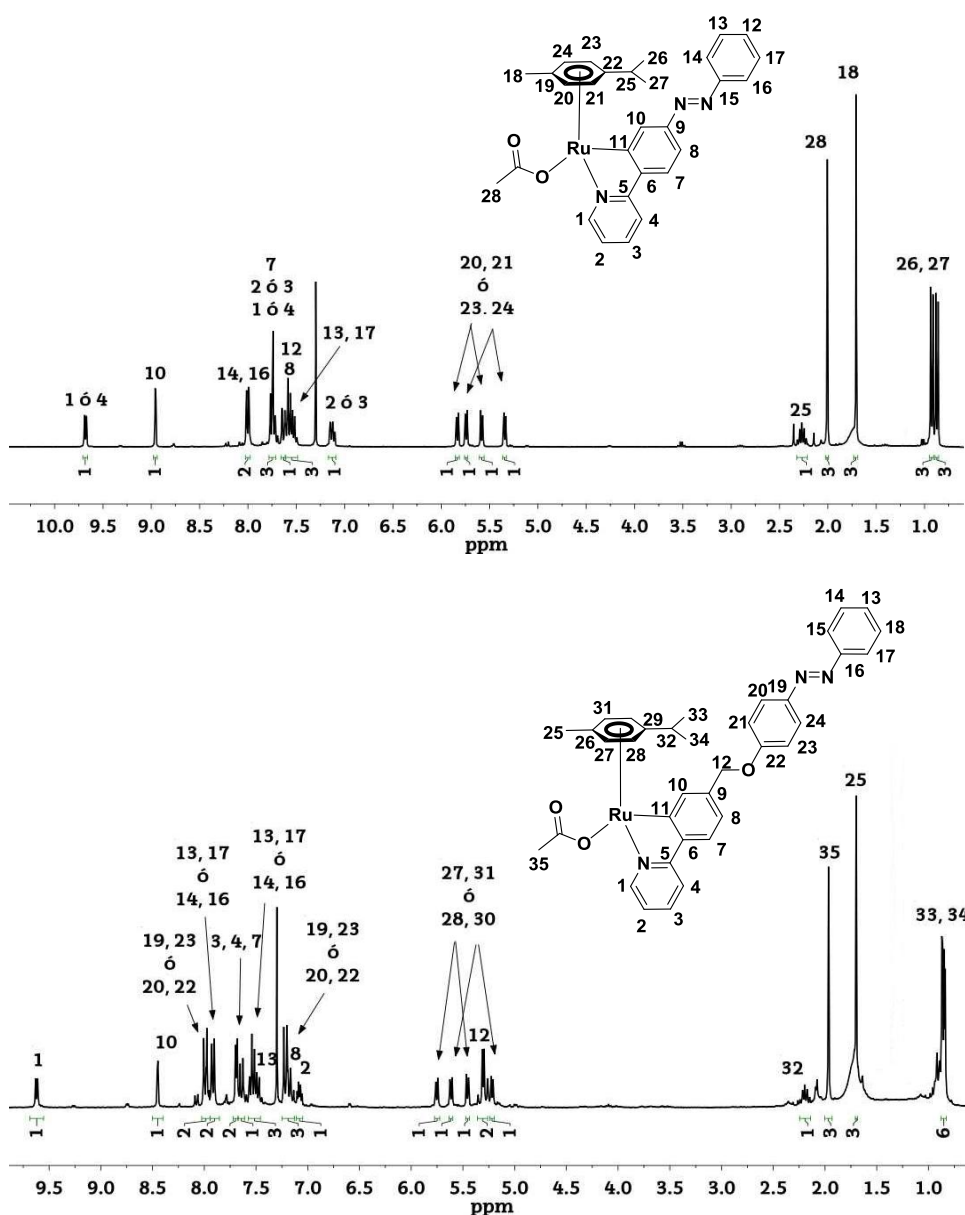


Figura 4.19. Espectros ^1H -RMN de los complejos $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(6)\text{OAc}]$ (arriba) y $[\text{Ru}(\text{p-Cym})(1)\text{OAc}]$ (abajo) en CDCl_3 , 300 MHz.

En resumen, se han sintetizado 6 nuevos complejos neutros de Ru(II) (ver Imagen 4.5).

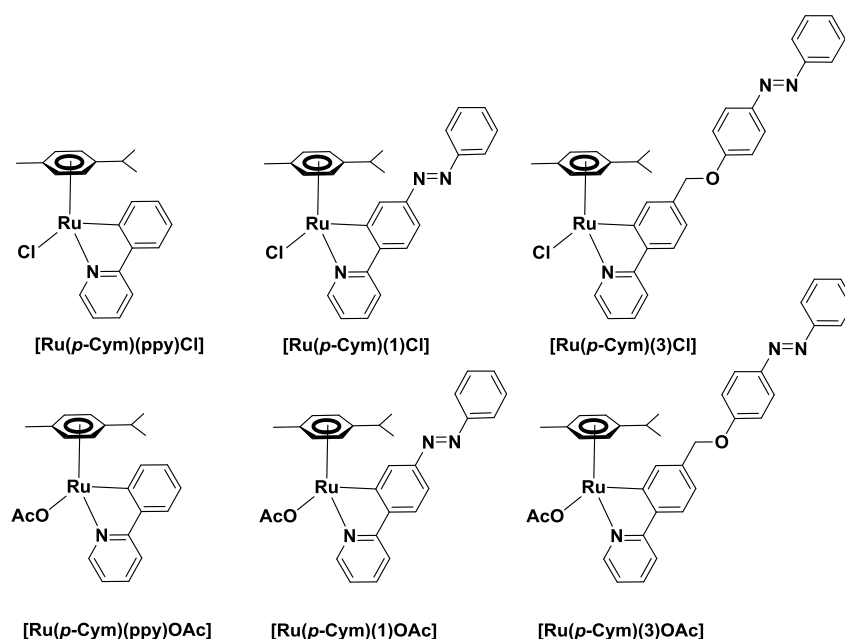


Imagen 4.5. Complejos de Ru(II) obtenidos en este trabajo de investigación.

4.1.5. ESTUDIOS DE FOTOISOMERIZACIÓN

El proceso de fotoisomerización $E \rightarrow Z$ de los complejos de Ir(III) y Ru(II) que contienen grupos azobenceno, se estudió por espectroscopia UV-vis. Las muestras se analizaron siguiendo la misma metodología descrita en capítulos anteriores. Los complejos se disolvieron en disoluciones de CH_3CN y se irradiaron durante 30 minutos a la longitud de onda atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo azobenceno ($\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$). A continuación, las disoluciones se irradiaron durante 30 min adicionales a la longitud de onda óptima (λ_{opt}) calculada individualmente para cada compuesto, siguiendo el procedimiento de Monkowius (descrito en detalle en el capítulo 2).³⁰ Los espectros de absorción de los complejos estudiados obtenidos antes y después de la irradiación se muestran en la Figura 4.20.

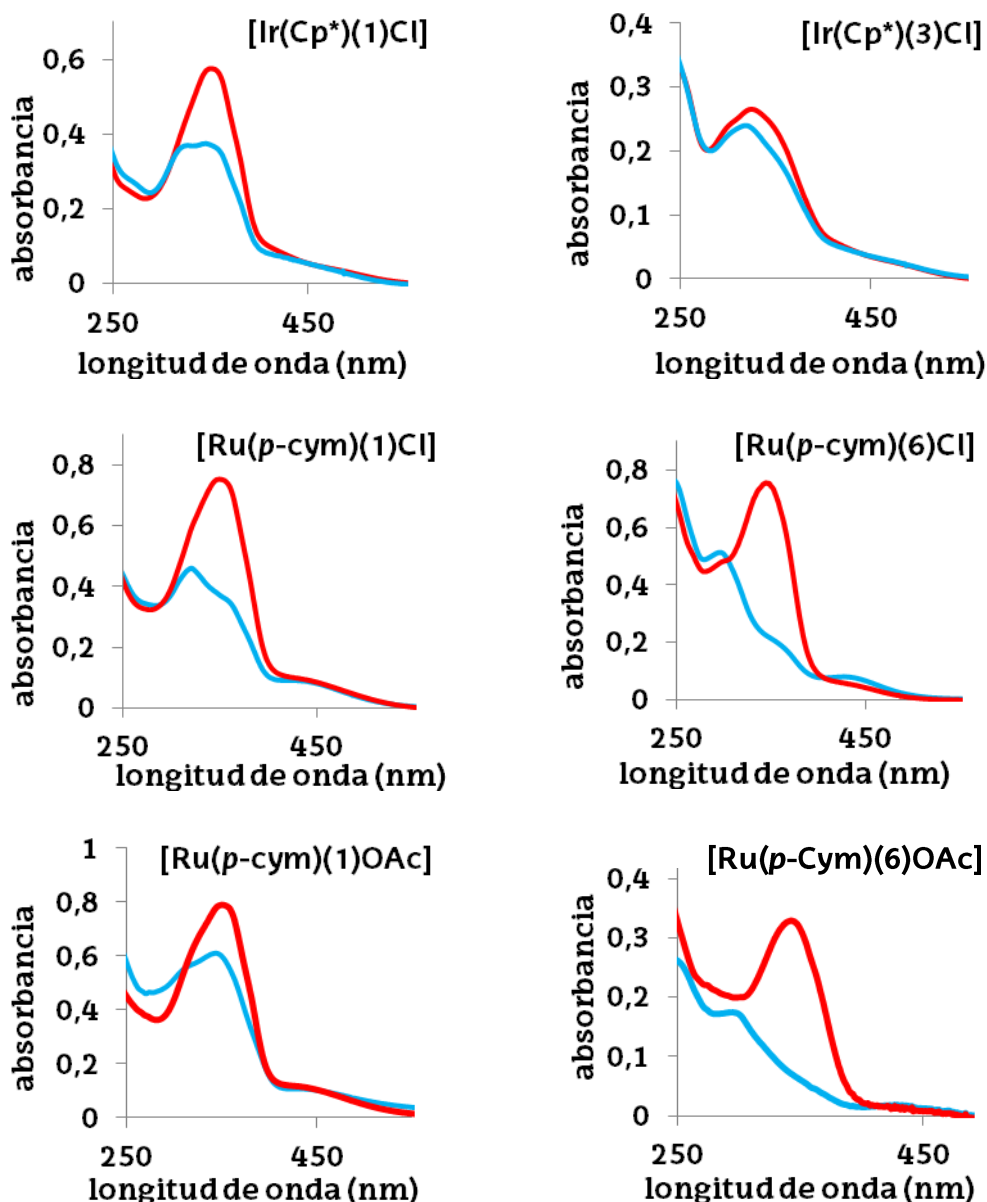


Figura 4.20. Espectros UV-vis (absorbancia vs. longitud de onda (nm)) antes (rojo) y después (azul) de la irradiación de los complejos. 30 min a $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$ y 30 min de irradiación a $\lambda_{\text{opt}} \text{CH}_3\text{CN}$ ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

En todos los compuestos, excepto en el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$, se observó la disminución de la intensidad de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del azobenceno, y el aumento de la banda menos intensa que se atribuye a la transición $n \rightarrow \pi^*$. En el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$, la falta de fotoisomerización probablemente sea debida a razones estéricas o a un efecto estabilizador de la forma *trans* tras la coordinación del metal. En el resto de los complejos, se detecta un efecto mucho mayor de la irradiación en los espectros UV-vis. Al comparar los evidentes cambios en intensidad ($\Delta \text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$)

para los complejos de Ru(II), se observa que la disminución de la intensidad de la banda asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ tras la irradiación de los complejos **[Ru(p-Cym)(1)Cl]** y **[Ru(p-Cym)(6)Cl]** fue ligeramente más pronunciada cuando el azobenceno se encontraba más alejado del centro metálico **[Ru(p-Cym)(6)Cl]** que cuando se encontraba más próximo **[Ru(p-Cym)(1)Cl]**. Además, para comparar la influencia de la naturaleza del ligando cloruro o acetato, se observó (mediante la comparación de los resultados obtenidos para los complejos **[Ru(p-Cym)(1)Cl]** y **[Ru(p-Cym)(1)OAc]**) que los complejos con ligandos cloruro experimentaron mayores cambios en intensidad ($\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$) durante la isomerización $E \rightarrow Z$, que los complejos con ligandos acetato. Aparentemente, los complejos con Ru(II) metálico presentan mayores cambios en los espectros antes y después de su isomerización que los complejos con Ir(III) metálico.

Una vez alcanzado el PSS, se estudió el proceso inverso (isomerización $Z \rightarrow E$) mediante espectroscopia UV-vis registrando los diversos espectros a intervalos de tiempo de 10 minutos hasta recuperar el espectro original (este proceso se realizó en la oscuridad a 55 °C). Se utilizó el valor de absorbancia $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$ para seguir este proceso. Como se explica en el capítulo 2, mediante el análisis de los espectros se calcularon los datos cinéticos (constantes del primer orden de velocidad y tiempos de media vida) del proceso reverso $Z \rightarrow E$ de los complejos que incorporan unidades azobenceno. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.1. Los espectros de absorción UV-vis de todos los compuestos antes y después de la irradiación se recogen en el *material complementario*.

Compuesto	λ_{irrad}^a [nm]	$\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}^b$	k [s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [s]
[Ir(Cp*)(1)Cl]	356	0.22	$1.5 \cdot 10^{-4}$	4600
[Ir(Cp*)(3)Cl]	344	0.03	$1.0 \cdot 10^{-4}$	7200
[Ru(p-Cym)(1)Cl]	358	0.39	$0.9 \cdot 10^{-4}$	8200
[Ru(p-Cym)(6)Cl]	348	0.53	$1.2 \cdot 10^{-4}$	5800
[Ru(p-Cym)(1)OAc]	361	0.19	$6.5 \cdot 10^{-4}$	1100
[Ru(p-Cym)(6)OAc]	349	0.20	$2.7 \cdot 10^{-4}$	2600

Tabla 4.1. Datos cinéticos de la isomerización $Z \rightarrow E$ en CH_3CN ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) a 55 °C. ^a Longitud de onda optimizada para la fotoisomerización $E \rightarrow Z$. ^b $\Delta\text{Abs}_{\pi \rightarrow \pi^*}$ = Absorbancia $_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (antes de la irradiación) – Absorbancia $_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (después de la irradiación).

Realizando una comparación de la serie de complejos fotocromicos sintetizados de Ir(III) y Ru(II), se observó que la velocidad de isomerización

$Z \rightarrow E$ de los complejos que contienen los ligandos cloruro presentan valores de velocidades de isomerización $Z \rightarrow E$ entre $0.9 \cdot 10^{-4}$ – $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, dicha isomerización en los complejos con ligandos acetato fue más rápida ($2.7 \cdot 10^{-4}$ – $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

En base a los resultados obtenidos, los complejos con diferentes metales de transición (por ejemplo, $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(1)\text{Cl}]$) presentan constantes de velocidad ligeramente diferentes, siendo las de los complejos de Ru(II) inferiores a los complejos de Ir(III).

Los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(1)\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$ presentan el grupo azobenceno en diferentes posiciones del fragmento fenilo del ligando **ppy** (*para* y *orto* respectivamente). El complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$ (*orto* sustituido) mostró velocidades de isomerización $Z \rightarrow E$ más lentas que el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(1)\text{Cl}]$.

Adicionalmente, se observó que alejando el azobenceno del centro metálico mediante un espaciador $-\text{OCH}_2-$, como ocurre en el complejo $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-Cym})(6)\text{Cl}]$, la estabilidad del isómero *cis* en el PSS es menor que la del complejo $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ que posee el azobenceno más cerca del Ru(II); el complejo $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-Cym})(1)\text{Cl}]$ presenta tiempos de vida media superiores a los del complejo $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-Cym})(6)\text{Cl}]$.

4.2 REFERENCIAS

- ¹ J. Liu, X. Wu, J. A. Iggo and J. Xiao, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 782–809.
- ² X. F. Wu, X. H. Li, M. McConville, O. Saidi and J. L. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 247, 153–158.
- ³ K. Fujita and R. Yamaguchi, *Synlett*, **2005**, 560–571.
- ⁴ J. D. Blakemore, N.D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16017–16029.
- ⁵ V. Ritleng, C. Sirlin and M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1731–1770.
- ⁶ J. Yang, S. Liu, J-F. Zheng and J. Zhou, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 6248–6259.
- ⁷ A. Shen, Y-C. Hu, T-T. Liu, C. Ni, Y. Luo and Y-C. Cao, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 2055–2058.
- ⁸ T. Tagata and M. Nishida, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9412–9415.
- ⁹ M. Nishida and T. Tagata, *JP patent*, **2003**, JP2003128641.
- ¹⁰ T. Tomon, T. Koizumi, and K. Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 285–293.
- ¹¹ O. G. Parchment, N. A. Burton and I. H. Hillier, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 203, 46–48.
- ¹² T. J. Donohoe, L. P. Fishlock and P. A. Procopiou, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 285–288.
- ¹³ C. Scheeren, F. Maasarani; A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. Le Goff and L. Ricard, *Organometallics*, **2007**, 26, 3336–3345.
- ¹⁴ L. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12414–12419.
- ¹⁵ K. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori and R. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 9, 2278–2281.
- ¹⁶ J. Kang, W., P. M. Maitlis and K. Moseley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5970.
- ¹⁷ P. Patel and S. Chang, *Org. Lett.*, **2014**, 16, 3328–3331.
- ¹⁸ M. Hirano, Y. Yanagisawa, E. Mulyadi, N. Komine and S. Komiya, *Organometallics*, **2014**, 33, 1235–1244.
- ¹⁹ B. Liu, Y. Fan, Y. Gao, C. Sun, C. Xu and J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 468–473.
- ²⁰ Y.-K. Sau, X.-Y. Yi, K.-W. Chan, C.-S. Lai, I. D. Williams and W.-H. Leung, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1399–1404.
- ²¹ T. P. Brewster, W. C. Ou, J. C. Tran, K. I. Goldberg, S. K. Hanson, T. R. Cundari and D. M. Heinekey, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 3034–3038.

- ²² R. Kawahara, K. Fujita and R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3643–3646.
- ²³ H. Vazquez-Villa, S. Reber, M. A. Ariger and E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8979–8981.
- ²⁴ L. S. Park-Gehrke, J. Freudenthal, W. Kaminsky, A. G. DiPasquale and J. M. Mayer, *Dalton Trans.*, **2009**, 1972–1983.
- ²⁵ R. Corberan, M. Sanau and E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3974–3979.
- ²⁶ A. Prades, M. Poyatos and E. Peris, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352, 1155–1162.
- ²⁷ Y. Boutadla, O. Al-Duaij, D. L. Davies, G. A. Griffith, and K. Singh, *Organometallics*, **2009**, 28, 433–440.
- ²⁸ J.-P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian and N. Kyritsakas-Gruber, *Organometallics*, **2004**, 23, 5757–5767.
- ²⁹ E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf and A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10161–10170.
- ³⁰ M. Kaiser, S. P. Leitner, C. Hirtenlehner, M. List, A. Gerisch and U. Monkowius, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14749–14756.

Capítulo 5.

Hidrosililación de iminas

En este trabajo de investigación, se han sintetizado nuevos complejos de Ir(III) y Ru(II) de tipo semi-sandwich con ligandos derivados de fenilpiridina que contienen un fragmento azobenceno. Estos compuestos se diseñaron con la intención de estudiar si el fotocromismo del grupo azobenceno se mantenía una vez coordinado el ligando al centro metálico (como se ha estudiado en el capítulo anterior), y de ser así su posible efecto cuando estos compuestos se utilizan como catalizadores. El objetivo es la obtención de catalizadores fotomodulables.

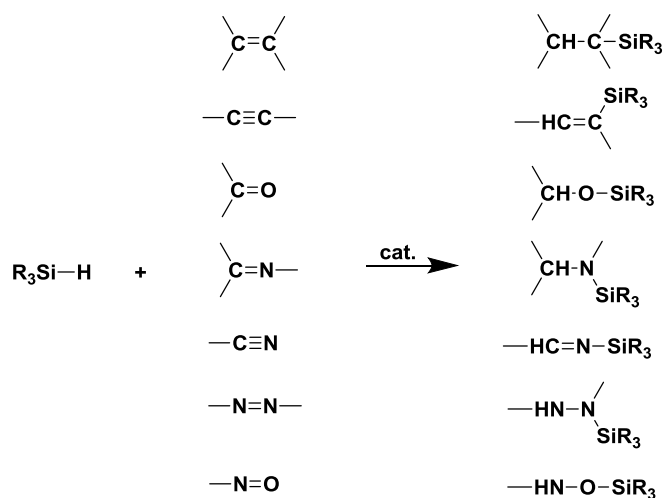
La obtención de sistemas catalíticos fotomodulables es un reto complicado de alcanzar ya que existen una serie de requisitos que deben tenerse en cuenta:

- 1) Como se ha comentado en la introducción de este trabajo de investigación, el isómero *trans* del azobenceno es termodinámicamente más estable que el isómero *cis*. Debido a esta mayor estabilidad termodinámica, hay que evitar el uso de elevadas temperaturas para maximizar la proporción de isómero *cis* en el PSS tras la irradiación.
- 2) Es importante que las reacciones sean rápidas, o como mínimo con tiempos de reacción que garanticen la estabilidad del *cis* durante el proceso, aunque este requisito se puede evitar manteniendo el proceso bajo irradiación constante cuando se desee observar el efecto del isómero *cis* del catalizador.
- 3) El último requisito es que la isomerización de este grupo azo produzca algún cambio en la selectividad o actividad de la catálisis. Para ello la isomerización debe introducir una modificación estérica o electrónica importante del sitio activo del catalizador.

Tras un análisis bibliográfico, se encontraron tres posibles procesos catalíticos en los que este tipo de sistemas son activos y que cumplieran los requisitos mencionados anteriormente: la oxidación deshidrogenativa de alcoholes,¹ la deshidrogenación de amoníaco borano^{2,3,4} y la hidrosililación de iminas.⁵ Se realizaron estudios preliminares de las tres reacciones catalíticas con los complejos sintetizados en este trabajo. Sólo se obtuvieron resultados prometedores en la reacción de hidrosililación de iminas, por ello, será la única que se discutirá en detalle.

5.1. HIDROSILILACIÓN

La hidrosililación se define como una reacción de reducción de dobles o triples enlaces (carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, nitrógeno-nitrógeno o nitrógeno-oxígeno) como consecuencia de la transferencia de un hidruro y un silano desde un agente hidrosililante orgánico o inorgánico (ver Esquema 5.1). Como resultado de esta reacción se obtienen silil derivados que poseen una gran versatilidad en síntesis orgánica.⁶



Esquema 5.1. Ejemplos de reacciones de hidrosililación para la obtención de diversos compuestos silil derivados.

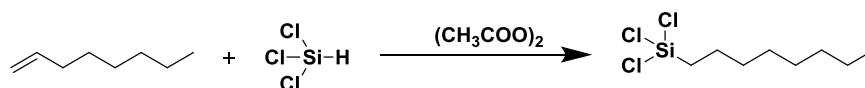
La reactividad del enlace Si-H del agente hidrosililante depende de las propiedades fisicoquímicas del hidruro y del átomo de silicio. Dichas propiedades se basan fundamentalmente en dos factores: por un lado, el átomo de silicio presenta una baja electronegatividad (1.7) en comparación con el átomo de hidrógeno (2.1), y por lo tanto, la polaridad del enlace covalente $\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ será opuesta, por ejemplo, a la de un enlace $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. De este modo, los silanos son capaces de sufrir reacciones tanto a través del ataque de un nucleófilo sobre el átomo de silicio y/o por un ataque electrofílico sobre el hidruro, promoviendo en cualquiera de los casos la ruptura heterolítica del enlace Si-H. Por otro lado, la energía del enlace Si-H es relativamente baja (76 kcal/mol) si se compara con un enlace C-H (99 kcal/mol); este hecho facilita la ruptura homolítica del enlace Si-H, llevando a la formación de radicales libres.⁷

Por todo ello, la utilización de catalizadores parece una opción atractiva, en la reacción de hidrosililación de enlaces múltiples, ya que pueden promover la ruptura homo- o heterolítica del enlace Si-H, y su posterior adición sobre los compuestos insaturados.

Aunque la hidrosililación puede catalizarse por radicales libres generados durante la reacción, en este trabajo de investigación nos centraremos en el estudio de los catalizadores basados en complejos de metales de transición.^{8,9} Para facilitar la posterior interpretación de los resultados obtenidos, se describirán brevemente los mecanismos generalmente aceptados tanto para catalizadores basados en metales de transición, como para catalizadores nucleofílicos o electrofílicos no organometálicos activos en este proceso.¹⁰

5.1.1. ANTECEDENTES

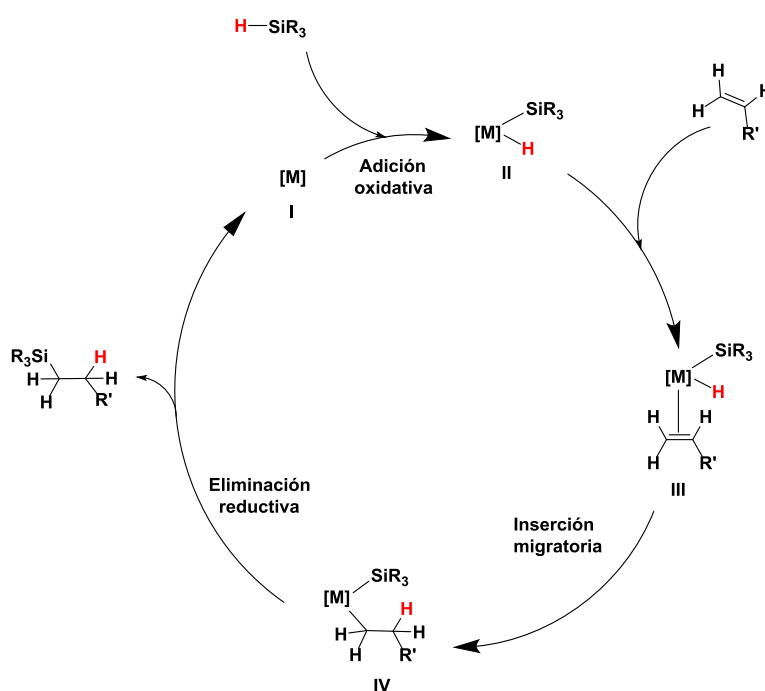
El primer ejemplo de una reacción de hidrosililación data de 1947, cuando Sommer publicó la reacción entre 1-octeno y triclorosilano, en presencia de peróxido de diacetilo cuya descomposición catalizaba el proceso mediante la generación de radicales libres, obteniendo el correspondiente compuesto silil derivado con un rendimiento del 46% (ver Esquema 5.2).¹¹



Esquema 5.2. Reacción de hidrosililación de 1-octeno descrita por Sommer.

Pese a que la actividad de algunos metales como catalizadores para este proceso se encontraba en la literatura en forma de patentes, no fue hasta 1957, cuando el interés científico por dicha reacción incrementó, debido a un estudio comparativo en el que se discutía la actividad catalítica de diferentes compuestos metálicos. Entre ellos destacaba el ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆),¹² aunque posteriormente se confirmó que en realidad la actividad observada se debía a nanopartículas metálicas.¹³ Desde entonces el estudio y la utilización de esta reacción, tanto a nivel industrial como en grupos académicos, ha aumentado enormemente.

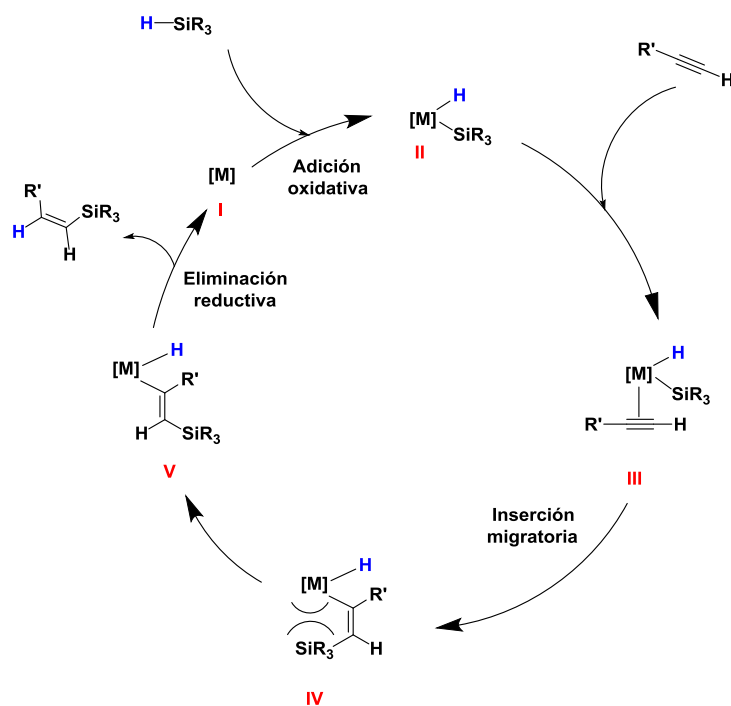
El mecanismo generalmente aceptado para la reacción de hidrosililación con metales de transición se basa en el publicado en 1965 por Chalk y Harrod,¹⁴ que se presenta en la Esquema 5.3.



Esquema 5.3. Mecanismo general de la reacción de hidrosililación de alquenos propuesta por Chalk-Harrod.

La primera etapa del mecanismo de reacción se basa en la adición oxidativa del silano (H-SiR_3) sobre el complejo metálico. A continuación, se da la coordinación del alqueno ($\text{CH}_2=\text{CHR}'$) al centro metálico. Después se produce la inserción migratoria del alqueno coordinado en el enlace M-H ; en este proceso el carbono menos sustituido se une al metal dando lugar a la especie IV. Esta especie experimenta una eliminación reductiva liberando el compuesto silil-alquil derivado y regenerando el complejo metálico activo.

Más tarde, los mismos autores describieron un mecanismo alternativo para este tipo de reacción, debido a que la anterior propuesta no era coherente con los resultados obtenidos en las reacciones de hidrosililación de alquinos. Con el mecanismo anterior, en éste proceso, únicamente se podía explicar la formación de vinil silanos *trans*, que es la especie termodinámicamente más estable, pero nunca la de su isómero *cis*, que también era observado experimentalmente. La necesidad de explicar la formación del isómero *cis* llevó a la propuesta de un nuevo ciclo catalítico, denominado mecanismo de Chalk-Harrod modificado (ver Esquema 5.4).¹⁵



Esquema 5.4. Mecanismo general de la reacción de hidrosililación de alquinos (Chalk-Harrod modificado).

Este nuevo mecanismo se diferencia del anterior en que la inserción del sustrato se produce en el enlace M-Si en lugar de en enlace M-H. El complejo resultante sufre una isomerización como consecuencia de una repulsión de origen estérico entre el silano y el metal, para dar lugar así al complejo de alquenilo *pro-cis*. Finalmente, mediante la eliminación reductiva se llega a la formación del compuesto vinil silano *cis*. En la actualidad, en la bibliografía existe cierta controversia sobre el mecanismo exacto de la isomerización $IV \leftrightarrow V$.

Ambos mecanismos son generalmente aceptados para las reacciones de hidrosililación de diferentes sustratos con catalizadores organometálicos. Sin embargo, en este trabajo de investigación, se centrará únicamente en las reacciones de hidrosililación de iminas.

5.1.2 HIDROSILILACIÓN DE IMINAS

En la actualidad, existen aproximadamente 136 referencias describiendo la hidrosililación de iminas (aldiminas y cetiminas) en la literatura. De ellas casi el 70% corresponden a los últimos diez años, tal y como

podemos comprobar en la Figura 5.1, y aparentemente, su interés científico sigue en pleno crecimiento.

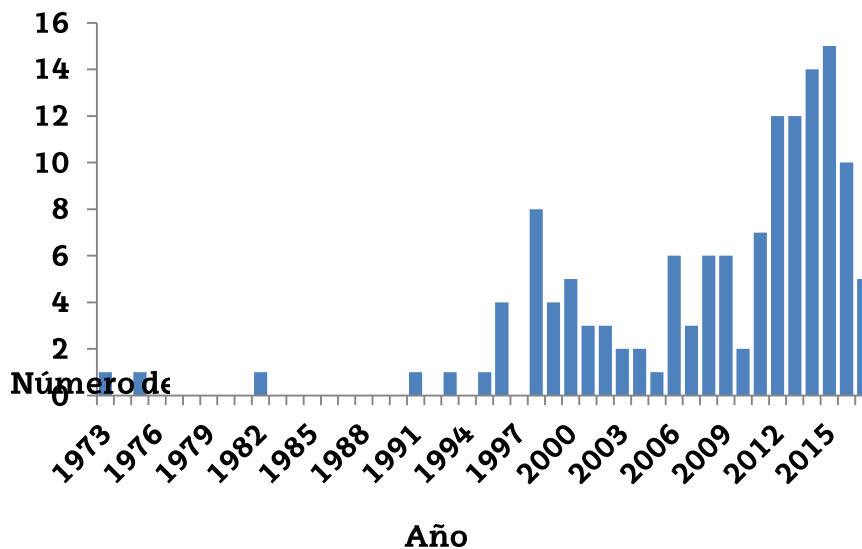
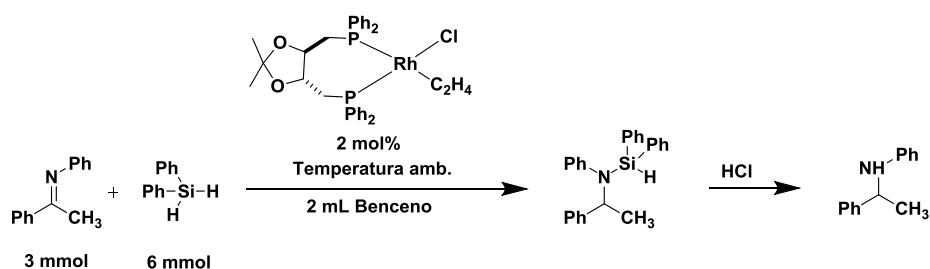


Figura 5.1. Gráfica representativa del número de publicaciones por año centradas en la reacción de hidrosililación de iminas.

Aunque en este trabajo de investigación no se abordará la reacción de hidrosililación asimétrica, una gran parte del interés científico de esta reacción está motivado por la necesidad de obtener aminas quirales, debido a sus diversas aplicaciones como productos farmacéuticos y/o productos químicos agrícolas.¹⁶

Existen numerosos métodos sintéticos descritos para la obtención de aminas a partir de iminas, como son la reducción mediante la utilización de hidruro de aluminio y litio (LiAlH_4) o la reducción catalítica vía hidrogenación con hidrógeno molecular o mediante hidrogenación por transferencia.¹⁷ Sin embargo, la reacción de hidrosililación catalítica de iminas es uno de los métodos más prometedores en comparación con los mencionados anteriormente debido a que, en general, se observa una alta selectividad, funciona bajo condiciones de reacción suaves, y utiliza hidrosilanos (económicos) como agentes reductores.¹⁸

Tal y como recoge Riant en el capítulo de hidrosililación de iminas del libro *Modern reduction methods*,¹⁸ el primer ejemplo de obtención de aminas mediante hidrosililación catalítica de una imina fue descrito por Kagan en 1973 utilizando un complejo de Rh(I) con el ligando quiral DIOP como catalizador y difenilsilano como agente reductor (ver Imagen 5.5).^{19,20}



Esquema 5.5. Reacción de hidrosililación de iminas con el catalizador $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}(\text{DIOP})]$.

Dicha reacción produjo en un solo paso a partir de iminas las correspondientes aminas N-sililadas que se transforman fácilmente en las correspondientes aminas quirales a través de una etapa de hidrólisis adicional con HCl, llamada protodesililación, con altos rendimientos de reacción. El tiempo de reacción varía desde varias horas a días dependiendo de la amina o silano utilizados. La ruta catalítica propuesta se basa en el mecanismo clásico descrito por Chalk-Harrod.

5.1.2.1. Catalizadores nucleófilos/electrófilos

El uso de metales de transición no es imprescindible en la reacción de hidrosililación de iminas. Existen catalizadores basados tanto en bases como en ácidos de Lewis (no necesariamente organometálicos) que son efectivos en condiciones suaves de reacción. A continuación se describen algunos ejemplos representativos.

- Bases de Lewis

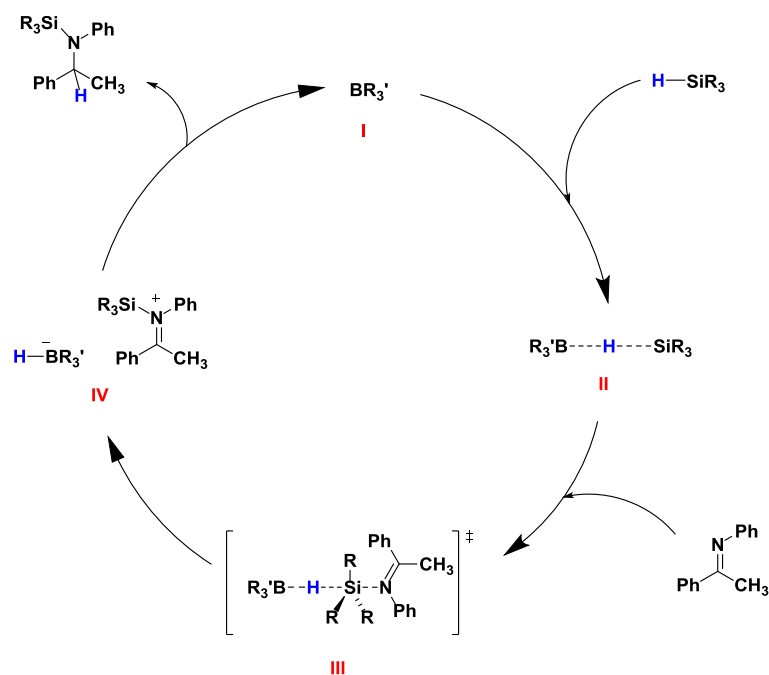
Como se ha mencionado anteriormente, la activación del silano se puede facilitar mediante la utilización de bases de Lewis. En la Tabla 5.1 se recogen algunos de los organocatalizadores de este tipo de que presentan mejores resultados en la hidrosililación de iminas, concretamente en cetiminas. En general, la carga de catalizador utilizada en estos sistemas es de un 10 mol% a bajas temperaturas (-20 – 0 °C). Dichos compuestos activan el silano mediante la eliminación del protón produciendo la especie activa (anión triclorosililo). Desafortunadamente, aunque se han hecho muchos estudios para aclarar el mecanismo de reacción de la hidrosililación de iminas catalizado por bases de Lewis, todavía no está claro y es objeto de controversia.

Ref.	Año	Catalizador	Ejemplo	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
21	2006	Derivados de N-formamidas		48	63–99
22	2012	Derivados de 2-piridil-oxazolinas		24	47–94
23	2014	Derivados de picolinamidas		18	75–99
24	2016	Derivados de óxido de fosfina		4	81–94

Imagen 5.1. Algunos de los catalizadores de tipo base de Lewis más efectivos en la reacción de hidrosililación de iminas.

- Ácidos de Lewis

Los catalizadores de tipo ácido de Lewis más comúnmente empleados en este proceso son boranos deficientes en electrones, como por ejemplo BF_3 o $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^{25,26,27,28,29,30} Estos compuestos se utilizan en numerosas transformaciones orgánicas por su capacidad de activar grupos carbonilo. De hecho, durante algún tiempo se pensó que su actividad en la reacción de hidrosililación podía deberse a que jugasen un papel importante en la activación de la imina, facilitando su reacción con el silano. Sin embargo, en el año 2000, el grupo de Piers, publicó evidencias experimentales que demostraban que en realidad el papel de estos ácidos de Lewis es, como en el caso anterior, la activación del enlace Si–H, facilitando la ruptura heterolítica del enlace Si–H. Además, en ese trabajo se puso de manifiesto el papel fundamental que tiene en el ciclo catalítico el par iónico silil iminio/borohidruro, proponiendo un ciclo catalítico, denominado comúnmente ciclo de Piers, que se muestra en el Esquema 5.6.



Esquema 5.6. Mecanismo general de la reacción de hidrosililación de iminas (utilizando N-(1-feniletilideno)anilina como sustrato modelo) con catalizadores basados en ácidos de Lewis según referencia 25.

Según el mecanismo propuesto por Piers, la reacción se inicia mediante la interacción electrofílica entre el ácido de Lewis y el hidruro del silano formando la especie activada II. A continuación, se produce un ataque nucleofílico de la imina sobre el átomo de silicio (activado), a través de un intermedio de tipo Sn_2 , y la ruptura heterolítica del enlace $Si-H$, en la que el borohidruro es el grupo saliente, formándose el par iónico catión silil iminio/anión borohidruro (IV). Finalmente, se da un ataque nucleofílico del borohidruro sobre este catión dando el correspondiente silil derivado y regenerando el catalizador.²⁵

Con este tipo de catalizadores (BF_3 o $B(C_6F_5)_3$) se han logrado excelentes rendimientos en bajos tiempos de reacción (30 min–4 h). Generalmente las reacciones se llevan a cabo con cargas de catalizador de 5–10 mol% a temperatura ambiente.

Sin embargo, en los últimos años, el grupo de investigación de Oestreich realizó un descubrimiento muy interesante respecto a la utilización de este tipo de catalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas que contienen hidrógenos α enolizables. En concreto, utilizando como catalizador un derivado del $B(C_6F_5)_3$ se identificó de forma inesperada, mediante resonancia

magnética nuclear de las mezclas de reacción, aminas libres y enaminas N-sililadas en proporciones equimoleculares como intermedios de dicha reacción (ver Figura 5.2).³¹

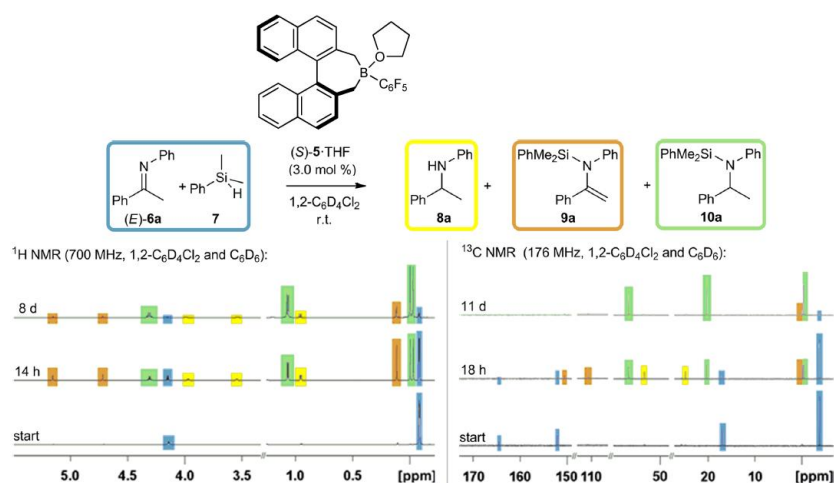
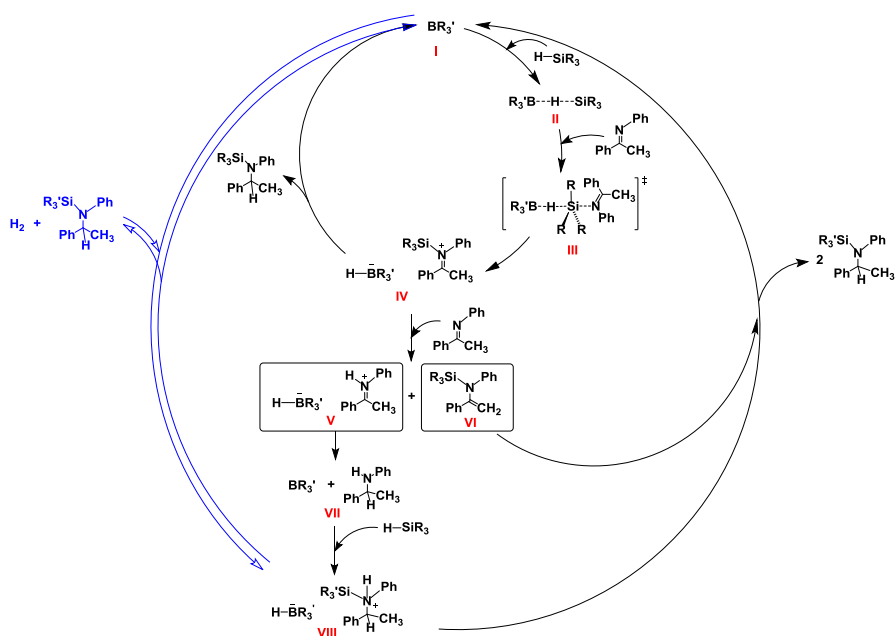


Figura 5.2. Espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación de imina con un derivado del B(C₆F₅)₃ como catalizador (3 mol%) a diferentes tiempos de reacción en C₆D₄Cl₂ y C₆D₆, 700 MHz.³¹

Para poder explicar la presencia de dichas especies, el grupo de Oestreich propuso un nuevo mecanismo operativo con este tipo de sustratos y que complementa el ciclo propuesto por Piers (ver Esquema 5.7).



Esquema 5.7. Mecanismo general de la reacción de hidrosililación de iminas enolizables (utilizando N-(1-feniletílen)anilina como sustrato modelo) con el catalizador derivado del B(C₆F₅)₃ postulado por Oestreich. Las líneas de color azul hacen referencia a un posible mecanismo de reacción alternativo.

Como en el mecanismo general de Piers, la reacción comienza con la activación del hidruro del silano por el catalizador y a continuación se produce un ataque nucleofílico de la imina sobre el silano activado produciendo la correspondiente ruptura heterolítica del enlace Si-H para obtener la especie catiónica silil iminio y un hidruro de boro aniónico. A diferencia del mecanismo tradicional, en esta ocasión, se produce la desprotonación de la especie catiónica silil iminio (IV) mediante una reacción con la propia imina (el sustrato) produciendo dos especies, un ion iminio con hidruro de boro como contraión (V) y la enamina N-sililada (VI). Después, se da un ataque nucleofílico del boro hidruro sobre el ion iminio (V) dando como resultado la amina libre (VII) y regenerando el catalizador. Es importante destacar que si este mecanismo está operativo, la enamina N-sililada y la amina libre se forman en proporciones estequiométricas (tal y como se observaba por ^1H -RMN). A continuación, se produce un ataque nucleofílico de la amina sobre el silano activado produciendo la ruptura heterolítica del enlace Si-H para obtener la especie catiónica silil amonio (VIII) y un hidruro de boro aniónico. La especie catiónica VIII actúa como un ácido de Brönsted, protonando la enamina N-sililada y formando nuevamente el ion iminio con hidruro de boro como contraión (IV); además se libera el correspondiente silil derivado. Finalmente, tras un ataque nucleofílico del boro hidruro sobre este catión (IV) se forma el silil derivado y se regenera el catalizador.

Adicionalmente, Oestreich estudió de forma independiente la posible hidrosililación directa de la a partir de la amina libre (VII). Para ello, estudió por resonancia magnética nuclear, el mecanismo de reacción de hidrosililación de dicha especie. En los espectros ^1H -RMN obtenidos, aunque a las 24 horas de reacción todavía no se había completado el proceso, identificó las señales debidas a la amina N-sililada y H_2 . Oestreich postuló que la especie catiónica silil amonio (VIII) y el hidruro de boro aniónico, formados a partir la ruptura heterolítica del enlace Si-H producida por el ataque nucleofílico de la amina sobre el silano activado, podían formar también la amina N-sililada (liberando H_2) a partir de una reacción acido-base. Este mecanismo se vería favorecido en sistemas abiertos en los que la liberación de hidrógeno está facilitada.

5.1.2.2. Catalizadores basados en metales de transición

Existen muchos ejemplos de catalizadores basados en complejos de metales de transición efectivos en la reacción de hidrosililación de iminas. Los metales más frecuentemente utilizados, son iridio, rodio o rutenio, o incluso, otros más abundantes y económicos como titanio, zinc, níquel, aluminio o hierro. Además existen en la literatura algunos ejemplos minoritarios de complejos de metales como el iterbio³² y el paladio³³ que también son efectivos en dicha reacción.

- Catalizadores basados en titanio, zinc, níquel, aluminio y hierro

El estudio de sistemas catalíticos basados en estos metales está motivado por razones económicas. A continuación se describen algunos de los complejos más efectivos.

Titanio. A mediados de los años noventa, el grupo de investigación de Buchwald realizó un trabajo exhaustivo en el desarrollo de catalizadores basados en este metal para la reacción de hidrosililación de iminas, concretamente cetiminas. Buchwald desarrolló un nuevo catalizador de titanio (difluoruro de titanoceno) que resultó ser muy efectivo en la hidrosililación de iminas (ver Figura 5.3).^{34,35,36,37} Dicho catalizador ofrecía resultados más prometedores que los descritos hasta el momento, ya que bajo condiciones suaves de reacción, y con bajas cargas de catalizador (0.02–2.5 mol%), ofrecía altos rendimientos (64–97%) a bajos tiempos de reacción (12 h).

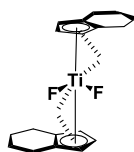


Figura 5.3. Complejo catalítico de titanio desarrollado por Büchwald.

Zinc. El grupo de investigación de Yun,^{38,39} fue pionero en el desarrollo de nuevos complejos catalíticos basados en zinc. Describieron una familia de complejos de dicho metal, con diversos ligandos diamina, que presentaban altos rendimientos de reacción en hidrosililación de iminas (cetiminas). En la Figura 5.4 se muestran algunos ejemplos de los ligandos más efectivos descritos para este tipo de catalizadores. En general, las reacciones

proporcionan conversiones superiores al 88% con una carga de catalizador del 5% en 12 horas. Recientemente, se ha publicado un sistema basado en un catalizador de Zinc con ligandos diamina que presenta buenos resultados incluso en ausencia de disolvente.⁴⁰

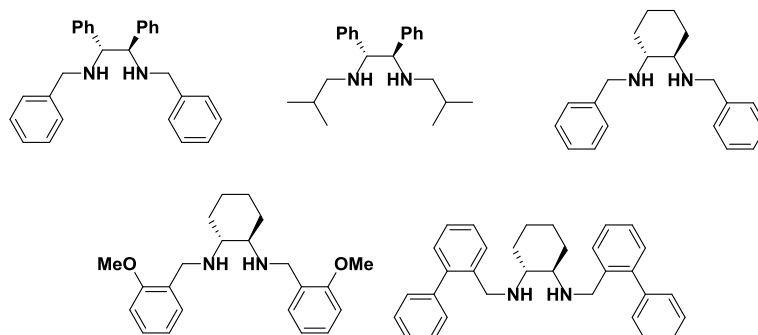


Figura 5.4. Ligandos más efectivos utilizados con catalizadores de zinc en la reacción de hidrosililación de iminas.

Otros. Además de los metales mencionados anteriormente, se han desarrollado también complejos efectivos para esta reacción basados en metales como níquel, hierro y aluminio. Los ensayos se han realizado tanto en hidrosililación de cetiminas como de aldiminas, obteniendo resultados mucho más prometedores en estas últimas (ver Tabla 5.2).

Ref.	Año	Ejemplo	Temp. (°C)	Carga de Catalizador (mol%)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
41	2012		100	1	0.5	≥98
42	2013		25	1	17	84–90
43	2016		25	0.05	12	66–96

Tabla 5.2. Algunos de los catalizadores basados en aluminio, níquel y hierro más efectivos en la reacción de hidrosililación de iminas.

- Catalizadores basados en rodio, rutenio e iridio

En general, la mayor parte de los ejemplos de este tipo de catalizadores se basan en complejos formados a partir de precursores metálicos de rodio, rutenio o iridio con ligandos difosfinas. Sin embargo, ligandos del tipo N,N o P,N dadores también demostraron ser útiles en este tipo de reacciones.^{44,45}

En la Tabla 5.3 se recogen algunos de los catalizadores más eficientes, y más relevantes para este trabajo, utilizados en hidrosililación de iminas, basados en iridio, rutenio y rodio. Dichos complejos, con bajas cargas de catalizador (1 mol%), presentan altos rendimientos de reacción en tiempos inferiores a 1 hora.

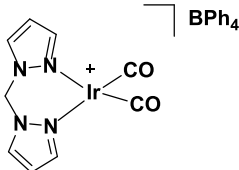
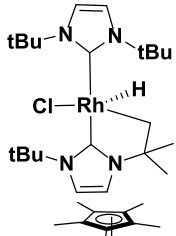
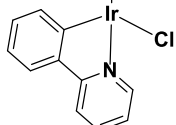
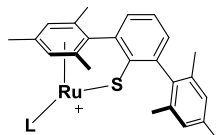
Entrada	Ref.	Año	Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	46	2005		25	10	100
2	47	2012		50	60	99
3	5	2015		25	25	100
4	48	2017	 <p>L = Et₃P ó Ph₃P</p>	25	180	96

Tabla 5.3. Algunos de los catalizadores basados en rodio, rutenio e iridio más efectivos en la reacción de hidrosililación de iminas.

Tal y como se recoge en la Tabla 5.3, el complejo [Ir(bpm)(CO)₂]⁺BPh₄⁻ (bpm = bis(pirazol-1-il)metano) resultó ser muy eficiente en la síntesis de aminas a partir tanto de cetiminas como aldiminas, obteniéndose excelentes conversiones en breves períodos de reacción, utilizando metanol como

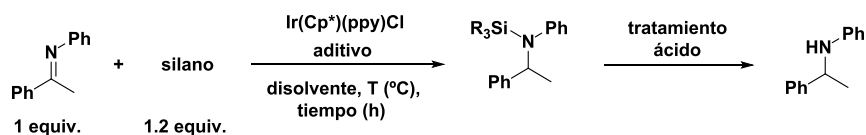
disolvente. Este tipo de complejos ya se habían utilizado previamente para reacciones tándem de hidroaminación/hidrosililación de alquinos con aminas con resultados muy prometedores.⁴⁹

En 2012, Nolan describió el complejo $[\text{Rh}(\text{I}^t\text{Bu})_2\text{HCl}]$ ($\text{I}^t\text{Bu} = 1,3\text{-bis(tert-butil)-2H-imidazol-2-ilideno}$) que no sólo era eficaz en deuteración de hidrosilanos,⁵⁰ sino que también era un catalizador eficiente para la hidrosililación de cetonas, aldehídos e iminas.⁴⁷ La eficacia de dicho catalizador en ambos procesos, le llevó a desarrollar una reacción tándem de deuteración/hidrosililación de iminas. La peculiaridad de este proceso es que las reacciones se realizaban en ausencia de disolvente.

El uso de complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) con ligandos derivados de fenilpiridina como catalizadores resultó ser uno de los métodos más efectivos en la hidrosililación de iminas^{5,51} y más recientemente de alquinos⁵² y ésteres.⁵³ Este tipo de complejos ya se habían estudiado previamente en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, etc.⁵⁴ Concretamente, el grupo de investigación de Michon, basándose en su experiencia en la utilización de este tipo de complejos en catálisis, utilizó el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador en la reacción en cascada de hidrosililación/protodesililación de iminas como método de obtención de aminas. Por la estrecha relación entre este trabajo y el que se presenta en este capítulo, se hará una descripción más detallada del mismo.

Llevaron a cabo una optimización de las condiciones de reacción en los estudios de hidrosililación de iminas utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como catalizador. Estudiaron variaciones sistemáticas de aditivos, disolventes y/o agentes hidrosililantes utilizando como sustrato N-(1-feniletiliden)anilina, que se considera un sustrato modelo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4.

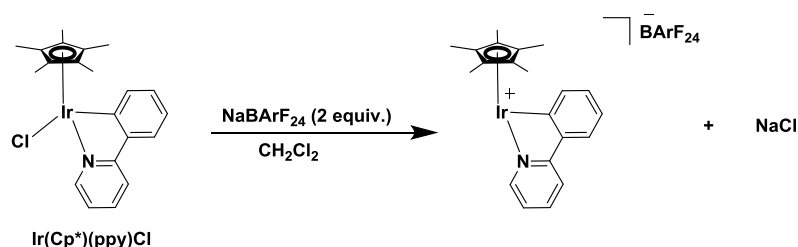
La utilización de disolventes como CH_2Cl_2 y 1,1',2,2'-tetracloroetano (TCE), en comparación con tolueno o THF, ofrecieron muy buenos rendimientos de reacción (entradas 1-4), optando finalmente por CH_2Cl_2 como disolvente idóneo.



Entrada	Carga de precatalizador (mol%)	Aditivo	Disolvente	Silano	Tiempo (h)	T(°C)	Rendimiento (%)
1	2.5	NH ₄ BF ₄	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ SiH	40	40	67
2	2.5	NH ₄ BF ₄	TCE	Et ₃ SiH	40	40	74
3	2.5	NH ₄ BF ₄	THF	Et ₃ SiH	40	40	12
4	2.5	NH ₄ BF ₄	Tolueno	Et ₃ SiH	40	40	11
5	1	NH ₄ BF ₄	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ SiH	20	25	5
6	1	NaSbF ₆	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ SiH	20	25	37
7	1	NaPF ₆	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ SiH	20	25	62
8	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ SiH	0.25	25	100
9	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	Ph ₃ SiH	0.25	25	64
10	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	Ph ₂ SiH ₂	0.25	25	100
11	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	PhSiH ₃	0.25	25	100
12	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	Cl ₃ SiH	0.25	25	8
13	1	NaBARF ₂₄	CH ₂ Cl ₂	PHMS	0.25	25	5

Tabla 5.4. Resultados obtenidos para la reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas por Michon mediante variaciones sistemáticas de aditivos, disolventes y agentes hidrosililantes.5

Mediante la utilización de diversos aditivos abstrectores de cloruros (NH₄BF₄, NaSbF₆, NaPF₆ y NaBARF₂₄) se obtuvieron resultados catalíticos muy diferentes (entradas 5–8). La función del abstractor de cloruro, es facilitar la formación de la especie catiónica con una vacante coordinativa activa en catálisis (ver ejemplo para NaBARF₂₄ en el Esquema 5.8). Dependiendo del tipo de abstractor utilizado la especie activa se estabilizará con diferentes tipos de contraión. Al cambiar el contraión del complejo de Ir(III), se observó que la actividad catalítica aumentaba cuanto menos coordinante era el anión con el metal (BF₄⁻ < SbF₆⁻ < PF₆⁻ < BARF₂₄⁻). De este modo, el NaBARF₂₄ resultó ser el aditivo óptimo para esta reacción, ya que redujo drásticamente los tiempos de reacción de 20 horas a 15 minutos.

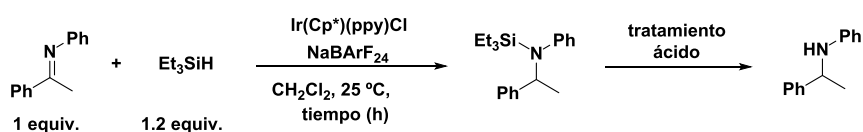


Esquema 5.8. Reacción de formación de la especie activa a partir del complejo [Ir(Cp*)(ppy)Cl] con NaBARF₂₄.

El trietilsilano junto con el fenil-, difenil- y trifenilsilano fueron los agentes hidrosililantes más eficientes en la reacción, (entradas 8–11) aunque

se optó por el primero debido a su bajo coste. También se estudiaron otros compuestos organosilanos más económicos (triclorosilano, polimetilhidroxisiloxano (PHMS), etc.), sin embargo, ninguno de ellos ofreció resultados prometedores (entradas 12 y 13).

A partir de estos resultados se describió el siguiente procedimiento catalítico para esta reacción: En una caja seca, debido a la inestabilidad del catalizador, se disuelven en 2 mL de CH_2Cl_2 recién destilado el precatalizador $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ (x mol%), el aditivo NaBArF_{24} (2x mol%) y la imina (1 equiv.). A continuación, se añade Et_3SiH (1.2 equiv.) lo que se considera inicio de la reacción. El proceso catalítico se realiza a 25 °C bajo agitación constante. El seguimiento del proceso se lleva a cabo mediante la adquisición de alícuotas (0.1 mL) a tiempos definidos; dichas alícuotas se filtran sobre Celita eluyendo con 3 mL de CH_2Cl_2 . Este procedimiento se considera como tratamiento ácido suficiente para la generación de la amina a partir de las aminas N-sililadas (protodesililación) que son el producto de la reacción, según comunicación personal de los propios autores. Tras la evaporación del disolvente del eluido las muestras se analizan por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN). Al finalizar la catálisis, el crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna (CH_2Cl_2), para determinar los rendimientos aislados de producto (amina). Siguiendo este procedimiento experimental, estudiaron también otros factores, como tiempos de reacción, cargas de precatalizador o concentración de sustrato. Algunos de los resultados más relevantes se recogen en la Tabla 5.5.



Entrada	Carga de precatalizador (mol%)	Carga de aditivo (mol%)	Concentración de imina (mol L ⁻¹)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
A	1	2	0.077	0.5	100
B	0.1	0.2	0.39	0.5	30
	0.1	0.2	0.39	2	78
	0.1	0.2	0.39	24	100

Tabla 5.5. Resultados obtenidos para la reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas por Michon con diferentes cargas de precatalizador y concentración de sustrato.5

Estos experimentos demostraron que con cargas de precatalizador diez veces inferiores (0.1%) el complejo de Ir(III) permanecía activo a lo largo de la catálisis alcanzando igualmente el 100% de rendimiento, aunque

evidentemente requería tiempos de reacción superiores. Estos resultados no sólo se consiguieron con el sustrato modelo, ya que bajo las condiciones de la entrada 1, se obtuvieron muy buenos resultados en 12 y 14 ejemplos diferentes de cetiminas y aldiminas, respectivamente. Las reacciones fueron rápidas y eficientes, utilizando un ligero exceso de un reactivo de organosilano económico, con bajas cargas de precatalizador y bajo condiciones de reacción muy suaves.

En un intento por elucidar el mecanismo de esta reacción, analizaron mediante espectroscopía de masas, el crudo de reacción de una de las reacciones en las que se había utilizado N-feniletiliden(4-metoxianilina) como sustrato. A dicha reacción no se le realizó el tratamiento ácido (filtración por Celita). A continuación se muestra el espectro HR-MS obtenido (ver Figura 5.4).

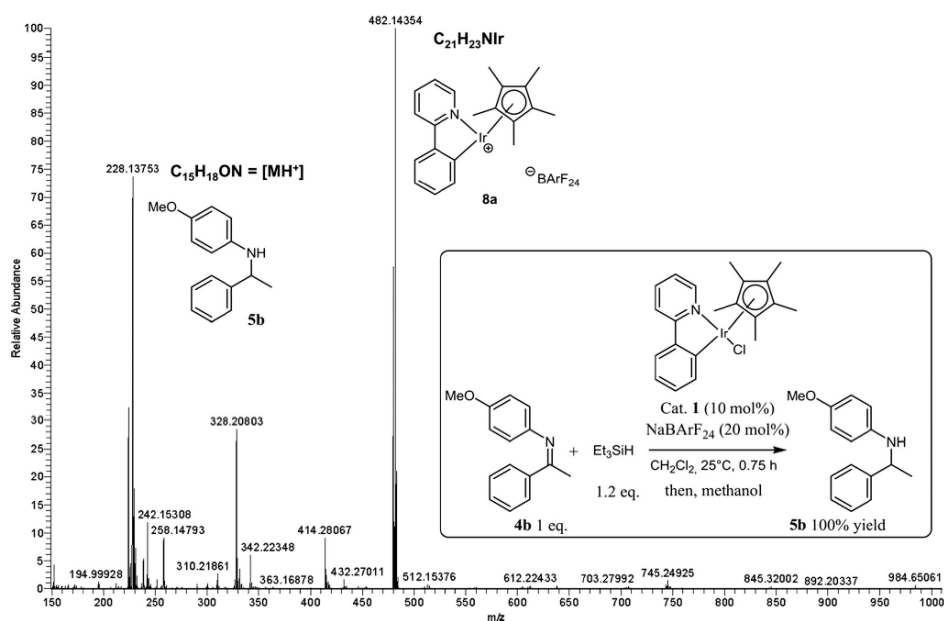


Figura 5.4. Espectro ESI^+ -MS del crudo de reacción, en metanol, de la reacción de hidrosililación de iminas.⁵

Mediante el análisis de los resultados obtenidos por HR-MS, identificaron las señales debidas a la especie catiónica $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]^+$ y la amina protonada $(\text{M}+\text{H})^+$. Los autores atribuyeron la presencia de la amina a la utilización de metanol (disolvente empleado para disolver la muestra y poder realizar el análisis), capaz de hidrolizar la amina N-sililada (producto de hidrosililación), generando la amina correspondiente. En ninguno de los casos, se observó la presencia del complejo con un ligando hidruro, lo que atribuyen

a: 1) la posible ionización de la especie durante el análisis (dando lugar al catión $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]^+$), 2) descomposición por la manipulación de la muestra en atmosfera no inerte y 3) por el MeOH utilizado como disolvente para el análisis.

Los autores, además prepararon independientemente los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]\text{BArF}_{24}$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BArF}_{24}$ (ver Figura 5.5), que fueron caracterizados por AE, HR-MS y resonancia magnética nuclear. Ambos complejos presentaban las mismas señales en los espectros HR-MS que se habían asignado al complejo en el análisis realizado al crudo de reacción, confirmando la asignación. Adicionalmente, los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]\text{BArF}_{24}$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{CH}_3\text{CN}]\text{BArF}_{24}$ fueron estudiados como precatalizadores en la reacción de hidrosililación utilizando las condiciones de la Tabla 5.5, entrada A, pero los resultados obtenidos fueron ligeramente peores, en términos de actividad, que cuando se utilizó el precatalizador $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$.

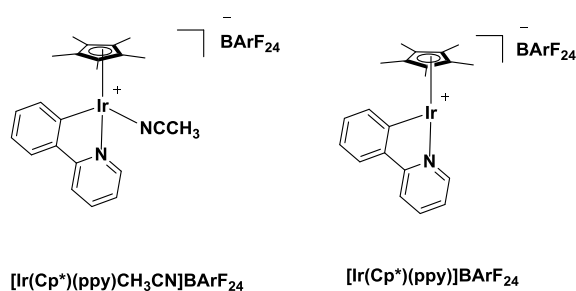
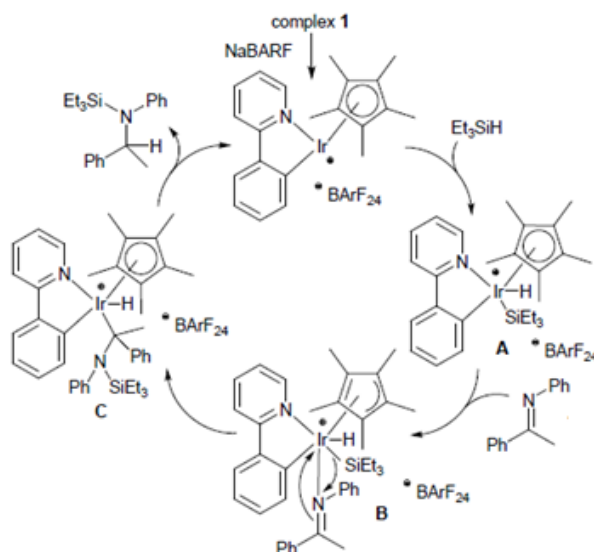


Figura 5.5. Complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]\text{BArF}_{24}$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BArF}_{24}$.

Pese a la realización de todas las pruebas analíticas mencionadas anteriormente, no fue posible determinar cuál es el mecanismo operativo en esta reacción. Los autores propusieron dos posibles rutas, una basada en el ciclo catalítico de Chalk–Harrod modificado (A, ver Esquema 5.9) y otra en el ciclo catalítico de Piers (B, ver Esquema 5.10).

El ciclo catalítico (A) se basa en el mecanismo propuesto por Chalk–Harrod modificado. Como se ha comentado anteriormente, proponen que la especie activa ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]\text{BArF}_{24}$) se forma a partir de la reacción entre el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y NaBArF_{24} . A continuación, se da la adición oxidativa del silano (H-SiR_3) sobre dicha especie, proporcionando la especie A. El siguiente paso sería la coordinación de la imina al centro metálico; esto es posible gracias a un cambio en hapticidad $\eta_5 \rightarrow \eta_3$ que ocurre en el ligando Cp^* .

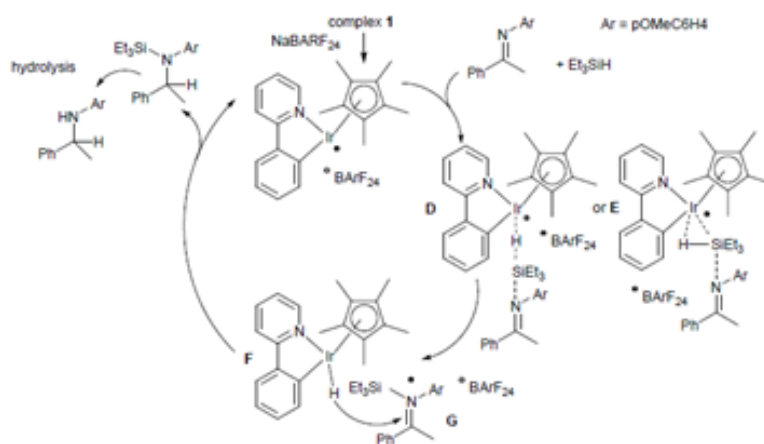
Después se produce la inserción migratoria de la imina coordinada en el enlace Ir–Si; la migración del grupo SiEt₃ al nitrógeno de la imina facilitó la formación del intermedio C (hapticidad η₅). Finalmente, mediante una etapa de eliminación reductiva se obtiene el producto de reacción (amina N-sililada) y la regeneración del producto catalítico [Ir(Cp*)(ppy)]BARF₂₄. Por un posterior tratamiento ácido (protodesililación) se produce la hidrólisis de la amina N-sililada obteniendo la correspondiente amina.



Esquema 5.9. Mecanismo A de la reacción de hidrosililación/protodesililación propuesto por Michon.⁵

El segundo mecanismo propuesto (B) está muy relacionado con el ciclo catalítico propuesto por Piers. Tras la obtención de la especie activa ([Ir(Cp*)(ppy)]BARF₂₄), muy electrofílica, se da la interacción de dicha especie con el hidruro del silano. En complejos de tipo semi-sandwich también es posible que se dé una interacción agóstica del metal con el enlace Si–H.⁵⁵ En ambos casos, se produce un ataque nucleofílico de la imina sobre el átomo de silicio (activado), obteniéndose los intermedios de reacción D y/o E, respectivamente. A continuación, se da la ruptura heterolítica del enlace Si–H, transfiriéndose así el hidruro al centro metálico y el grupo sililo a la imina, formando el hidruro de iridio neutro F y el par iónico catión silil iminio/anión BARF₂₄⁻ (G), respectivamente. Finalmente, se da un ataque nucleófilo del complejo con ligando hidruro sobre el catión G dando el correspondiente silil derivado y regenerando el catalizador. La correspondiente amina N-sililada

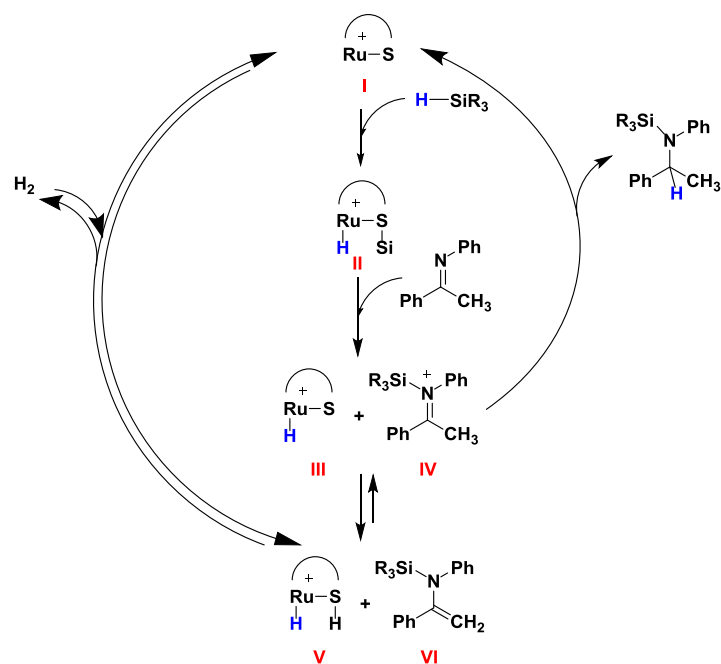
podrá ser hidrolizada con un tratamiento ácido obteniéndose la amina correspondiente.



Esquema 5.10. Mecanismo B de la reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas propuesto por Michon.⁵

Sin embargo, los propios autores mencionan que carecen de evidencias suficientes para demostrar de forma concluyente cuál es el mecanismo operativo.

Otro de los sistemas catalíticos más relevantes para el trabajo que se presentará en este capítulo es el descrito por el grupo de investigación de Oestreich, en el que se utiliza un catalizador de tipo semi-sandwich de Ru(II). Este es, en realidad, un sistema bifuncional de Ru(II) con un ligando areno-tiol y otro fosfina (Tabla 5.3, entrada 4), que presenta buenos resultados tanto en la hidrosililación de iminas como de cetonas.⁴⁸ Como en el caso de los catalizadores basados en ácidos de Lewis, se detectó la presencia de enaminas N-sililadas en la mezcla de reacción. De hecho, en estudios anteriores del mismo grupo, en los que las reacciones se llevaban a cabo en sistemas abiertos (evitando la acumulación de hidrógeno) éstas eran el producto único (y deseado) de reacción, en un proceso denominado acoplamiento Si-N deshidrogenativo. Sin embargo, en sistemas cerrados, y utilizando las mismas condiciones de reacción, tras la hidrólisis ácida se obtenía la amina como producto final mayoritario.⁵⁶ Por ello, se postularon un mecanismo de reacción en dos etapas, ligeramente diferente a los mencionados hasta el momento (ver Esquema 5.11).



Esquema 5.11. Reacción de hidrosililación de iminas (utilizando *N*-(1-feniletiliden)anilina como sustrato modelo) con el catalizador de rutenio bifuncional descrito por Oestreich.⁴⁸

Este mecanismo se basa en la ruptura heterolítica del enlace Si–H del hidrosilano por parte del catalizador bifuncional que contiene un enlace Ru–S (I). De este modo se forma la especie II, que es una excelente fuente de silicio electrofílico. A continuación el silicio es transferido sobre el átomo de nitrógeno de la imina (actuando ésta como base de Lewis), formando el catión silil iminio y un hidruro de Ru(II). En la siguiente etapa, el complejo de Ru(II)–hidruro, cuyo átomo de azufre actúa como base de Lewis, arranca el protón α (ácido) del catión silil iminio formando la enamina *N*–sililada (observada a tiempos de reacción cortos) y el complejo V. Dicho complejo se encuentra en equilibrio con H_2 y el catalizador inicial I.⁵⁷ También puede pensarse, según este mecanismo, que es posible la hidrogenación directa del doble enlace de la especie VI, es más probable que ocurra en dos etapas. Inicialmente recuperando el catión silil iminio IV y finalmente reduciéndolo a la amina *N*–sililada y regenerando la especie activa.

Este ciclo catalítico permite racionalizar tanto la formación de aminas *N*–sililadas en sistemas cerrados, como la formación preferente de enaminas *N*–sililadas en sistemas abiertos. En la actualidad, este es el único ejemplo que describe la formación de enaminas *N*–sililadas, en comparación con las referencias existentes de la obtención de enoles *O*–sililados. Un estudio reciente de obtención de enoles *O*–sililados es el publicado por Oro y

colaboradores donde se describe la hidrosililación de cetonas con catalizadores de rodio,⁵⁸ en los que la formación del silil enol éter está favorecida cinéticamente sobre el silil éter.

Dados todos estos antecedentes, se plantean varios objetivos a tratar en este capítulo. Por un lado, utilizar los catalizadores sintetizados y descritos en el capítulo anterior de Ir(III) y Ru(II) con derivados de fenilpiridina, para observar su efectividad en la reacción de hidrosililación de iminas; con los resultados obtenidos se intentará elucidar un mecanismo de reacción para este proceso catalítico. Por otro lado, analizar la influencia de la isomerización del azobenceno, en los sistemas que incorporan esta unidad, sobre la actividad catalítica de la reacción.

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, uno de los objetivos de este trabajo de investigación es el de analizar la efectividad de los complejos de Ir(III) y Ru(II) descritos en el Capítulo 4 como potenciales precatalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas. En primer lugar, se analizarán los complejos de Ir(III) y Ru(II) que no incorporan unidades azobenceno en los ligandos, como modelos simples para comprender y optimizar las condiciones experimentales de dicha reacción. En una segunda parte, se estudiará la efectividad de los precatalizadores de Ir(III) y Ru(II) fotomodulables, así como la influencia de la irradiación en su actividad catalítica.

5.2.1. COMPLEJOS SEMI-SANDWICH DE Ru(II) E Ir(III) CON LIGANDOS FENILPIRIDINA

En este primer apartado, se estudiaron los complejos de Ir(III) y Ru(II), que no incorporaban unidades de azobenceno en su estructura (ver Figura 5.6), como precatalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas. Se utilizaron complejos con ligandos pentametilciclopentadienil (**Cp***), un ligando de tipo **ppy** (N-C o N-O quelato) y un ligando cloruro o acuo, similares al descrito por Michon (**[Ir(Cp*)(ppy)X]**), pero incorporando ligeras variaciones en los ligandos fenilpiridina (incluyendo grupos hidroxilo o metoxi en la

posición 6 del fragmento piridilo de la fenilpiridina). Además, se modificó el metal utilizado, estudiando también la efectividad de complejos de Ru(II)-*p*-Cimeno con ligandos derivados de fenilpiridina en la reacción de hidrosililación de iminas.

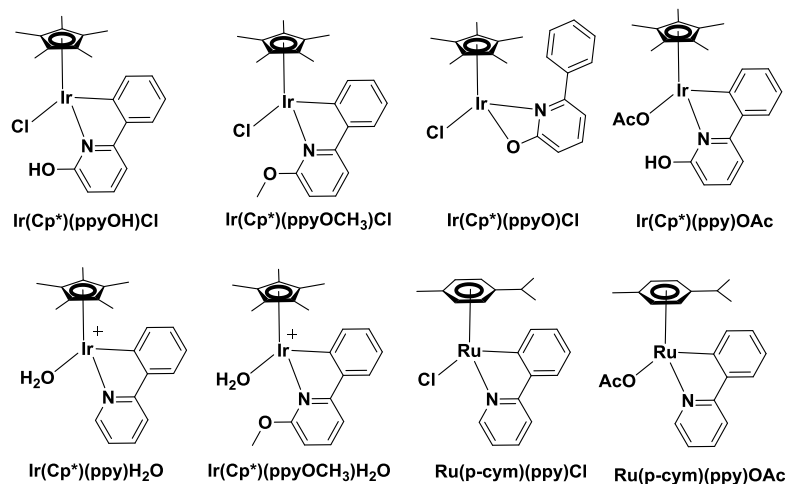


Figura 5.6. Complejos de Ir(III) y Ru(II) desarrollados en este trabajo de investigación como potenciales precatalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas.

5.2.1.1. Ensayo preliminar. Condiciones experimentales Tabla 5.5, entrada A.

Inicialmente, y utilizando el mismo precatizador descrito en el artículo de Michon ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$) se intentaron reproducir los resultados utilizando las condiciones experimentales descritas anteriormente en la Tabla 5.5, entrada A. Al no tener acceso a una caja seca, se optó por utilizar metodologías de atmosfera inerte (Schlenk), bajo N_2 , para evitar la degradación del catalizador durante el proceso catalítico. A continuación, se muestran los diferentes espectros de resonancia magnética nuclear obtenidos en la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato modelo N-(1-feniletiliden)anilina (ver Figura 5.7).

Tras 30 minutos de reacción, en el espectro de ^1H -RMN de la alícuota, no se observaron señales ni del sustrato ni del trietilsilano. Lo primero nos indica que la conversión de la reacción ha sido completa. La ausencia de señales debidas al trietilsilano, (utilizado en un ligero exceso) al final de la reacción puede explicarse por la formación de trietilsilanol (producto de la hidrólisis ácida de la amina N-sililada)⁵⁹ y trietilsilanóxido ($(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$).⁶⁰ Este último es un subproducto de descomposición del Et_3SiH observado por otros

autores.⁶¹ Todas las señales espectroscópicas observadas coinciden con las descritas para los productos mencionados.

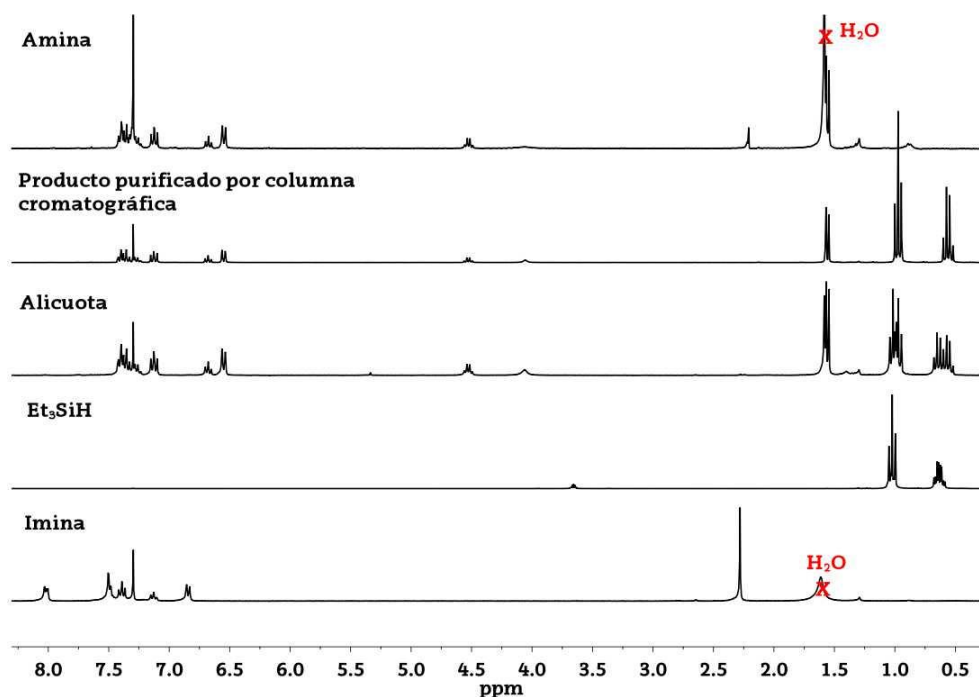


Figura 5.7. Espectros ^1H -RMN de la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatizador en CDCl_3 , 300 MHz. Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (2 mL), [sustrato] = 0.077 M, precatizador 1 mol%, NaBArF_{24} 2 %mol, Et_3SiH (0.18 mmol), 25 °C; tratamiento ácido: 0.1 mL de muestra eluidos sobre Celita con 3 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente llevado a sequedad.

Al finalizar la reacción, se purificó el crudo de reacción por cromatografía en columna (CH_2Cl_2). Sin embargo, tal y como se puede observar en el espectro de resonancia magnética nuclear, no se consiguió aislar la amina de forma efectiva, ya que quedaron restos de $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Los compuestos silil derivados son relativamente volátiles por lo que se decidió calentar la muestra a 70 °C, a vacío, para eliminar por completo dicho silil derivado. Finalmente, se consiguió purificar la amina con un rendimiento de reacción aislado del 92%, consiguiendo reproducir los resultados mencionados en el artículo en estas condiciones y con este precatizador.

5.2.1.2. Influencia del tiempo de Incubación

A pesar de que en el artículo de Michon no se menciona la necesidad de un tiempo de incubación definido, dada la importancia que tiene la formación de la especie activa a partir de este tipo de precatizadores, se decidió hacer

un estudio del tiempo necesario para la formación de la misma (ver Esquema 5.8). En el artículo original se propone que la especie activa (poco estable en condiciones no inertes) se forma mediante la reacción del precatalizador y el abstractor de cloro (NaBARF_{24}), creando la vacante coordinativa necesaria para que se inicie el proceso.

Utilizando el mismo precatalizador descrito por Michon y bajo las condiciones de la Tabla 5.5, entrada A, se realizaron dos experimentos diferentes: uno sin incubación (adicionando el silano inmediatamente a la mezcla de reacción) y otro dejando pasar un período de 15 minutos antes de la adición del silano. En ambos casos, se tomó una alícuota a los 15 minutos de reacción, donde previsiblemente la catálisis no debería haber concluido todavía, para obtener una información comparativa entre ambas metodologías. El análisis de la composición de las alícuotas (tras su tratamiento por Celita) se llevó a cabo por ^1H -RMN, y la cuantificación de la conversión del proceso, mediante la integración relativa de las señales espectroscópicas de la imina y amina. Se tomaron como referencia la señal de la imina entorno a 8.02 ppm que integra por dos protones, y el cuadruplete de 4.55 ppm asignado al CH de la amina.

A continuación, en la Figura 5.8, se muestran los dos espectros ^1H -RMN obtenidos. Como se puede observar en los espectros de resonancia magnética nuclear de la reacción hidrosililación/protodesililación del sustrato modelo, cuando el precatalizador no se somete a un período de activación, la alícuota tomada a los 15 minutos de reacción presenta una conversión del 74%. Sin embargo, con un período de incubación de 15 minutos la conversión de la reacción es completa. Por lo tanto, se puede afirmar que un período de incubación del precatalizador con el abstractor de cloro para formar la especie activa es determinante para la actividad y reproducibilidad del proceso. Por ello, en las reacciones sucesivas se respetará siempre este período de incubación de 15 minutos con el fin de optimizar y estandarizar los resultados.

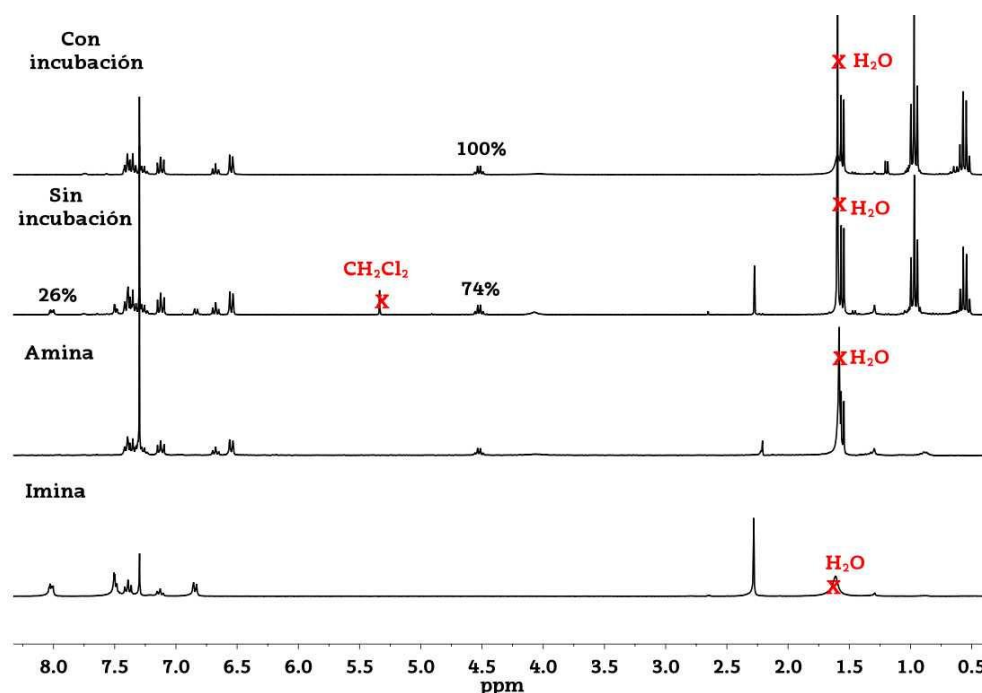


Figura 5.8. Espectros ^1H -RMN de la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador con/sin incubación antes de la adición del silano en CDCl_3 , 300 MHz. Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (2 mL), $[\text{sustrato}] = 0.077 \text{ M}$, precatalizador 1 mol%, NaBARF_{24} 2 %mol, Et_3SiH (0.18 mmol), 25°C ; tratamiento ácido: 0.1 mL de una alícuota muestra eluidos sobre Celita con 3 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente llevado a sequedad.

5.2.1.3. Ensayo Preliminar. Condiciones experimentales Tabla 5.5., entrada B.

Debido a que a los 15 minutos de reacción, ya se habían obtenido conversiones completas del sustrato modelo en la reacción de hidrosililación/protodesililación, y con el fin de poder realizar un seguimiento del proceso catalítico, se utilizaron las condiciones experimentales descritas anteriormente en la Tabla 5.5, entrada B. En dichas condiciones se utilizaban cargas de precatalizador diez veces inferiores a las utilizadas en las condiciones experimentales de la entrada A. De este modo, utilizando el mismo precatalizador ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$), se intentaron reproducir los resultados descritos con bajas cargas de precatalizador (0.1 mol%). A continuación, se muestran los diferentes espectros de resonancia magnética nuclear de las alícuotas obtenidas durante el proceso catalítico (ver Figura 5.9).

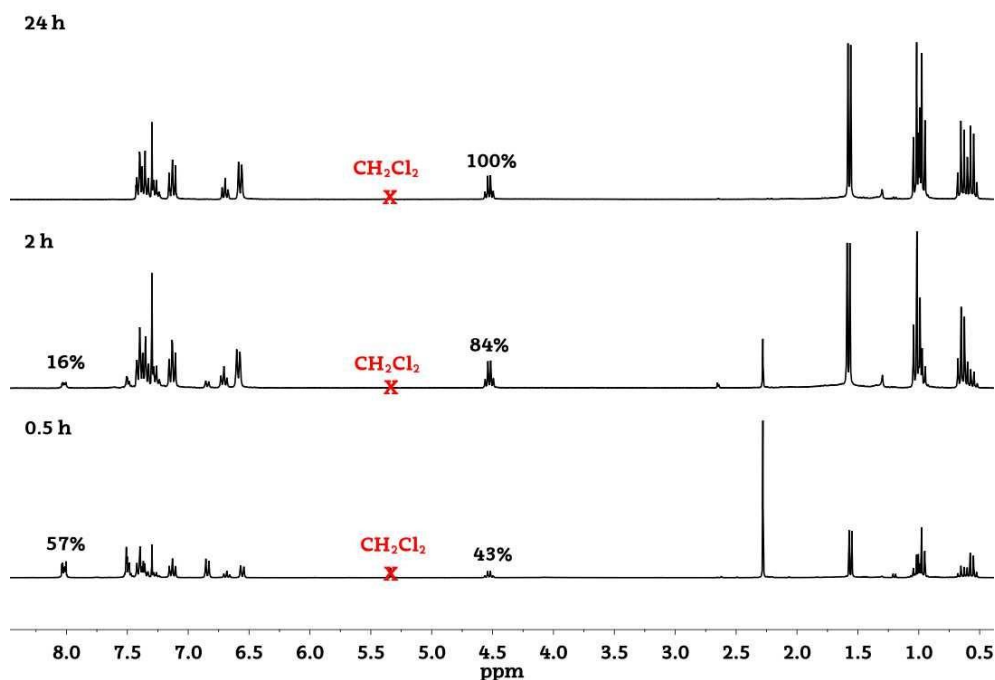


Figura 5.9. Espectros ^1H -RMN de la reacción de hidrosilación/protodesilación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador en CDCl_3 , 300 MHz. Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (2 mL), [sustrato] = 0.39M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.94 mmol), 25 °C; tratamiento ácido: 0.1 mL de una alícuota muestra eluidos sobre Celita con 3 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente llevado a sequedad.

Como se puede observar por resonancia magnética nuclear, como era de esperar, las condiciones experimentales utilizadas ralentizan la velocidad del proceso catalítico, permitiendo llevar a cabo un seguimiento del mismo. Además, se comprobó que utilizando estas condiciones las conversiones obtenidas (43% (0.5 h), 84% (2 h) y 100% (24 h)) mejoraban sustancialmente las descritas en la bibliografía (ver Tabla 5.5, entrada B).

Además de la utilización de RMN como método de análisis para monitorizar la evolución del proceso, se utilizó simultáneamente cromatografía de gases (CG) como método de análisis de las alícuotas, para confirmar la validez de los resultados. Para ello, las alícuotas fueron filtradas sobre Celita (tratamiento ácido) eluidas con 3 mL de CH_2Cl_2 , y posteriormente analizadas por CG. Los resultados obtenidos por CG se muestran en la Figura 5.10. Mediante la integración relativa de los picos cromatográficos se obtendrá la conversión de la reacción. Los tiempos de retención de los productos aislados son: imina 6.76 min, trietilsilano 2.70 min y amina 6.66 min, respectivamente. Desafortunadamente, los tiempos de retención de los subproductos formados durante esta reacción, trietilsilanol y $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$, no han

podido ser obtenidos debido a la imposibilidad de aislar dichos productos. Todos los cromatogramas, tanto los de los compuestos puros como los de las alícuotas de la reacción de hidrosililación/protodesililación, se han recogido en el *material complementario*.

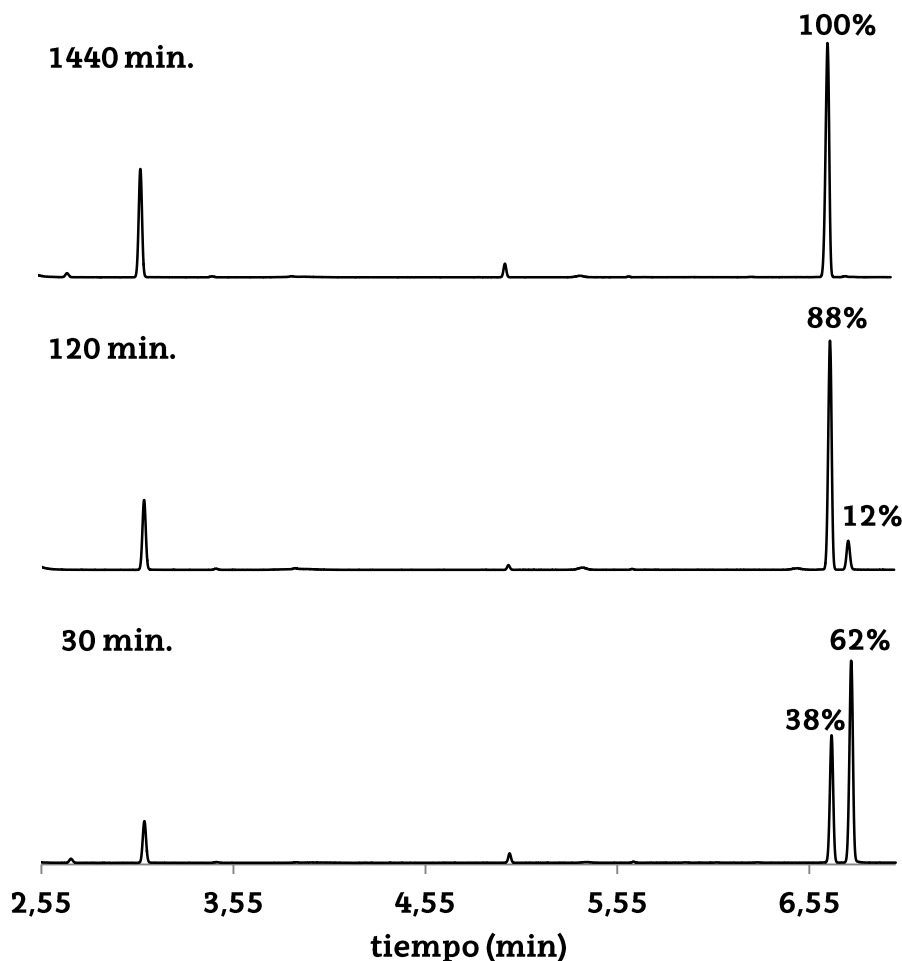


Figura 5.10. Cromatogramas de las alícuotas obtenidas en la hidrosililación/protodesililación de iminas a diferentes tiempos de reacción. Rampa de temperatura utilizada para el análisis: 100 °C (1 min), 30 °C/min hasta 250 °C, 250 °C (1 min). Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (2 mL), [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.94 mmol), 25 °C; tratamiento ácido: 0.1 mL de una alícuota muestra eluidos sobre Celita con 3 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente llevado a sequedad.

Como se puede observar, los resultados obtenidos por CG coinciden con los obtenidos por RMN, confirmando que es posible utilizar indistintamente cualquiera de los dos métodos analíticos para el seguimiento del proceso. En los cromatogramas, se aprecia un pico entorno a 3 minutos que fue aumentando según avanzaba el proceso catalítico. Dicha señal, posiblemente sea debida a uno de los dos compuestos silil derivados (trietilsilanol y $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$) formados como subproductos de la reacción, aunque tal y como se ha

comentado anteriormente, no es posible confirmar dicha asignación debido a que dichos compuestos no pudieron ser aislados.

Se realizaron 6 experimentos adicionales en las mismas condiciones del experimento anterior, con el fin de comprobar la reproducibilidad del proceso catalítico. Los resultados obtenidos, tanto por CG como por RMN, coincidieron de forma individual para cada experimento. De este modo, pudimos reafirmar que ambos métodos pueden ser utilizados indistintamente para el seguimiento del proceso. Al comparar entre sí las conversiones de reacción obtenidas para los 6 experimentos, se observó que los valores obtenidos variaban de forma significativa (33–43% (0.5 h), 47–88% (2 h) y 91–100% (24 h)), por lo que, desafortunadamente, la reproducibilidad de la reacción fue baja.

5.2.1.4. Influencia de la utilización de Celita como tratamiento ácido

Debido a la baja reproducibilidad de la reacción y a que no comprendíamos el efecto de la filtración sobre Celita como tratamiento ácido (considerado por los propios autores como el tratamiento ácido suficiente para la generación de la amina a partir de las aminas N-sililadas que son el producto de la reacción), se decidió realizar un estudio sobre el efecto de la Celita. Para ellos se tomaron dos alícuotas al mismo tiempo de reacción (30 min). A una de ellas se le realizó el tratamiento habitual, mientras que la segunda únicamente se diluyó en 3 mL de CH_2Cl_2 , para que los resultados fueran comparables. Tras la evaporación de ambas muestras a vacío, fueron analizadas por RMN y CG.

Como se puede comprobar, tanto por CG como ^1H -RMN (ver Figura 5.11), a los 30 minutos de reacción, las conversiones de las alícuotas tratadas con y sin Celita presentaban valores diferentes, siendo considerablemente superiores los primeros (38% vs 12% de conversión, respectivamente). Este resultado pone en evidencia que la utilización de Celita no detiene el proceso catalítico, como cabría esperar al pasar una alícuota por Celita en atmósfera de O_2 , sino que la reacción continúa (o incluso parece que se acelera), cosa que no ocurre si simplemente se diluye y evapora la muestra. Adicionalmente, se analizaron los experimentos por CG y RMN a las 24 horas de reacción, y en ambos casos, se observaron conversiones completas.

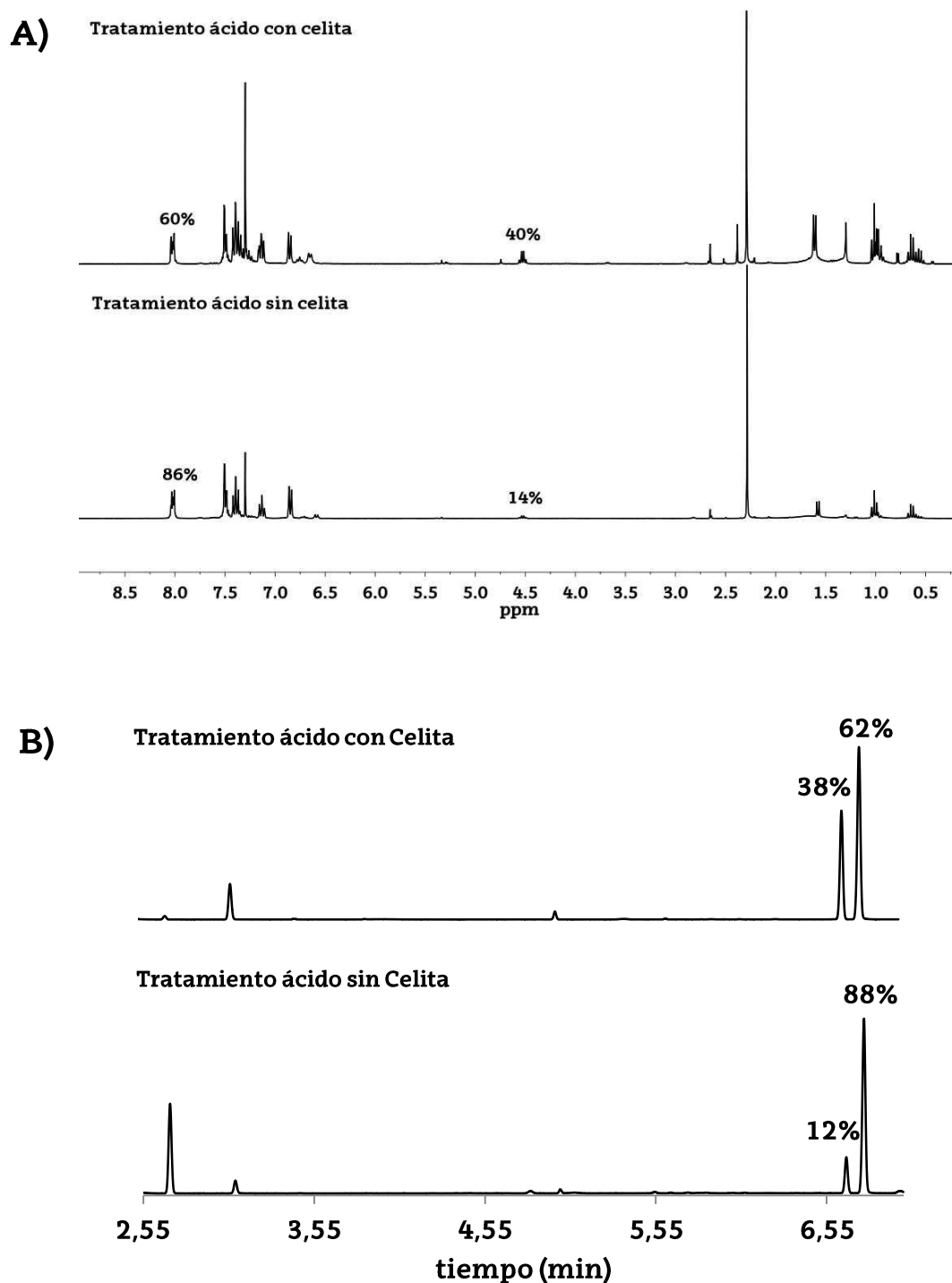


Figura 5.11. A) Espectros ^1H -RMN de la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador con un tratamiento ácido de las alícuotas en presencia (arriba)/ ausencia (abajo) de Celita, en CDCl_3 , 300 MHz. Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (2 mL), [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARf_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.94 mmol), 25 °C; tratamiento ácido de 0.1 mL de las alícuotas filtradas o no por Celita con 3 mL de CH_2Cl_2 . B) Cromatogramas de las alícuotas obtenidas en la hidrosililación/protodesililación de iminas con un tratamiento ácido de las alícuotas en presencia (arriba)/ ausencia (abajo) de Celita. Rampa de temperatura utilizada para el análisis por CG: 100 °C (1 min), 30 °C/min hasta 250 °C, 250 °C (1 min).

5.2.1.5. Utilización de diversos aditivos como co-catalizadores y su influencia en atmosfera abierta (sin protección de nitrógeno).

Puesto que los resultados anteriores parecen indicar que la Celita actúa en el proceso catalítico como un co-catalizador que confiere cierta resistencia e incluso mayor actividad en atmosfera de O₂, se decidió llevar a cabo un estudio más detallado de este fenómeno.

En la literatura estaba descrito que el catalizador catiónico [Ir(Cp*)(ppy)]BARF₂₄ necesitaba de condiciones inertes estrictas (caja seca) para ser efectivo en el proceso catalítico. Por ello, en primer lugar, se decidió comprobar cuál era exactamente el efecto de una atmosfera de O₂ sobre este sin la adición de ningún tipo aditivo. Se realizó un estudio con las mismas condiciones experimentales de la Tabla 5.5, entrada B con el precatalizador descrito por Michon, pero sin la protección de una atmosfera de N₂ (mezclas de reacción preparadas en matraces "normales", sin conexión a línea Schlenk). A continuación, se muestra una gráfica que presenta las conversiones a diferentes tiempos de la reacción obtenidas por CG (ver Figura 5.12).

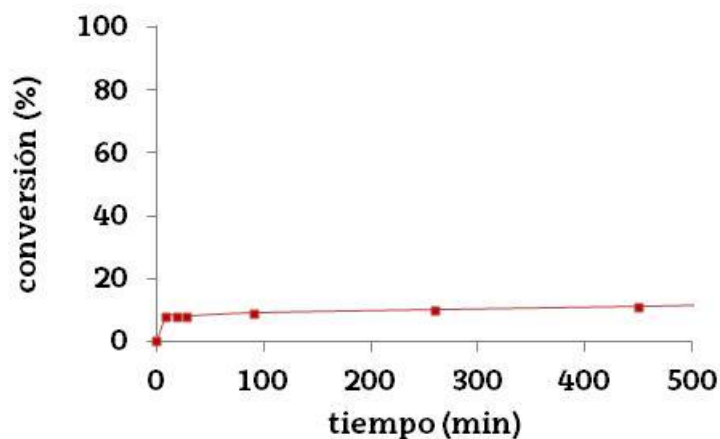


Figura 5.12. Gráfica de la conversión vs tiempo (min) obtenida por CG (CH₂Cl₂) en la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato en condiciones no inertes. Disolvente de la reacción CH₂Cl₂ (2 mL), [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF₂₄ 0.2 %mol, Et₃SiH (0.94 mmol), 25 °C; tratamiento ácido: 0.1 mL de alícuota diluida en 3 mL de CH₂Cl₂ y evaporado a sequedad. Rampa de temperatura para el análisis por CG: 100 °C (1 min), 30 °C/min hasta 250 °C, 250 °C (1 min)).

Tal y como se observa en la Figura 5.12, y como era de esperar, el catalizador bajo condiciones no inertes se desactiva rápidamente, alcanzando

conversiones de un 10%. Tras 24 horas de reacción, y al no observar ningún cambio en la conversión del proceso catalítico, se adicionó una elevada carga de precatalizador (1%), en lugar del 0.1% utilizado en la reacción, con el fin de reactivar el proceso y obtener la amina. Tras dos horas de reacción, se analizó por RMN una alícuota de la reacción, comprobando que la conversión era completa. De este modo, se puede afirmar que el proceso catalítico precisa de un estricto sistema inerte de nitrógeno para evitar la desactivación del catalizador.

Una vez estudiado el efecto que la atmosfera de O₂ produce sobre el proceso catalítico, se decidió introducir en el medio de reacción diferentes clases de aditivos (Celita, sílica y tamiz molecular) para observar su influencia en el proceso catalítico, utilizando las condiciones de la Tabla 5.5, entrada B descritas anteriormente (sin protección de nitrógeno). Las alícuotas únicamente se analizaron por CG y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.6.

	30 min	2h	24h
Sin aditivo	12%	14%	17%
Sílica	100%		
Celita	32%	65%	100%
Tamiz Molecular	36%	94%	100%

Tabla 5.6. Conversiones obtenidas por CG. Rampa de temperatura utilizada para el análisis por CG: 100 °C (1 min), 30 °C/min hasta 250 °C, 250 °C (1 min)) de las reacciones de hidrosililación/protodesililación de iminas tratadas con diferentes aditivos a diferentes tiempos de reacción. Disolvente de la reacción CH₂Cl₂ (2 mL), [sustrato] = 0.39 M, precatalizador [Ir(Cp*)(ppy)Cl] 0.1 mol%, NaBArF₂₄ 0.2 %mol, Et₃SiH (0.94 mmol), 25 °C; tratamiento ácido: 0.1 mL de muestra se diluye en 3 mL de CH₂Cl₂ y se evapora el disolvente.

Los resultados obtenidos en la reacción de hidrosililación/protodesililación reflejan que la sílica parece ser el aditivo más efectivo, ya que a los 30 minutos de reacción se observa conversión completa, a diferencia de los otros aditivos que presentan conversiones inferiores. En el experimento realizado con sílica como aditivo, se realizó la purificación del crudo de reacción por columna cromatografía en CH₂Cl₂ con la posterior evaporación del disolvente a vacío a 70 °C. Se obtuvo un rendimiento aislado de la amina de un 92%.

Adicionalmente, para confirmar si la propia sílica estaba actuando como un catalizador ácido en el proceso, se realizó un experimento utilizando las condiciones de la Tabla 5.5 entrada B en presencia de sílica, pero en

ausencia del precatalizador $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$. Por CG se observó que la reacción no tuvo lugar, ya que sólo se observada la señal asignada a la imina. Este resultado confirma que la sílica actúa únicamente como aditivo en la reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas, siendo necesaria la presencia del catalizador organometálico para que se tenga lugar el proceso catalítico.

5.2.1.6. Influencia de la utilización de diferentes cantidades sílica como co-catalizador en atmosfera abierta (sin protección de nitrógeno).

Una vez estudiado el efecto que la atmosfera de O_2 produce sobre el proceso catalítico, y la eficiencia de la sílica como aditivo que “protege” al catalizador del proceso de desactivación, se realizó un estudio bajo unas nuevas condiciones de reacción que se detallarán a continuación, introduciendo diferentes cantidades de sílica en la reacción de hidrosililación/protodesililación del sustrato bajo condiciones no inertes.

Para poder tomar un mayor número de muestras a conversiones parciales de reacción, se decidió disminuir la concentración del sustrato a 0.077M y la carga del precatalizador a 0.04 mol%, además de disminuir la temperatura a 10 °C. Se disolvieron en 4 mL de CH_2Cl_2 , el sustrato (0.30 mmol), $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ (0.04 mol%), NaBARF_{24} (0.08 mol%) y sílica (0–200 mg). Tras 15 minutos de incubación, como método de activación del precatalizador, se añadió el Et_3SiH (0.36 mmol) que marcará el tiempo inicial de reacción. La catálisis se realizó a 10 °C bajo agitación constante en condiciones no inertes. Se tomaron alícuotas (0.1 mL) a tiempos constantes de reacción, se diluyeron en CH_2Cl_2 (3 mL), y se evaporaron a vacío. Las alícuotas fueron analizadas por CG. A continuación, se muestran los resultados obtenidos con diferentes cargas de sílica y tiempos de reacción (ver Figura 5.13). Como se puede observar en las gráficas obtenidas, según aumentamos la cantidad de sílica en la reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas bajo condiciones no inertes, aumenta el porcentaje de conversión de la reacción. Con 150 mg de sílica se alcanza conversión completa bajo condiciones no inertes. Los TOF al 10% de conversión sufren una disminución según se aumenta la cantidad de sílica. Pese a que no tenemos una explicación para este efecto, parece evidente que, en este trabajo de investigación, hemos comprobado que mediante la adición de sílica, es posible realizar las reacciones en atmosfera abierta.

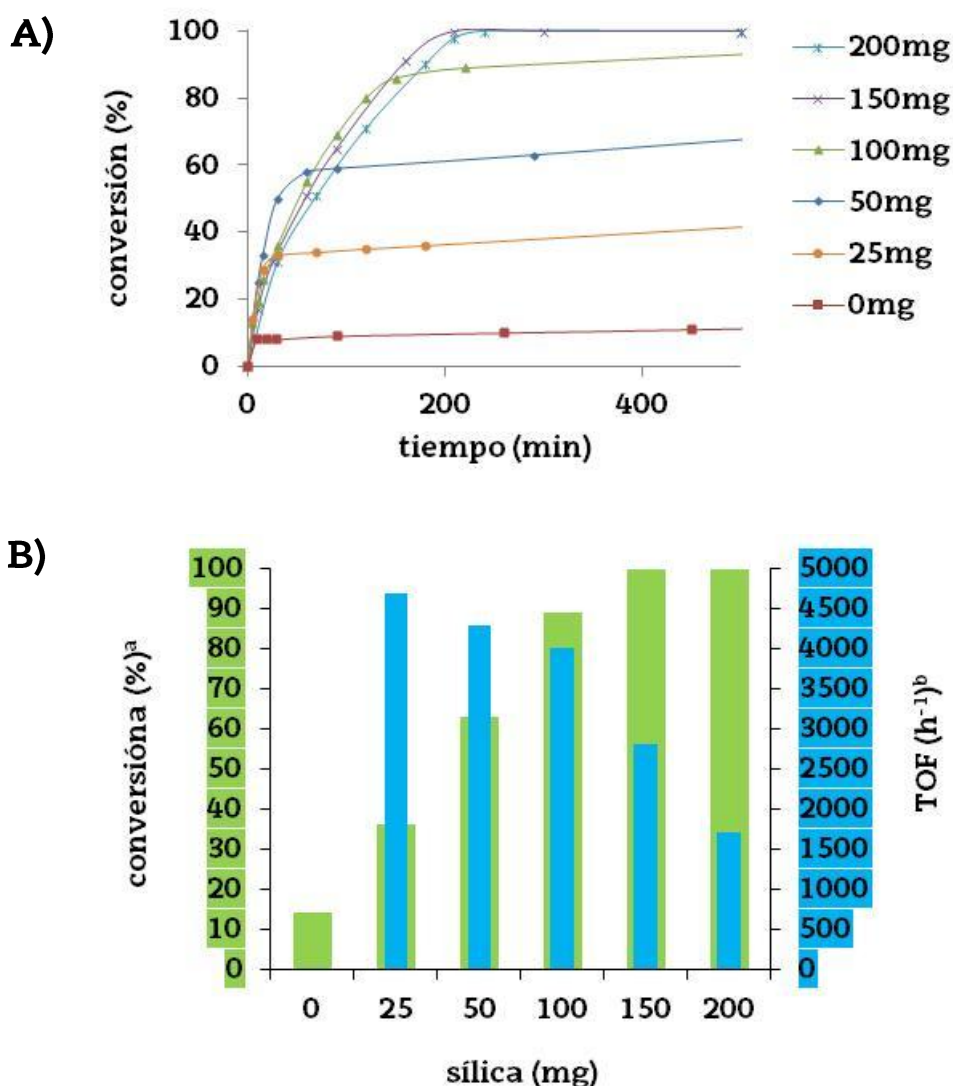


Figura 5.13. A) Grafica de la conversión vs tiempo (min) obtenida por CG (CH_2Cl_2) de la reacción de hidrosililación del N-(1-feniletiliden)anilina en condiciones no inertes con diferentes cantidades de sílica (0–200 mg). Disolvente de la reacción CH_2Cl_2 (4 mL), [sustrato] = 0.077 M, precatalizador 0.04 mol%, NaBArF_{24} 0.08 %mol, Et_3SiH (0.36 mmol), 10 °C; tratamiento ácido de 0.1 mL de las alícuotas diluidas en 3 mL de CH_2Cl_2 . B) Representación grafica de la conversión (%) y TOF (h^{-1}) obtenidas por CG ^a % conversión a 200 min. ^b TOF al 10% de conversión.

5.2.1.7. Estudio in situ en presencia de sílica como co-catalizador. Reacción de hidrosililación/protodesililación de iminas.

Con el propósito de realizar un seguimiento del proceso catalítico al adicionar sílica, y bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente (Tabla 5.5, entrada B) con el precatalizador descrito por Michon, se decidió

analizar la reacción por resonancia magnética nuclear mediante un experimento *in situ*. Al tratarse de un experimento desarrollado en un tubo de RMN se escalaron las cantidades de reactivos a un volumen de 0.5 mL de CDCl_3 . En esta ocasión, se adicionaron 100 mg de sílica, en proporción a la cantidad de imina/sílica óptima observada en el apartado 5.2.1.6 (en reacciones con 0.3 mmol de imina (sustrato) eran necesarios 150 mg de sílica para llegar a 100% de conversión). A continuación se muestran en la Figura 5.14, los espectros de ^1H -RMN obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

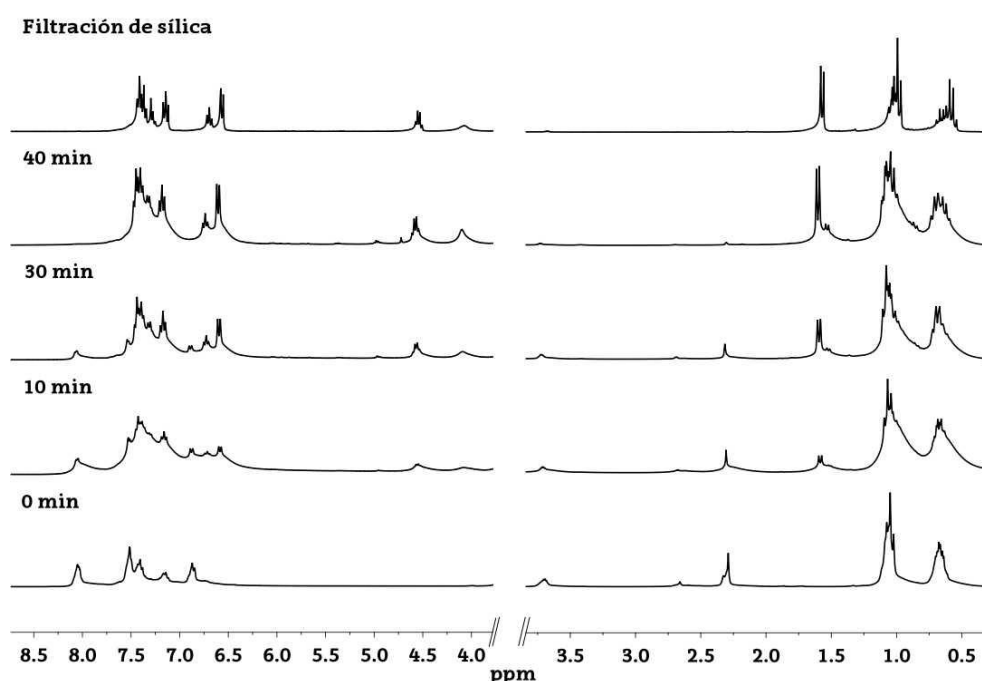


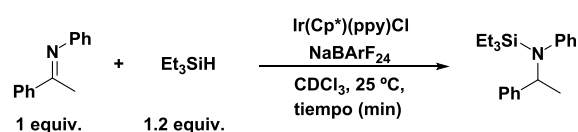
Figura 5.14. Espectros ^1H -RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación/protodesililación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador al adicionar sílica a diferentes tiempos de reacción en CDCl_3 , 300 MHz. [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBArF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), sílica (100 mg), 25 °C.

Tal y como se puede observar en los espectros ^1H -RMN de la Figura 5.14, se observa un ensanchamiento de las señales espectroscópicas debido a la presencia de la sílica en el medio de reacción. Este hecho dificulta a priori un correcto análisis de las señales del espectro de ^1H -RMN obtenidas durante el proceso catalítico. A pesar de todo, se pudo observar la desaparición de las señales de la imina a lo largo de la reacción, y la aparición de un nuevo juego de señales asignadas a la amina. A los 40 minutos de reacción, la conversión era completa, ya que únicamente se observaban las señales debidas a la amina. Además, se observó la formación del subproducto de descomposición del Et_3SiH ($(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$). No se observaron señales asociadas a la amina N-sililada,

que es el producto de hidrosililación. Por todo ello se concluye que la adición de sílica en el medio de reacción, promueve la rápida protodesililación de la amina N-sililada, observando directamente en los espectros ^1H -RMN las señales de la amina. Para poder observar las señales con mayor nitidez, al acabar la reacción de hidrosililación/protodesililación, se filtró la sílica del medio de reacción, y se realizó un nuevo ^1H -RMN (ver Figura 5.14).

5.2.1.8. Estudio *in situ* en ausencia de sílica como co-catalizador. Reacción de hidrosililación de iminas.

Para evitar los problemas surgidos de la adición de sílica en el medio de reacción (ensanchamiento de señales) y poder hacer un mejor seguimiento del proceso catalítico, se decidió analizar la reacción por resonancia magnética nuclear mediante experimentos *in situ* en ausencia de sílica. Al analizar las reacciones *in situ* (sin tratamiento ácido) debería observarse directamente la formación de la amina N-sililada, que es el producto de reacción (ver Esquema 5.12).



Esquema 5.12. Reacción de hidrosililación del sustrato utilizando $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador. Disolvente de la reacción CDCl_3 (0.5 mL), [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), 25 °C.

Se utilizó el mismo precatalizador descrito en el artículo de Michon ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$) bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente en la Tabla 5.5, entrada B, escalando las cantidades de reactivos a un volumen de 0.5 mL de CDCl_3 . Para una mejor comprensión, del procedimiento empleado para este tipo de experimentación, se desarrollará a continuación las condiciones utilizadas para la experimentación *in situ*. Como estas condiciones serán utilizadas en los posteriores experimentos, serán denominadas como condiciones *in situ*. Se introducen en un tubo de RMN el sustrato (0.19 mmol), el precatalizador $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ (0.1 mol%) y NaBARF_{24} (0.2 mol%). Bajo condiciones inertes, se añadió CDCl_3 destilado y desgasado (0.5 mL), dejando 15 minutos de incubación como método de activación del precatalizador. A continuación, se añadió el Et_3SiH (0,23 mmol) que marcó el

tiempo inicial de reacción. Se realizaron medidas por resonancia magnética nuclear a tiempos constantes (30, 90, 150, 210, 270, 450 y 1350 minutos) con un capilar interno de tetrametilsilano (TMS diluido en CDCl_3), cuya señal se utiliza como referencia interna. En la Figura 5.15 se muestran los espectros de ^1H -RMN obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

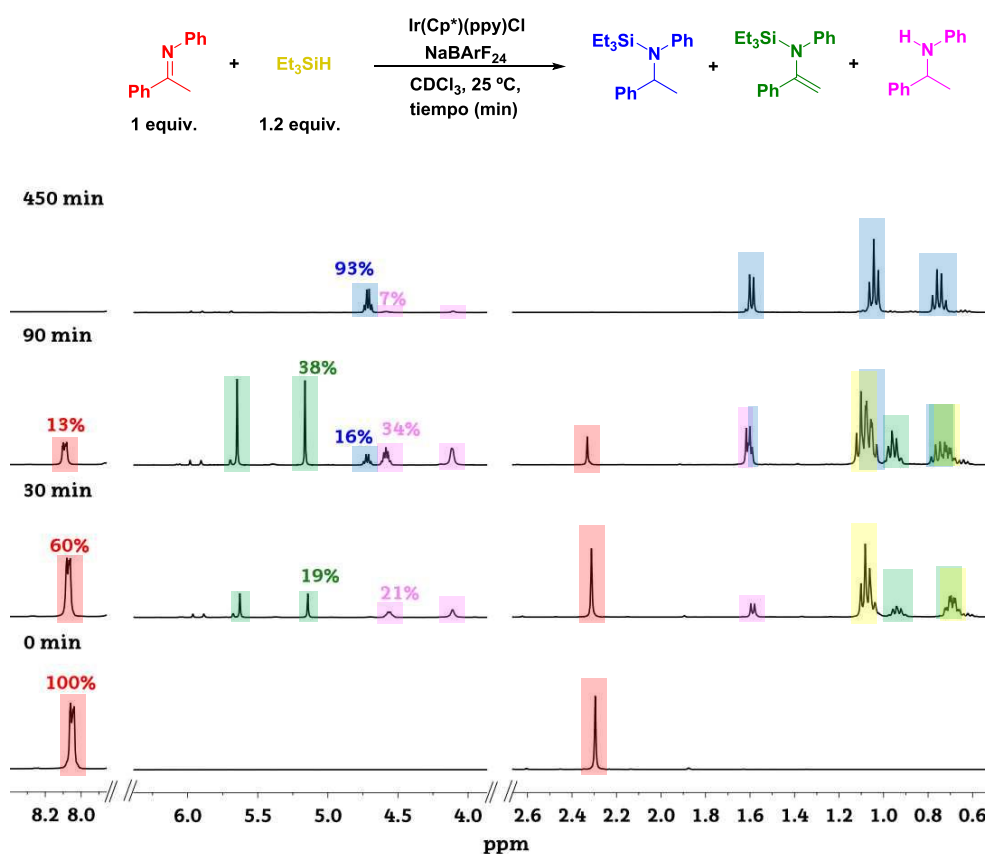


Figura 5.15. Espectros ^1H -RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación del sustrato con $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatalizador antes de adicionar Et_3SiH (abajo) y a diferentes tiempos de reacción en CDCl_3 , 400 MHz. [sustrato] = 0.39 M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), $25\text{ }^\circ\text{C}$.

A los 30 minutos, la conversión de la reacción era de un 40%. Sorprendentemente, en el espectro ^1H -RMN, además de observar las señales espectroscópicas debidas a los productos de partida (imina y trietilsilano) y amina, se observó la aparición de un nuevo juego de señales. Por comparación con las señales espectroscópicas descritas en la literatura, dicho juego de señales se identificó como las señales de la enamina N-sililada, siendo los singletes entorno a 5.14 y 5.63 ppm sus señales más representativas.³¹ El singlete situado a 5.14 ppm fue la señal que se utilizó como referencia para cuantificar la relación entre los compuestos obtenidos. Además, se observa

que existe una proporción estequiométrica entre la amina y la enamina N-sililada, siendo su proporción en la muestra del 19% y 21%, respectivamente.

En el espectro ^1H -RMN obtenido a los 90 minutos de reacción, se observa una gran disminución de las señales de la imina de partida en comparación al resto de señales formadas, siendo la conversión de la reacción de un 87%. La cantidad de amina y enamina N-sililada (34% y 38%, respectivamente) en el medio de reacción, ha aumentado en comparación con la observada en el espectro a los 30 minutos de reacción. La relación de ambas continuó siendo estequiométrica. Además, se observó la formación de un nuevo juego de señales, siendo la señal más característica la que apareció entono a 4.72 ppm (cuadruplete) que se asignó al C-H de la amina N-sililada (16%).

Al final de la reacción (450 minutos), en el espectro de ^1H -RMN, no se observaron señales ni del sustrato ni de la enamina N-sililada, únicamente se observan la amina N-sililada (93%) como producto mayoritario, además de una mínima cantidad de amina (7%).

Mediante los datos obtenidos de los espectros de ^1H -RMN, adquiridos a lo largo de la reacción, es posible obtener el diagrama de especiación que se muestra en la Figura 5.16, y que permite observar gráficamente la evolución de las especies.

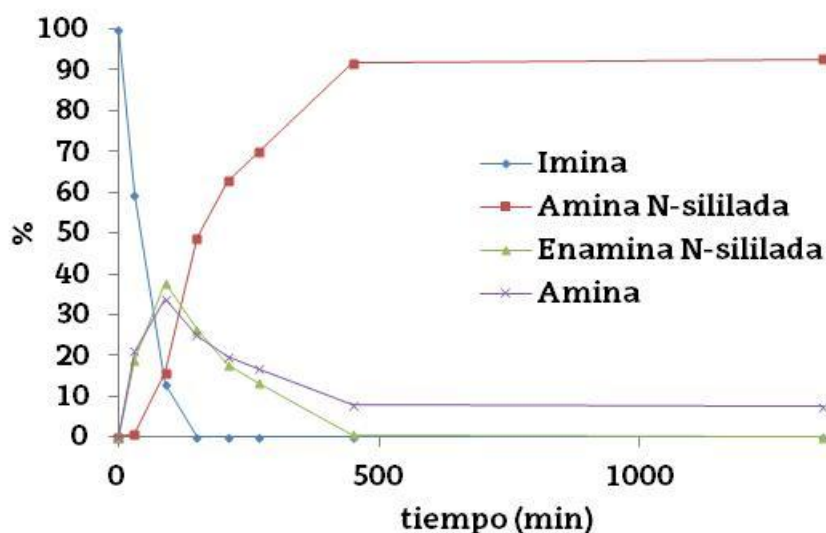
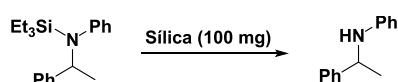


Figura 5.16. Diagrama de especiación obtenido a partir de los resultados de ^1H -RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación del sustrato con $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ como precatizador en CDCl_3 , 400 MHz. [sustrato] = 0.39 M, precatizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), 25 °C.

Al realizar este experimento, en lugar de observar la formación de la amina N-sililada como único producto de reacción, se observó por ^1H -RMN, la formación equimolar de dos especies intermedias, la enamina N-sililada y la amina. Estas dos especies intermedias ya fueron identificadas previamente, como especies intermedias en la reacción de hidrosililación de iminas con ácidos de Lewis.³¹

Al finalizar la reacción se llevó a cabo un tratamiento ácido, con el propósito de hidrolizar la amina N-sililada (ver Esquema 5.13).



Esquema 5.13. Reacción de protodesililación de la amina N-sililada con 100 mg de sílica en CDCl_3 .

En esta ocasión, y tras haber comprobado la alta eficiencia de la sílica, se realizó un tratamiento ácido al crudo de reacción con la misma. Para ello, se adicionaron 100 mg de sílica al crudo de reacción, filtrándola posteriormente para evitar un ensanchamiento de la señales en el ^1H -RMN. A continuación, se muestra el espectro obtenido tras un tratamiento ácido con sílica de la amina N-sililada (ver Figura 5.17).

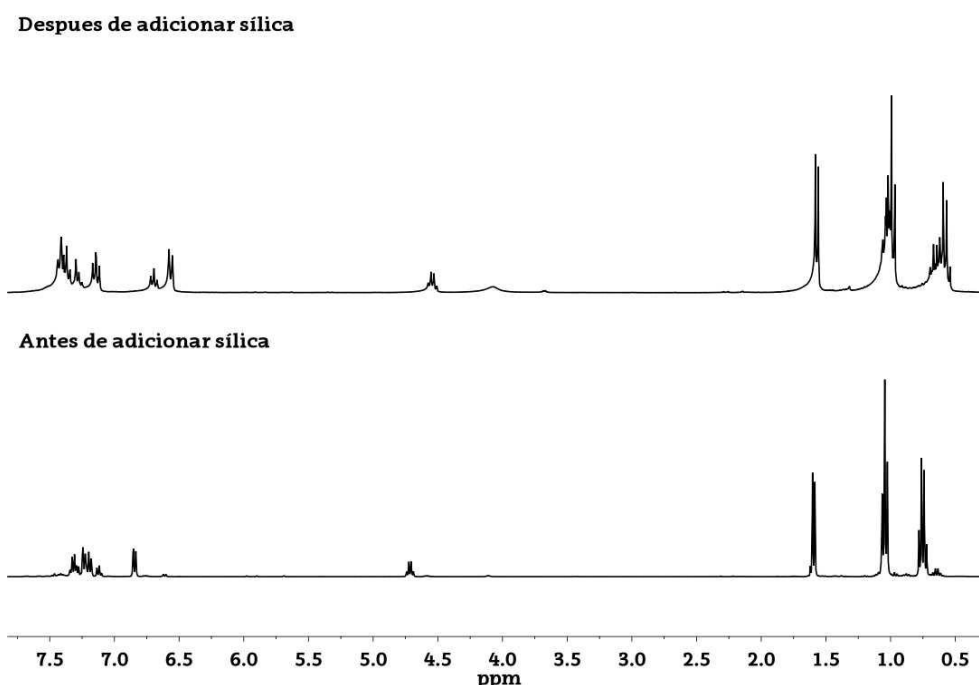


Figura 5.17. Espectros ^1H -RMN de la amina N-sililada (abajo) y tras la adición de 100 mg de sílica (arriba) en CDCl_3 , 400 MHz.

Tal y como se observa en el espectro de ^1H -RMN, tras la adición de sílica, se dio la desaparición de las señales del compuesto amina N-sililado, y la formación de la amina más el correspondiente subproducto de descomposición del Et_3SiH ($(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$).

A juzgar por la naturaleza de los intermedios de reacción observados, parece que el ciclo catalítico observado está relacionado con el propuesto por Oestreich para la hidrosililación de iminas enolizables.³¹ No solo observamos la formación de enaminas N-sililadas y aminas como intermedio de la reacción, sino que ambas se forman de manera equimolecular durante el proceso. Sin embargo, la formación de enaminas N-sililadas también se contempla como intermedio de reacción en los sistemas catalizadores bifuncionales de Ru(II) propuestos por Oestreich, en los que la presión de hidrógeno juega un papel determinante en la naturaleza del producto de reacción (enaminas N-sililadas o aminas N-sililadas). Pese a que no detectamos la formación de hidrógeno en los experimentos de ^1H -RMN, y era muy evidente la formación estequiométrica de amina, decidimos llevar a cabo un experimento catalítico en el que de formarse, no pudiese generarse una sobrepresión de hidrógeno, para ver si esto afectaba a la distribución de productos.

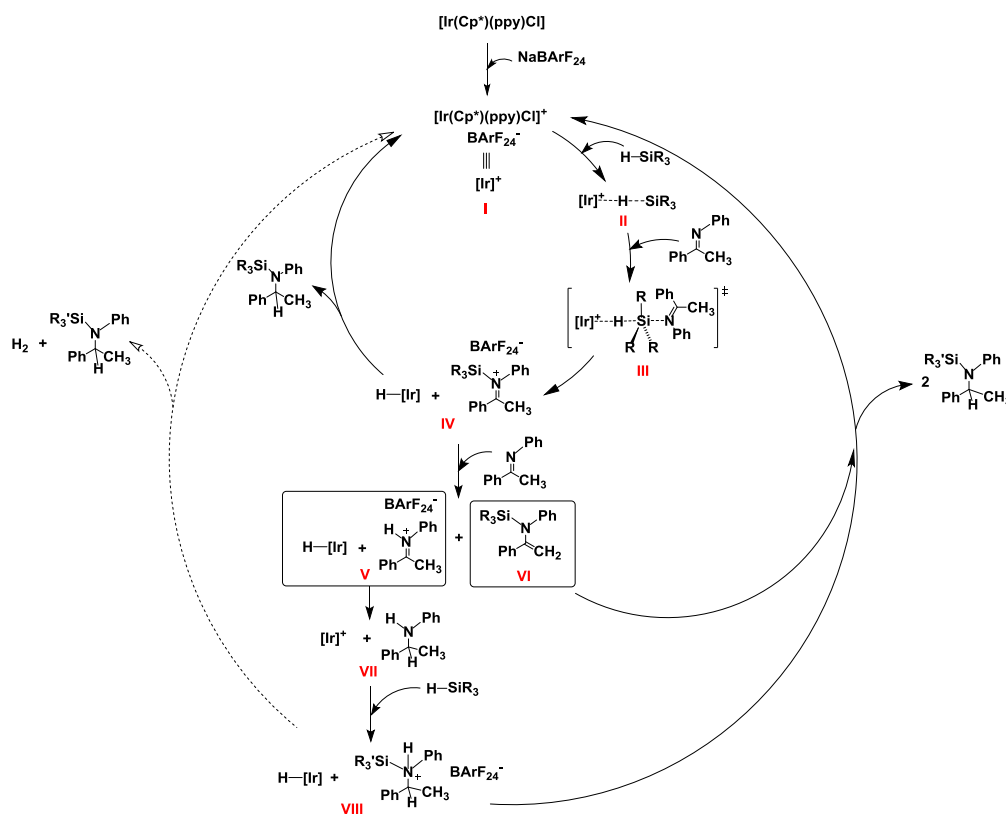
Para ello, se utilizaron las mismas condiciones experimentales utilizadas en el ensayo anterior (*in situ*), con la diferencia de que esta vez el tubo de RMN se introduce abierto en un Schlenk en el que se establece un suave flujo de N_2 bajo agitación constante, para potenciar la liberación del H_2 formado. La catálisis fue seguida por resonancia magnética nuclear a diferentes tiempos de reacción. Los resultados obtenidos fueron semejantes a los obtenidos cuando el sistema era cerrado. Con este resultado, y la ausencia de la señal de hidrógeno en los espectros de RMN a lo largo de la reacción, nos permitió afirmar que en nuestro sistema catalítico no existía formación de hidrógeno, y por lo tanto, las aminas N-sililadas obtenidas como producto final de reacción no se formaban a través de un proceso de hidrogenación de las enaminas N-sililadas.

5.2.1.9. Propuesta de mecanismo de reacción

Como se ha mencionado anteriormente, en el trabajo de Michon se presentaban dos posibles mecanismos de reacción para la hidrosililación de iminas mediante la utilización del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ utilizando NaBArF_{24} como aditivo. Sin embargo, puesto que sus resultados se basaban en análisis de las muestras tras el tratamiento ácido, no detectaron la presencia de enaminas N-sililadas y aminas como intermedios de reacción. Sin embargo, al realizar un análisis exhaustivo de los espectros HR-MS que recoge Michon en su trabajo de investigación (Figura 5.4) detectamos la presencia de un pico de baja intensidad que se podría asignar a la enamina N-sililada (310.20 m/z), y que los autores no identificaron. A la vista de nuestros resultados, la existencia de esta señal es coherente con nuestras observaciones en los experimentos de RMN con el mismo sistema catalítico. Teniendo todo esto en cuenta a continuación describimos el ciclo catalítico que creemos está operando en la reacción de hidrosililación de iminas enolizables con el sistema catalítico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]/\text{NaBArF}_{24}$, y que se presenta en el Esquema 5.14, que en realidad puede describirse como el mecanismo de Oestreich en el que el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})]^+$ actúa como ácido de Lewis.

El mecanismo de la reacción se inicia a partir del complejo metálico de Ir(III) que tras la adición de un abstractor de cloruro forma una especie catiónica con una vacante coordinativa. Dicha especie fuertemente electrofílica activará el hidruro del trietilsilano, formando la especie intermedia II. El ataque nucleofílico de la imina sobre el átomo de silicio activado produce la correspondiente ruptura heterolítica del enlace Si-H, obteniéndose de este modo, la especie catiónica silil iminio con BArF_{24}^- como contraión y el complejo de iridio neutro con un ligando hidruro. Después, se da la desprotonación de la especie catiónica silil iminio debida al propio sustrato (imina) produce dos especies, una enamina N-sililada (VI) y un ion iminio con BArF_{24}^- como contraión (V). El ataque nucleofílico del complejo con un ligando hidruro sobre el catión silil iminio da como resultado la amina libre (VII), y la regeneración de la especie activa en catálisis. Al igual que ocurría en el mecanismo de Oestreich con ácido de Lewis como catalizadores, se formarían la enamina N-sililada y la amina en proporciones estequiométricas. A continuación se produce un nuevo ataque nucleofílico de la amina sobre el

silano activado produciendo la ruptura heterolítica del enlace Si–H para produciendo una especie catiónica silil amonio (VIII) con BArF_{24}^- como contraión y el complejo de Ir(III) con ligando hidruro. El complejo Ir(III) con ligando hidruro actúa como un ácido de Brønsted, protonando la enamina N–sililada y formando nuevamente el ion iminio con BArF_{24}^- como contraión (IV); además se libera el correspondiente silil derivado. Finalmente, tras un ataque nucleófilo del complejo Ir(III) con ligando hidruro sobre este catión (IV) se forma el silil derivado y se regenera el catalizador.



Esquema 5.14. Mecanismo propuesto de la reacción de hidrosililación de iminas (utilizando N–(1–feniletiliden)anilina como sustrato modelo) con catalizadores basados en iridio de tipo semi–sandwich. La línea discontinua hace referencia al mecanismo de reacción cuando la hidrosililación se realiza en un sistema abierto.

Debido a la ausencia de H_2 en el medio de reacción, no se contempla la posibilidad de que puede ocurrir la ruta alternativa propuesta por Oestreich en la que la especie catiónica silil amonio (VIII) y el hidruro de boro aniónico forman la amina N–sililada (liberando H_2) a partir de una reacción ácido-base.

Por lo tanto, el mecanismo propuesto es compatible con las evidencias experimentales, como es la ausencia de hidrógeno en el medio de reacción y la formación equimolar de amina y enamina N–sililada como intermedios de

reacción. Es importante mencionar que es la primera vez que este tipo de mecanismo se propone para un ciclo catalítico de hidrosililación de iminas basado en complejos de metales de transición.

5.2.1.10. Ensayo *in situ* de la reacción de hidrosililación de iminas con el resto complejos de tipo semi-sandwich de Ir(III) y Ru(II)

Una vez establecido el mecanismo general y el método experimental del proceso catalítico utilizando el complejo modelo **[Ir(Cp*)(ppy)Cl]** catálisis, se procederá al estudio del resto de complejos de Ir(III) y Ru(II) descritos en el Capítulo 4. Se utilizarán las mismas condiciones que en la experimentación *in situ* detallada para el complejo **[Ir(Cp*)(ppy)Cl]**. A continuación se recogen los resultados obtenidos mediante el seguimiento de las reacciones por resonancia magnética nuclear (¹H-RMN) a diferentes tiempos de reacción (ver Tabla 5.7). Como en el caso descrito anteriormente, se tomaron como referencia la señal de la imina entorno a 8.02 ppm que integra por dos protones, el cuadruplete de 4.55 ppm asignado al CH de la amina, el cuadruplete de 4.72 ppm asignado al CH de la amina N-sililada y el singlete a 5.14 ppm de la enamina N-sililada.

Los complejos de Ru(II) ensayados no presentaron actividad en la reacción de hidrosililación de iminas. Sin embargo, las reacciones con los diferentes catalizadores de Ir(III), excepto el complejo **[Ir(Cp*)(ppyO)Cl]**, llegaron a conversiones completas. En general, a las 24 horas de reacción, todas las reacciones presentaban un 93% de amina N-sililada, excepto los complejos **[Ir(Cp*)(ppyOH)OAc]** y **[Ir(Cp*)(ppyO)Cl]** que a mayores tiempos (2 días) únicamente habían alcanzado un 75%. Estos dos catalizadores precisan de tiempos de reacción superiores a los del resto de complejos para alcanzar altos porcentajes de aminas N-sililadas.

Con el fin de analizar cuál es el efecto del ligando en la actividad catalítica, se compararon los resultados obtenidos para los complejos con fórmula general **[Ir(Cp*)(L)Cl]** (L = ligando, Tabla, 5.7, entradas 1, 2, 3 y 5). El complejo **[Ir(Cp*)(ppyOCH₃)Cl]**, presenta resultados similares a los del complejo descrito por Michon **[Ir(Cp*)(ppy)Cl]**. En ambos casos, se da la formación de cantidades estequiométricas de la amina y enamina N-sililada durante la catálisis, a partir de las cuales se da la formación de la amina

N-sililada. En base a los resultados obtenidos, el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$ alcanza conversiones completas a tiempos menores de reacción, en comparación con el resto de complejos ensayados con ligandos cloruro. La utilización de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyO})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ como precatalizadores, presentó diferencias significativas en la cantidad de amina/enamina N-sililada obtenidas durante la catálisis. En ambos casos, a bajos tiempos de reacción, las cantidades de amina/enamina N-sililada no eran estequiométricas como ocurría en los casos anteriores, en esta ocasión, la cantidad de amina duplicaba a la de enamina N-sililada. Sin embargo, en el transcurso de la reacción, dichas cantidades se volvían estequiométricas. Desafortunadamente, no disponemos de una explicación lógica para este hecho, aunque posiblemente estos resultados puedan ser debidos a que en dichos complejos esté operando un mecanismo de tipo bifuncional ya sea de forma independiente o competitiva.

Entrada	Catalizador	Tiempo (min)	Conv. (%)	Select. enamina N-sililada (%)	Select. amina N-sililada (%)	Select. amina (%)
1	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$	30	41	46	2	52
		150	100	26	49	25
		450	100	1	92	8
		1350	100	0	93	7
2	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$	30	48	26	45	29
		150	100	14	71	14
		450	100	9	78	12
		1350	100	0	95	5
3	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$	30	28	35	0	65
		150	82	39	22	39
		450	100	7	77	16
		1350	100	0	92	8
4	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$	30	26	32	3	65
		150	70	41	14	45
		450	100	27	41	32
		2880	100	2	74	24
5	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyO})\text{Cl}]$	30	36	43	1	56
		150	61	44	9	47
		450	73	36	21	43
		2880	96	0	78	22
6	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$	30	65	46	10	44
		150	100	22	56	22
		450	100	0	95	5
		1350	100	0	97	3
7	$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$	30	61	33	24	43
		150	100	12	70	18
		450	100	0	94	6
		1350	100	0	95	5

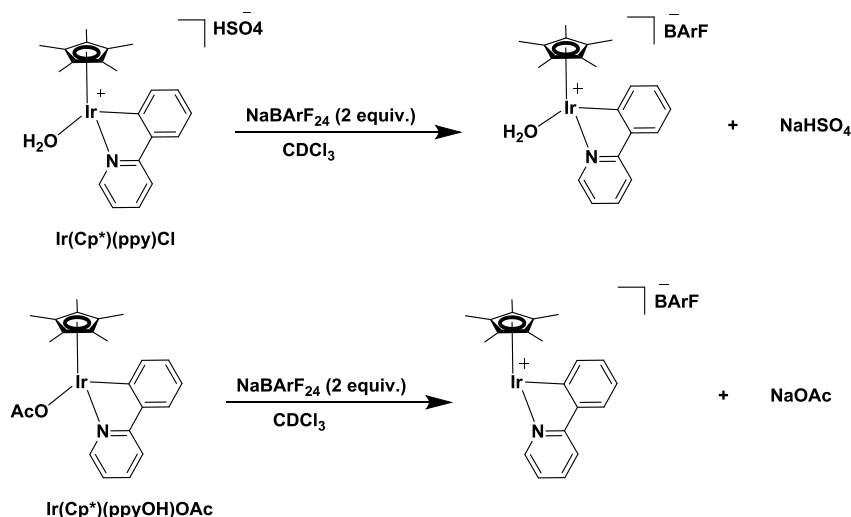
Tabla 5.7. Resultados obtenidos a partir de las señales de ^1H -RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación del sustrato con diversos precatalizadores en CDCl_3 , 400 MHz. [sustrato] = 0.39M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), 25 °C.

Los complejos catiónicos con ligandos acuo ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$) presentan resultados muy similares a los de sus

complejos análogos con ligandos cloruro ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)\text{Cl}]$) (Tabla, 5.7, entradas 1 y 2 vs. entradas 1 y 2 respectivamente) en la reacción de hidrosililación de iminas. Al igual que ocurría en los complejos con ligandos cloruro, presentan cantidades estequiométricas de amina/enamina N-sililada durante la catálisis, para finalmente formar la enamina N-sililada. Los complejos con ligandos acuo presentan resultados más efectivos que los complejos con ligandos cloruro, ya que a los 30 minutos de reacción presentaban conversiones superiores a las del resto de complejos (65% y 61%, respectivamente).

La utilización de complejos con ligandos acetato en lugar de complejos con ligandos cloruro no afecta a la actividad catalítico de la hidrosililación de iminas (Tabla, 5.7, entradas 3 y 4). Al comparar los resultado obtenidos para los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$, se observan resultados muy similares. A bajos tiempos de reacción, la cantidad de amina duplicaba a la de enamina N-sililada. Sin embargo, en el transcurso de la reacción, dichas cantidades se volvían estequiométricas hasta finalmente obtener cantidades elevadas de amina N-sililada.

Se pensó que en el caso de los complejos catiónicos ($[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$) con ligandos acuo y el complejo con un ligando acetato $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$, tal vez no era necesario la utilización de NaBArF_{24} para que se produjera la activación del precatalizador, ya que no precisaban de un aditivo abstractor de cloruro. Se realizó un estudio en las mismas condiciones de reacción anteriores (*in situ*) pero en ausencia de NaBArF_{24} , y se observó por ^1H -RMN que, en estos casos, la reacción no tuvo lugar, ya que sólo se observaban las señales espectroscópicas asignadas a la imina. Este hecho nos confirmó la necesidad de la utilización NaBArF_{24} como aditivo para poder usar estos precatalizadores. Para poder comprender cuál era la función del NaBArF_{24} con dichos precatalizadores, se realizó un experimento *in situ*, analizado por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) la reacción entre los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$, con 2 equivalentes de NaBArF_{24} en CDCl_3 (ver Esquema 5.15). Los espectros ^1H -RMN, ^{19}F -RMN y ^{11}B -RMN de estos experimentos se han recogido en el material complementario.



Esquema 5.15. Reacción de formación de la especie activa a partir de los complejos $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$, con 2 equivalentes de NaBARF_{24} en CDCl_3 .

En primer lugar se analizaron los resultados obtenidos para el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Tanto los complejos como el NaBARF_{24} son insolubles en CDCl_3 , que es el disolvente de reacción, y por lo tanto, no se observan señales en sus espectros de ^1H -, ^{11}B - o ^{19}F -RMN. Sin embargo, tras adicionar NaBARF_{24} sobre el complejo catiónico la mezcla de reacción se solubiliza y se obtienen los espectros de resonancia magnética nuclear ^{11}B -RMN (con una señal entorno a ~ 6 ppm) y ^{19}F -RMN (señal espectroscópica a ~ 62 ppm) que pueden asignarse al anión BARF_{24}^- . Desafortunadamente, las señales obtenidas en el espectro ^1H -RMN, no están lo suficientemente definidas como para poder realizar su análisis. En esta ocasión, suponemos que la adición de NaBARF_{24} provoca un cambio de contraión de HSO_4^- a BARF_{24}^- , formando una nueva especie activa y soluble en el medio de reacción.

En el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$, que si que era soluble en el disolvente de reacción, tras adicionar NaBARF_{24} , en el espectro de ^1H -RMN se observaron un juego de señales espectroscópicas debidas al anión BARF_{24}^- . Por lo tanto, y sabiendo que el NaOAc no es soluble en CDCl_3 , se puede afirmar que el NaBARF_{24} no sólo puede actuar como abstractor de cloruro, sino también de acetato. Esta afirmación puede ser confirmada mediante la observación de los resultados obtenidos en la reacción de hidrosililación de iminas con los precatalizadores $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{Cl}]$ y $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOH})\text{OAc}]$ (Tabla 5.7, entradas 3 y 4, respectivamente), ya que en ambas catálisis se obtienen resultados similares.

5.2.2. COMPLEJOS SEMI-SANDWICH DE Ru(II) E Ir(III) CON LIGANDOS FENILPIRIDINA FOTOSENSIBLES

Como se ha comentado anteriormente, se sintetizaron complejos de Ir(III) y Ru(II) que incluían grupos azobenceno en sus moléculas con el fin de ser utilizados como precatalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas y estudiar la influencia de la fotoisomerización del azobenceno en su actividad catalítica (ver Figura 5.18). Para ello, se realizaron dos experimentos catalíticos con cada precatalizador, uno sin irradiación y el otro irradiando con una lámpara UV.

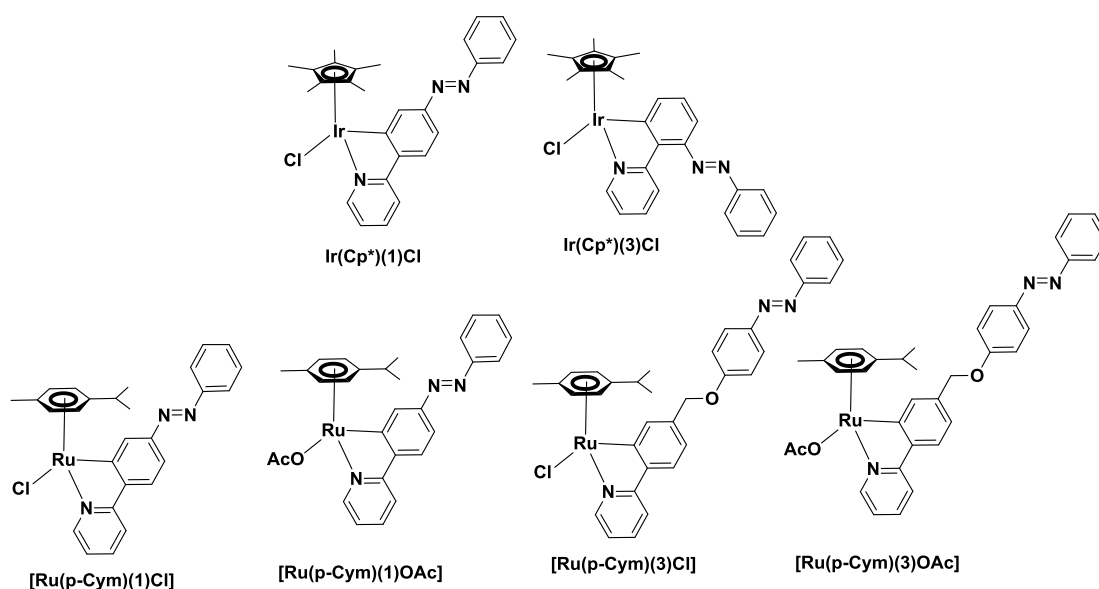


Figura 5.18. Complejos de Ir(III) y Ru(II) fotomodulables desarrollados en este trabajo de investigación como potenciales precatalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas.

Para comprobar la efectividad de dichos catalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas, se realizara un análisis previo de los catalizadores con azobenceno en dicha reacción sin irradiación. Se utilizaran las mismas condiciones la *in situ* detalladas para el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})\text{Cl}]$. A continuación, se recogen en la Tabla 5.8 los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN).

Catalizador	Tiempo (min)	Conv. (%)	Selectividad enamina N-sililada (%)	Selectividad amina N-sililada (%)	Selectividad amina (%)
[Ir(Cp*)(1)Cl]	30	5	11	12	76
	150	18	30	23	48
	450	54	31	35	34
[Ir(Cp*)(3)Cl]	30	18	34	8	58
	150	66	37	26	37
	450	100	23	53	24

Tabla 5.8. Resultados obtenido a partir de los resultados de ^1H -RMN de la reacción *in situ* de hidrosililación del sustrato con diversos precatalizadores fotomodulables en CDCl_3 , 400 MHz. [sustrato] = 0.39M, precatalizador 0.1 mol%, NaBARF_{24} 0.2 %mol, Et_3SiH (0.23 mmol), 25 °C.

Los complejos de Ru(II) ensayados no presentan actividad en la reacción de hidrosililación de iminas. Las reacciones realizadas con los complejos de Ir(III), **[Ir(Cp*)(1)Cl]** y **[Ir(Cp*)(3)Cl]**, llegaron a conversiones completas a diferentes tiempos de reacción, 1350 minutos y 450 minutos, respectivamente. En general, al final de la reacción, presentaban un 90% de amina N-sililada, que son resultados muy parecidos a los obtenidos con los complejos que no incorporaban grupos azobenceno. El precatalizador **[Ir(Cp*)(3)Cl]** presenta resultados más eficientes que los del precatalizador **[Ir(Cp*)(1)Cl]**. A los 450 minutos de reacción, la reacción con el complejo **[Ir(Cp*)(3)Cl]** alcanzaba un 100% de conversión, sin embargo con el complejo **[Ir(Cp*)(1)Cl]** solo se obtenía un 54%. Aparentemente, que el azobenceno se encuentre en la posición *orto* en el fragmento fenilo respecto a la piridina, favorece la actividad de la reacción en lugar de que el azobenceno se encuentre en posición *para*.

Aunque los resultados cinéticos obtenidos para el complejo **[Ir(Cp*)(3)Cl]** no se igualan a los obtenidos con los complejos sin azobenceno, podemos afirmar que se ha sintetizado un precatalizador que presenta resultados prometedores respecto a la reacción de hidrosililación de iminas. A continuación se observará como influye la isomerización del azobenceno incluido en el precatalizador en la catálisis.

5.3 REFERENCIAS

-
- ¹ K. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori, and R. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 9, 2278–2281.
- ² A. Telleria, P. W. N. M. van Leeuwen and Z. Freixa, *Dalton trans.*, **2017**, 46, 3569–3578.
- ³ Z. Freixa, M. A. Garralda, *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 431, 184–189.
- ⁴ M. Muñoz-Olasagasti, A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, M. A. Garralda and Z. Freixa, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 11404 – 11409.
- ⁵ Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn and C. Michon, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1452–1458.
- ⁶ B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk and P. Pawluc, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, B. Marciniak (ed.), Springer, **2009**.
- ⁷ J. Pietruszka, Silyl hydrides, **2014**, 159–187. I. Fleming (Ed.), *Science of synthesis*, Thieme.
- ⁸ B. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *RSC Advances*, **2016**, 6, 57603–57625.
- ⁹ S. Diez-Gonzalez, S.P. Nolan, *Organic Preparations and procedures int.*, **2007**, 39, 6, 523–559.
- ¹⁰ M. Oestreich, J. Hermeke and J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2202–2220.
- ¹¹ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 188.
- ¹² J. L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 974.
- ¹³ L. N. Lewis and N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7228–7231.
- ¹⁴ A.J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 16–21.
- ¹⁵ J. F. Harrod and A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3491–3497.
- ¹⁶ K. S. Hayes, *Appl. Catal., A*, **2001**, 221, 187–195.
- ¹⁷ P. Camps Garcia, S. Vazquez Cruz and C. Escolano Miron, *Fundamentos de síntesis de Farmacos*, Editions Universitat de Barcelona, **2005**, 13–32.
- ¹⁸ O. Riant, *Hydrosilylation of imines*, **2008**, 321–337. P. G. Andersson, I. J. Munslow (ed.), *Modern reduction methods*, Wiley-VCH.
- ¹⁹ N. Langlois, T. P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 49, 4865–4868.
- ²⁰ H. B. Kagan, N. Langlois, T.P. Dang, *J. Organometal. Chem.*, **1975**, 90, 353–365.
- ²¹ Z. Wang, M. Cheng, P. Wu, S. Wie and J. Sun, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3045–3048.
- ²² A. V. Malkov, A. J. P. Stewart-Liddon, G. D. McGeoch, P. Ramírez-López and P. Kočovský, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 4864–4877.

- ²³ P. C. Barrulas, A. Genoni, M. Benaglia and A. J. Burke, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7339–7342.
- ²⁴ C. J. A. Warner, A. T. Reeder and S. Jones, *Tetrahedron: Asymmetry* **27**, **2016**, 136–141.
- ²⁵ J.M. Blackwell, E.R. Sonmor, T. Scoccitti, W.E. Piers, *Org. Lett.*, **2000**, **2**, 3921–3923.
- ²⁶ W.E. Piers, A.J.V. Marwitz, L.G. Mercier, *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**, **24**, 12252–12262.
- ²⁷ D. Chen, V. Leich, F. Pan, and J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**, 5184–5187.
- ²⁸ M. Mewald and M. Oestreich, *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**, 14079–14084.
- ²⁹ X. Zhu and H. Du, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, **13**, 1013–1016.
- ³⁰ M. Perez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, and D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.*, **2015**, **21**, 6491–6500.
- ³¹ J. Hermeke, M. Mewald, and M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**, 17537–17546.
- ³² K. Takaki, T. Kamata, Y. Miura, T. Shishido, K. Takehira, *J. Org. Chem.*, **1999**, **64**, 3891–3895.
- ³³ H. Tafazolian and J. A. R. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, **6**, 685–689.
- ³⁴ X. Verdaguer, U.E.W. Lange, M.T. Reding, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 6784–6785.
- ³⁵ J. Yun, S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, **65**, 767–774.
- ³⁶ M.C. Hansen, S.L. Buchwald, *Org. Lett.*, **2000**, **2**, 713–715.
- ³⁷ X. Verdaguer, U.E.W. Lange, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 1103–1107.
- ³⁸ B. - M Park, S. Mun and J. Yun, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, **348**, 1029–1032.
- ³⁹ B.-M. Park, X. Feng and J. Yun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, **32**, 2960–2964.
- ⁴⁰ M. Szewczyk, A. Beziada and J. Mlynarski, *Chem. Cat. Chem.*, **2016**, **8**, 3575–3579.
- ⁴¹ J. Koller and R. G. Bergman, *Organometallics*, **2012**, **31**, 2530–2533.
- ⁴² L. P. Bheeter, M. Henrion, M. J. Chetcuti, C. Darcel, V. Ritleng and J.-B. Sortais, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, **3**, 3111–3116.
- ⁴³ M. Bhunia, P. K. Hota, G. Vijaykumar, D. Adhikari, S. K. Mandal, *Organometallics*, **2016**, **35**, 2930–2937.

-
- ⁴⁴ Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura and M. Hidai, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3420–3422.
- ⁴⁵ I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura and M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2271–2274.
- ⁴⁶ L. D. Field, B. A. Messerle, and S. L. Rumble, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2881–2883.
- ⁴⁷ J. D. Egbert and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2794–2796.
- ⁴⁸ S. Bahr and M. Oestreich, *Organometallics*, **2017**, *36*, 935–943.
- ⁴⁹ L. D. Field, B. A. Messerle, and S. L. Wren, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4393–4395.
- ⁵⁰ J. D. Egbert and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2794–2796.
- ⁵¹ W. Iali, F. La Paglia, F. Le Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10310–20312.
- ⁵² Y. Corre, C. Werle, L. Brelot-Karmazin, J.-D. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2016**, *423*, 256–263.
- ⁵³ Y. Corre, V. Rysak, F. Capet, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14036–14041.
- ⁵⁴ C. Michon, K. MacIntyre, Y. Corre and F. Agbossou-Niedercorn, *Chem. Cat. Chem.*, **2016**, *8*, 1755 – 1762.
- ⁵⁵ L. P. Szajek and J. R. Shapley, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1395–1403.
- ⁵⁶ J. Hermeke, H. F. T. Klare, and M. Oestreich, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9250–9254.
- ⁵⁷ A. Lefranc, Z.-W. Qu, S. Grimm and M. Oestreich, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 10009–10016.
- ⁵⁸ K. Garces, R. Lalrempuia, V. Polo, F. J. Fernandez-Alvarez, P. Garcia-Orduña, F. J. Lahoz, J. J. Perez-Torrente, and L. A. Oro, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14717–14729.
- ⁵⁹ Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang and P. H. Lee, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 1741–1743.
- ⁶⁰ T. Matsuo and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12362–12363.
- ⁶¹ S. Azpeitia, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *Chem. Cat. Chem.*, **2017**, *9*, 1–6.

Capítulo 6.

Conclusiones generales

CAPÍTULO 2

- Se han sintetizado 7 nuevos compuestos de tipo fenilpiridina que incorporan una unidad azobenceno, siendo los primeros en la bibliografía que incorporan este grupo. Éstos serán utilizados como ligandos en la construcción de complejos ciclometalados de Ir(III) y Ru(II).
- Los ligandos **1**, **2** y **3** incorporan un grupo azobenceno en diferentes posiciones del fragmento de fenilo, respondiendo de este modo a las tres posibles sustituciones (*para*, *meta* y *orto*).
- Los ligandos **4** y **5** se sintetizaron con el objetivo de aumentar la distancia entre el azobenceno y el centro metálico, manteniendo la conjugación electrónica.
- Los ligandos **6** y **7**, que contienen el grupo azobenceno en el fragmento fenilo o piridilo de la fenilpiridina, poseen espaciadores entre los grupos azobenceno y fenilpiridina ($-\text{OCH}_2-$ y $-\text{CH}_2-$ respectivamente), con el objeto de interrumpir la conjugación electrónica entre el grupo azobenceno y la fenilpiridina.
- Adicionalmente, se ha sintetizado un compuesto acetilacetona (ligando **8**) que incorpora un grupo azobenceno en su estructura. Dicho compuesto se utilizará en la síntesis de complejos de Ir(III).
- Todos los ligandos que contienen azobenceno mostraron cambios importantes tras la irradiación. Los ligandos en los que el azobenceno no está conjugado con el fragmento **ppy**, debido a la presencia de conectores $-\text{OCH}_2-$ y $-\text{CH}_2-$ (ligandos **6** y **7**, respectivamente), mostraron una fotoisomerización $E \rightarrow Z$ más eficiente que el resto de ligandos.
- La posición del azobenceno (fragmento piridilo (**5**) vs. fragmento fenilo (**4**)) no afecta a la eficiencia de la fotoisomerización $E \rightarrow Z$.
- El ligando **8** presentó un tiempo de vida media para su isómero *cis*, inferior al resto de ligandos.

CAPÍTULO 3

- Se han sintetizado diecinueve nuevos complejos tris-ciclometalados de Ir(III) que incorporan hasta tres unidades de azobenceno en su estructura.

- En los complejos derivados del ligando **3** (*orto* sustituido), el ligando actúa como un donante N–N neutro que se coordina al metal a través del nitrógeno del fragmento piridina de la **ppy** y uno de los átomos de nitrógeno del azobenceno. En dichos complejos se inhibe el proceso de fotoisomerización del azobenceno.
- La isomerización E→Z fotoinducida es menos eficiente para los complejos que para sus ligandos libres. El análisis de las propiedades espectroscópicas y electrónicas de los complejos que incorporan unidades de azobenceno en comparación con los que no las incluyen, mostró que en los complejos derivados de azobenceno existe una fuerte comunicación electrónica entre el centro metálico y la unidad de azobenceno, produciendo una estabilización de la forma *trans* del azobenceno.
- El proceso de fotoisomerización es casi indetectable para los derivados del ligando **2** (*meta* sustituido), posiblemente debido a razones estéricas.
- El uso de espaciadores alifáticos entre el azobenceno y el ligando **ppy** coordinado al metal, fue suficiente para interrumpir la comunicación electrónica existente en los complejos, y obtener complejos que muestran una fotoisomerización E→Z más eficiente.
- El número de azobencenos por molécula no tiene ningún efecto sobre la eficiencia de la isomerización.
- El análisis cualitativo de los complejos indicó que la fosforescencia característica de este tipo de compuestos se inhibe debido a la presencia del azobenceno.
- La incompatibilidad del azobenceno y la fotoluminiscencia en estos compuestos se atribuyó a vías de relajación alternativas de los estados excitados. Esta teoría fue confirmada mediante la síntesis de complejos que incorporaban grupos electrón– dadores en los ligandos **ppy** (grupos nitro), disminuyendo la diferencia de energía entre los orbitales moleculares HOMO–LUMO, y obteniendo complejos fosforescentes que incorporan unidades azobenceno.
- La fosforescencia de los complejos se recuperó mediante la reducción del grupo funcional diazeno, lo que los convierte en candidatos ideales para ser utilizados como sensores luminiscentes de agentes reductores.

CAPÍTULO 4

- Se han sintetizado 5 nuevos complejos neutros y 2 nuevos complejos catiónicos de Ir(III) derivados de ligandos de tipo fenilpiridina. Adicionalmente, se han sintetizado 6 nuevos complejos neutros de Ir(III) y Ru(II) que incorporan una unidad de azobenceno en su estructura.
- El complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppyOCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HSO}_4$ presentó resultados muy prometedores en el estudio preliminar de la activación C-H.
- Excepto el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$, el resto de complejos que incorporan una unidad azobenceno presentan una fotoisomerización $E \rightarrow Z$ efectiva. La falta de fotoisomerización del complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(3)\text{Cl}]$, probablemente sea debida a razones estéricas o a un efecto estabilizador de la forma *trans* tras la coordinación del metal.
- Al igual que en los complejos ciclometalados de Ir(III), al utilizar los ligandos que incorporan espaciadores alifáticos, entre el azobenceno y el ligando **ppy**, en la síntesis de complejos metálicos, dichos complejos muestran una fotoisomerización $E \rightarrow Z$ más eficiente que el resto de complejos fotocromicos.
- Los complejos con diferentes metales de transición (rutenio e iridio) presentan constantes de velocidad ligeramente diferentes, siendo las de los complejos de Ru(II) inferiores a los complejos de Ir(III).

CAPÍTULO 5

- Se ha propuesto un mecanismo para un ciclo catalítico de hidrosililación de iminas, compatible con las evidencias experimentales, como es la ausencia de hidrógeno en el medio de reacción y la formación equimolar de amina y enamina N-sililada como intermedios de reacción. Es importante mencionar que es la primera vez que se propone este tipo de mecanismo basado en complejos de metales de transición.
- La Celita actúa en el proceso catalítico como un co-catalizador que confiere cierta resistencia e incluso mayor actividad en atmosfera de O_2 ,

- Los complejos catiónicos con ligandos acuo presentan resultados muy similares a los de sus complejos análogos con ligandos cloruro como catalizadores en la reacción de hidrosililación de iminas.
- La utilización de NaBArF_4 es necesaria para que se produzca la activación del precatalizador, tanto en complejos con ligandos cloruro como con ligandos acuo y acetato.
- Los complejos de Ru(II) ensayados no presentan actividad en la reacción de hidrosililación de iminas.
- Los complejos fotocromicos presentan menor actividad catalítica que los complejos que no incorporan unidades azobenceno. Cuando el azobenceno se encuentra en la posición *orto* en el fragmento fenilo respecto a la piridina, en lugar de en la posición *para*, la actividad catalítica de la reacción de hidrosililación de iminas se ve favorecida