



# **Complejos Mononucleares de Rutenio para Transformaciones Oxidativas Sostenibles**

**Rosa Maria González Gil**

Tesi Doctoral

Programa de Doctorat en Química

Dr. Lluís Escriche Martínez

Dr. Jordi García-Antón Aviñó

Dr. Xavier Sala Román

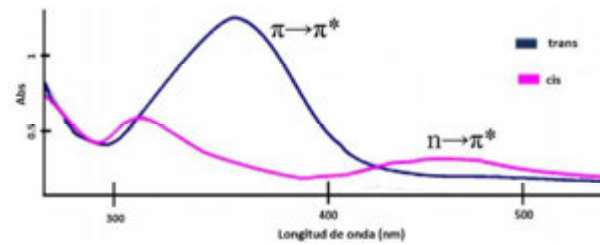
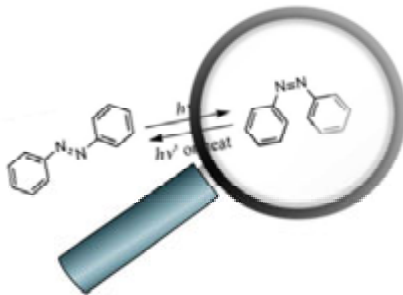
Departament de Química

Facultat de Ciències

**2019**

## CAPÍTULO 3

### *Terpiridinas funcionalizadas para la preparación de catalizadores híbridos. Síntesis y caracterización*





## **CAPITULO 3. Terpiridinas funcionalizadas para la preparación de catalizadores híbridos. Síntesis y caracterización**

<b>3.1</b>	<b>Introducción</b> .....	53
<b>3.1.1</b>	<b>Interruptores moleculares: el grupo azobenceno</b> .....	53
<b>3.1.2</b>	<b>Compuestos terpiridínicos</b> .....	55
<b>3.2</b>	<b>Resultados y Discusión</b> .....	59
3.2.1	Síntesis y Caracterización de los ligandos terpiridínicos rígidos L1, L2, L3 y L4 .....	59
3.2.2	Síntesis y caracterización de los ligandos terpiridínicos con unidades azobencénicas y carácter flexible L5 y L6.....	72
3.2.3	Estudios de la fotoisomerización <i>cis/trans</i> de los ligandos azobencénicos .....	76
<b>3.3</b>	<b>Conclusiones</b> .....	82
<b>3.4</b>	<b>Parte Experimental</b> .....	83
<b>3.5</b>	<b>Referencias</b> .....	91
<b>3.6</b>	<b>Información Suplementaria</b> .....	94



## 3.1 Introducción

### 3.1.1 Interruptores moleculares: el grupo azobenceno

Durante décadas, el campo de los interruptores moleculares ha suscitado un gran interés en la comunidad científica. Ejemplo de este creciente interés lo encontramos en el reciente premio Nobel de Química 2016 para los investigadores Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart y Bernard L. Feringa por su trabajo "for the design and synthesis of molecular machines".

Una de las características principales de este tipo de compuestos es la capacidad de pasar de un estado estable<sup>1,2</sup> a otro de manera reversible, en respuesta a un estímulo externo, comportándose como un interruptor corriente de tipo ON/OFF. Estos estímulos pueden ser de naturaleza diversa: desde cambios en el pH, en la radiación lumínica, en la temperatura o corriente aplicada, o bien una combinación de varios factores.<sup>1</sup> Existen varios tipos de interruptores moleculares, como los fotocromicos, los electroquímicos o los interconectados mecánicamente,<sup>3</sup> siendo los de tipo fotocromico los más utilizados por su habilidad de reaccionar a una longitud de onda específica.<sup>4</sup> Dentro de este subgrupo se encuentran una gran variedad de moléculas fotosensibles, como los azobencenos,<sup>5,6</sup> los ditieniletenos,<sup>7</sup> diariletilenos,<sup>8</sup> fulgidas,<sup>9</sup> estilbenos<sup>10</sup> y espiropiranos.<sup>11</sup>

Los azobencenos se componen de un característico doble enlace N=N entre dos fenilos. Al incidir luz sobre ellos, se produce la foto-isomerización entre los isómeros *trans* y *cis*.<sup>12</sup> La conversión inversa (*cis* a *trans*) puede llevarse a cabo también por vía térmica. Estos dos estados son claramente distinguibles entre ellos por espectroscopia UV-Vis observándose dos tipos de transiciones electrónicas: una de tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  en el rango UV correspondiente a la isomerización de *trans* hacia *cis*, y una de tipo  $n\text{-}\pi^*$  menos intensa debida a la conversión de *cis* a *trans*, en la región visible (Figura 1).

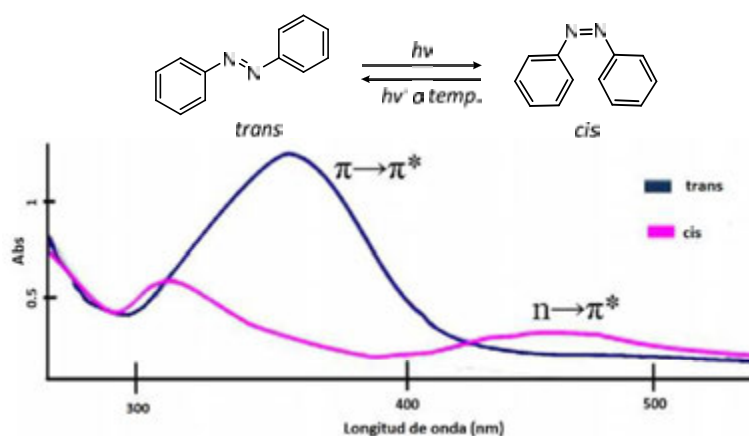
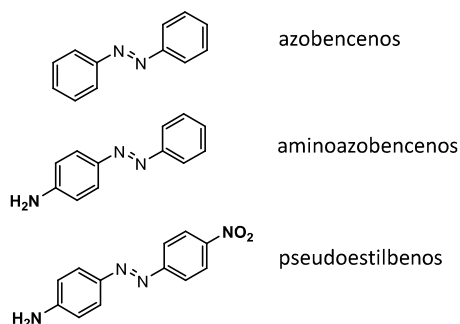


Figura 1: Arriba: isomerización *cis/trans* del azobenceno. Abajo: espectro de UV-Vis de los isómeros *trans* y *cis*.

Esta foto-isomerización va acompañada de un movimiento molecular concreto y un cambio muy notable en su geometría espacial que produce evidentes e importantes cambios electrónicos y estructurales en la molécula. La forma más estable termodinámicamente es el isómero *trans*. En este estado la molécula es plana y la distancia entre los carbonos en las posiciones 4 y 4' de los grupo fenilo es de aproximadamente 9 Å.<sup>5,12</sup> Por el contrario, el isómero *cis*, tiene una estructura distorsionada debido a la repulsión estérica entre los hidrógenos en posición orto respecto el doble enlace N=N, reduciendo la distancia anterior a 6 Å. Esta distorsión angular, provoca que este isómero no se encuentre deslocalizado electrónicamente y sea menos estable en unos 50 kJ/mol respecto al isómero *trans*.<sup>13,14</sup>

La velocidad con la que el proceso de isomerización ocurre, en una dirección u otra, depende de la polaridad del solvente,<sup>15</sup> pero especialmente lo hace de la estructura particular de cada molécula azobencénica.<sup>16</sup> En este sentido, los azobencenos se han descrito según la clasificación de Rau<sup>17,18</sup> en tres clases distintas: los azobencenos normales, los aminoazobencenos y los pseudoestilbenos (**Figura 2**).



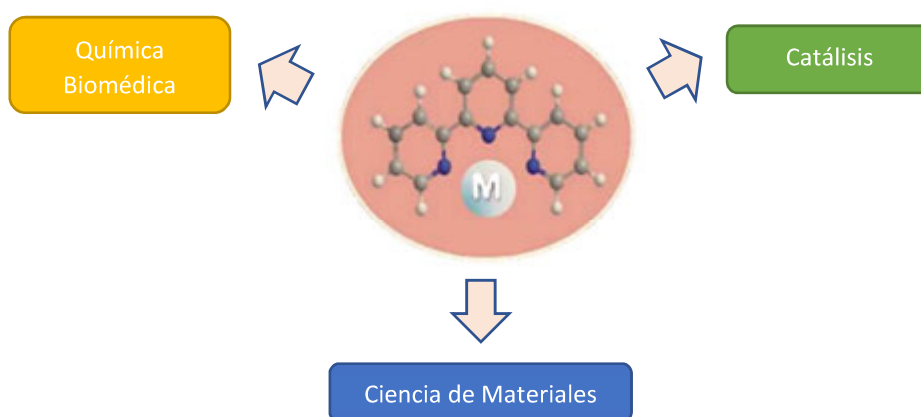
**Figura 2:** Clasificación de los azobencenos según Rau<sup>17,18</sup>

Cada tipo de azobenceno tiene una foto-isomerización característica. Los azobencenos no sustituidos o normales, exhiben una intensidad baja en la transición n- $\pi^*$  de la zona visible del espectro, pero en cambio, muestran una intensidad muy alta en la absorción  $\pi$ - $\pi^*$  del ultravioleta. El proceso de isomerización *trans*  $\rightarrow$  *cis* y *cis*  $\rightarrow$  *trans* en este tipo de azobencenos puede tardar desde minutos a horas. Los azobencenos sustituidos en posición *para* por grupos electro-donantes como las aminas se clasifican como aminoazobencenos.<sup>12</sup> En este caso, las bandas correspondientes a las transiciones n- $\pi^*$  y  $\pi$ - $\pi^*$  tienden a estar más cerca y la relajación térmica del isómero *cis* a *trans* tarda desde minutos a segundos.<sup>19</sup> Finalmente, los azobencenos que están disustituidos en *para* por un lado con un grupo electro-donante y por el otro lado por un grupo electro-atrayente, se denominan pseudoestilbenos. Esta configuración *push-pull* provoca una distribución asimétrica de cargas y las bandas de absorción de ambos isómeros se llegan a superponer,<sup>12</sup> siendo el proceso de foto-isomerización extremadamente rápido, en el rango de los picosegundos.

### 3.1.2 Compuestos terpiridínicos

El uso de ligandos quelantes en el diseño de catalizadores moleculares es un concepto ampliamente usado en Química de Coordinación. Entre ellos destacan los ligandos nitrogenados, especialmente los derivados polipiridínicos, como la 2,2'-bipiridina (*bpy*), la 1,10-fenantrolina (*phen*), o la 2,2':6',2''terpiridina (*trpy*), que se han convertido en los últimos años en componentes muy frecuentes de sistemas catalíticos eficientes en diferentes procesos<sup>20</sup>.

La 2,2':6',2''-terpiridina, descrita por primera vez por Morgan y Burstall en 1932,<sup>21</sup> es considerada como un ligando tridentado rígido que coordina de forma meridional con el metal en entornos octaédricos. Tiene un inusual y fuerte carácter  $\pi$ -aceptor<sup>22</sup> con el que logra estabilizar los iones metálicos con bajo estado de oxidación, además de una excelente estabilidad frente a la oxidación y el calor<sup>23</sup>. Gracias a estas propiedades, estos ligandos se han usado en la formación de complejos con un amplio rango de iones metálicos que han sido aplicados en diversas áreas de investigación<sup>24</sup>, como por ejemplo ciencia de materiales<sup>25</sup>, bioquímica<sup>26,27</sup> o catálisis<sup>23,28-30</sup> (**Figura 3**).



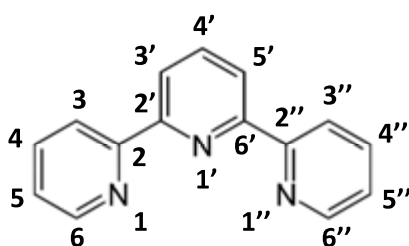
**Figura 3:** Aplicaciones de los complejos de metales de transición con terpiridinas

Una de las causas del uso extensivo de compuestos metal-terpiridina como catalizadores, especialmente en catálisis oxidativa, es la gran capacidad complejante de la terpiridina, capaz de mantener una esfera de coordinación estable en un rango amplio de estados de oxidación (por ejemplo, de rutenio(II) a rutenio(V)).<sup>23,31,32</sup> Por otro lado, sus derivados quirales también son muy preciados y se han utilizado ampliamente en reacciones enantioselectivas<sup>33,34</sup>. La síntesis de terpiridinas funcionalizadas o substituidas abre la posibilidad de nuevas utilidades en diferentes campos de la química. Un ejemplo es su aplicación como ligandos funcionalizados en la preparación de materiales híbridos: funcionalización de la superficie de monocapas conductoras o semiconductoras, como son por ejemplo, el anclaje a óxidos metálicos (p.ej.



TiO<sub>2</sub><sup>35</sup>) o a superficies metálicas, en las que las de oro<sup>36</sup> son una de las más utilizadas. También el anclaje a superficies de carbono, como el caso de nanotubos de carbono (CNTs), se ha erigido como un campo relevante de estudio por la alta estabilidad y conductividad que este tipo de materiales aportan.<sup>37-39</sup>

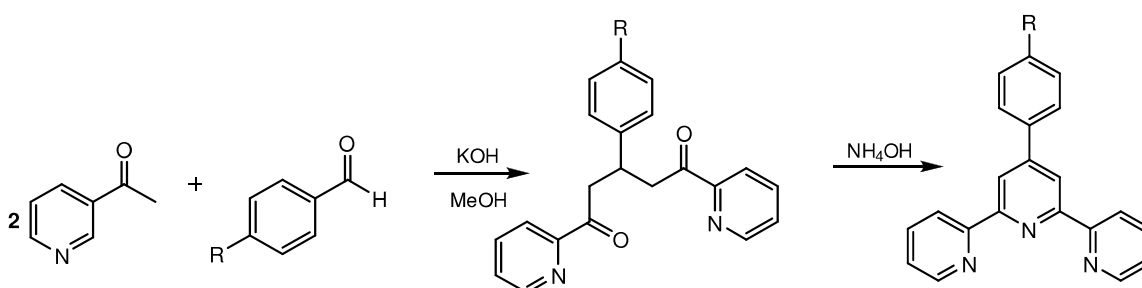
La síntesis de terpiridinas funcionalizadas se puede realizar de una manera relativamente sencilla y las modificaciones que se pueden llevar a cabo son numerosas, según el grupo funcional utilizado y la posición que se funcionalice de la terpiridina (**Figura 4**).



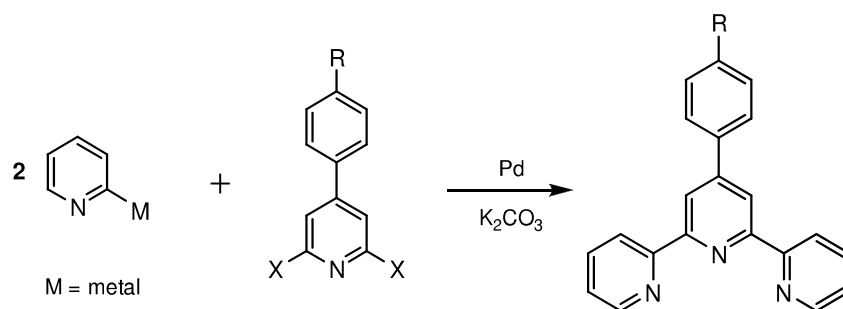
**Figura 4:** estructura de la terpiridina

Las funcionalizaciones más comunes en el esqueleto de la **Figura 4** son la introducción en la posición 4' de un anillo de fenilo, normalmente sustituido,<sup>40-44</sup> o la introducción en las posiciones 6,6' o 5,5' de un grupo funcional<sup>45,46</sup> capaz de interactuar con el centro metálico. La obtención de este tipo de ligandos se consigue mediante dos rutas sintéticas principales: la ciclación, en la que la reacción de *Kröhnke*<sup>47</sup> es la más importante, y el acoplamiento directo (*cross-coupling*) de anillos aromáticos<sup>48</sup> (**Figura 5**). El uso de uno u otro método depende de la funcionalidad que se pretenda obtener. De forma general, para la obtención de terpiridinas 4' funcionalizadas con un grupo fenilo sustituido el método de ciclación es el que ofrece mejores prestaciones por su bajo coste (no usa catalizadores metálicos) y su alto rendimiento.

### 1) Reacción de *Kröhnke*



## 2) Acoplamiento directo de anillos aromáticos



*Figura 5: Los dos métodos sintéticos más utilizados en la síntesis de 4'-fenil-terpiridinas*

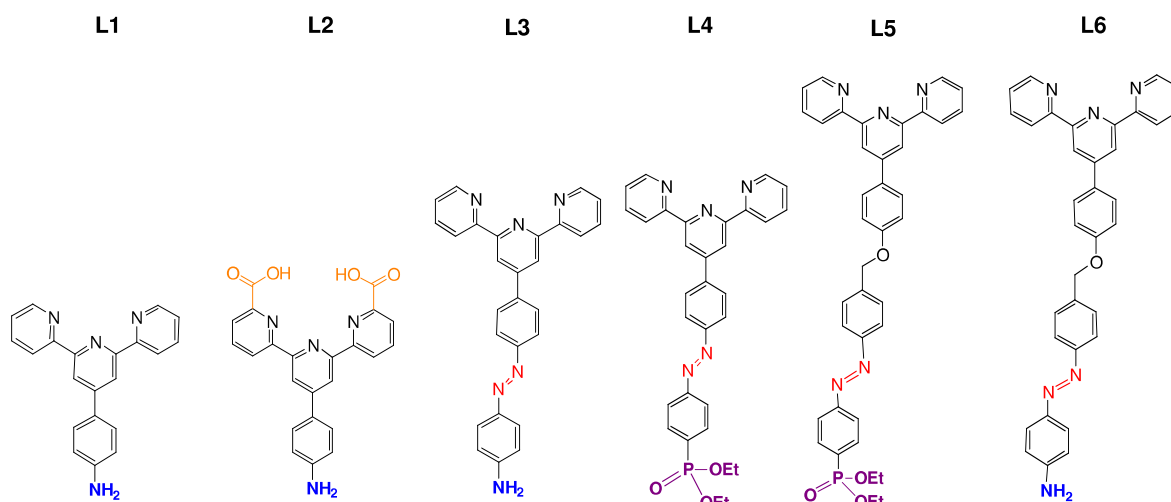
Teniendo en cuenta esta reactividad, la introducción de un grupo espaciador en la posición 4' nos permitiría controlar un amplio abanico de propiedades del compuesto como sus interacciones supramoleculares<sup>24</sup>, las distancias y ángulos del propio ligando o respecto a un posible soporte, o incluso modular sus propiedades electrónicas<sup>43</sup>. De esta manera, la naturaleza de estos grupos espaciadores toma un papel importante en las propiedades y usos finales de las terpiridinas funcionalizadas.

En este trabajo se ha decidido utilizar como espaciador una unidad fotosensible; el grupo azobenceno. Este permite introducir en los ligandos la funcionalidad de interruptor molecular (descrita en el apartado 3.1.1) que permite modificar tanto las propiedades electrónicas del mismo mediante su isomerización por irradiación lumínica, como la orientación del futuro catalizador metálico vs. a un posible soporte, y así influir en la interacción del centro activo con un potencial sustrato. Para estudiar estas últimas características, también se ha decidido incrementar la longitud y la flexibilidad del ligando introduciendo un grupo éter entre el grupo azobenceno y el esqueleto de terpiridina.

Así mismo, los grupos presentes en las posiciones 6,6' de la terpiridina tienen una gran importancia en el comportamiento químico de los compuestos de coordinación que se formen a posteriori y en su capacidad como catalizadores, tal y como se ha descrito en el capítulo introductorio, y se hará hincapié en el capítulo 6. Estos puntos son cercanos al centro activo y pueden tanto añadir nuevas interacciones con sustratos coordinados, como también actuar como puntos de coordinación adicionales. Un caso particularmente interesante es la introducción de ácidos carboxílicos<sup>37,49</sup> en esta posición, que permiten a la vez la adición de nuevas interacciones de tipo ácido-base o puente de hidrógeno, y la funcionalidad como puntos de coordinación adicionales. Este fenómeno se pretende estudiar durante la realización de esta tesis doctoral a partir de la síntesis de un nuevo ligando terpiridina funcionalizado en estas posiciones.



En el presente capítulo, se presenta y se discute la síntesis de una nueva familia de terpiridinas funcionalizadas con diferentes grupos funcionales que modifican las longitudes, propiedades electrónicas y grupos de anclaje (**Figura 6**) de los ligandos finales, con el objetivo de utilizarlas posteriormente en la obtención de nuevos complejos de rutenio y sus correspondientes sistemas híbridos derivados de su anclaje a soportes sólidos de diferente naturaleza. El conjunto de nuevos ligandos se ha caracterizado utilizando las técnicas espectroscópicas y analíticas usuales.



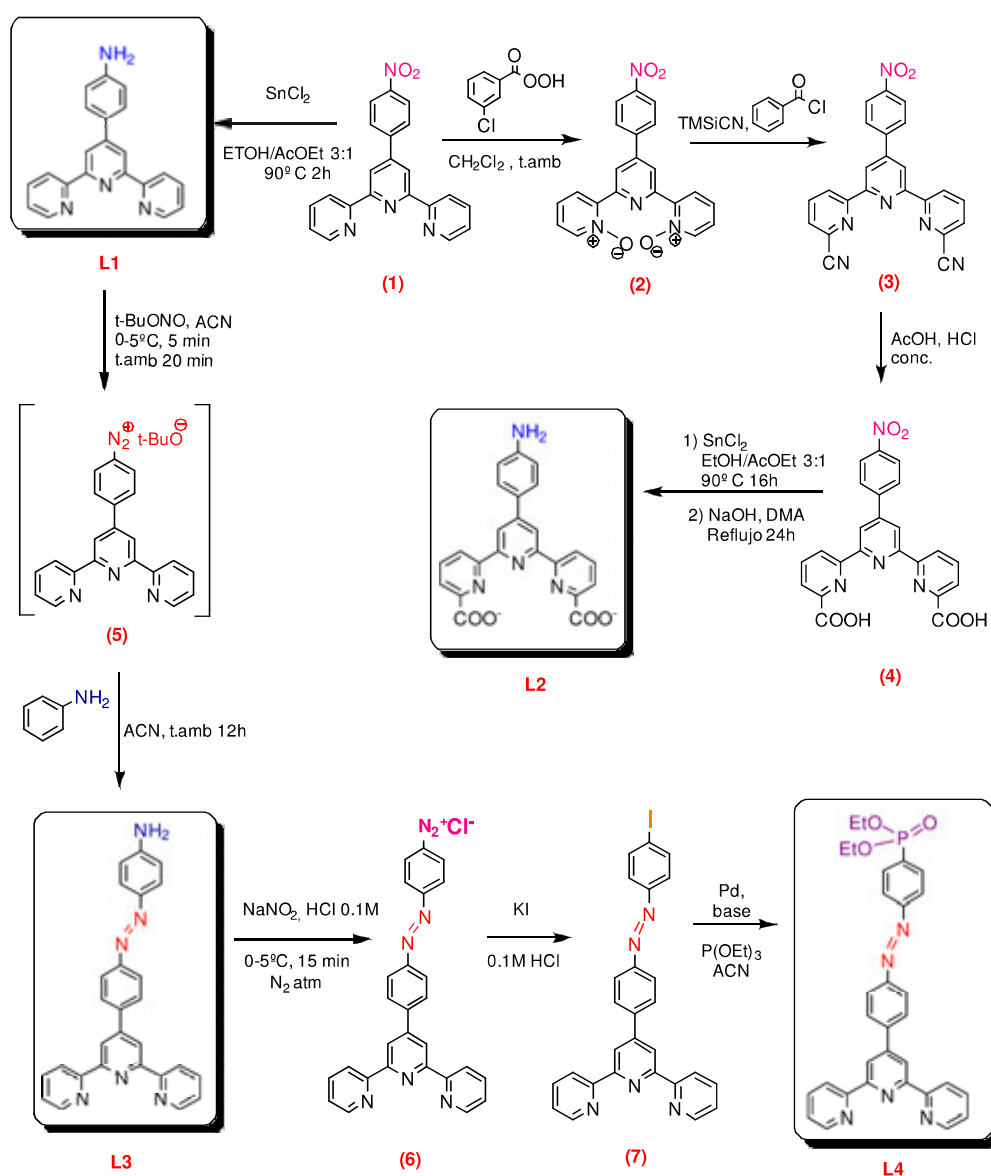
**Figura 6:** Ligandos tipo terpiridina L1-L6, descritos en el presente capítulo

## 3.2 Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de los ligandos de tipo terpiridina **L1-L6**, las dificultades más relevantes que han ido surgiendo y cómo éstas se han ido solventando. Los nuevos ligandos han sido caracterizados y elucidados estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas y analíticas de diversa índole. Para los cuatro ligandos que contienen un grupo azobenzénico se han realizado los estudios de foto-isomerización correspondientes, cuyos resultados se debatirán también en esta sección.

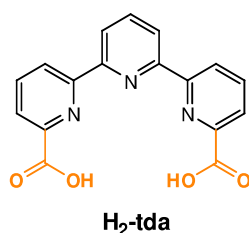
### 3.2.1 Síntesis y Caracterización de los ligandos terpiridínicos rígidos **L1**, **L2**, **L3** y **L4**

La **Figura 7** contiene las rutas sintéticas seguidas para la obtención de los ligandos rígidos **L1-L4**.



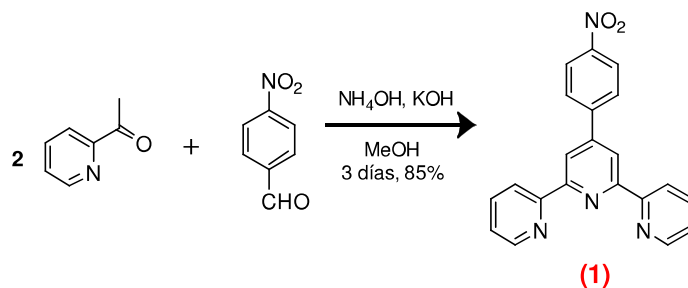
**Figura 7:** Rutas sintéticas utilizadas para preparar los ligandos **L1-L4**

Tanto **L1** como **L2** son terpiridinas funcionalizadas que contienen una amina en posición 4' del anillo fenilo como grupo de anclaje para su posterior heterogenización en superficies de carbono. En el caso de **L2**, se han introducido ácidos carboxílicos en las posiciones 6-6' de las piridinas terminales con el fin de añadir dos nuevos puntos de coordinación adicional sobre el centro metálico coordinado. Con esto se pretende imitar el comportamiento del ligando reportado en la literatura<sup>49</sup> [2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato ( $H_2$ tda) (**Figura 8**) que proporciona unos resultados muy buenos al coordinarlo a rutenio en el campo de la oxidación catalítica del agua a oxígeno molecular.<sup>49,50,51</sup>



**Figura 8:** Ligando [2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato ( $H_2$ -tda)

La síntesis del ligando **L1** se realiza siguiendo el método publicado previamente<sup>44,52</sup>, pero donde se ha modificado el proceso de reducción del grupo nitro. Como se puede observar en el **Esquema 1**, el esqueleto de terpiridina (**1**) se ha obtenido mediante la reacción *Kröhnke*, expuesta previamente (ver sección 3.1)<sup>52</sup>, en un solo paso en medio acuoso, alcanzando un rendimiento del 85%, (**Figura 9**).

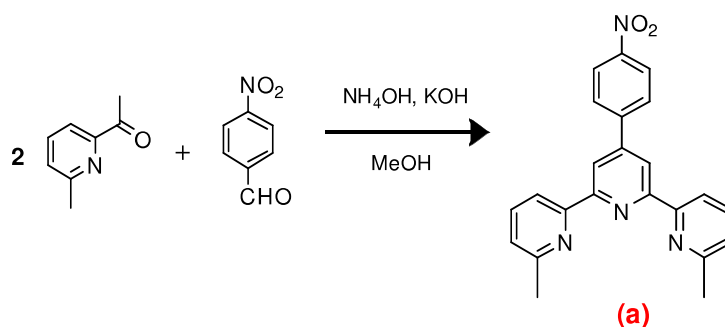


**Figura 9:** Reacción de *Kröhnke* "one-pot". Síntesis de (**1**)

A continuación, (**1**) se reduce en condiciones suaves utilizando cloruro de estaño como reductor, obteniendo el derivado amina 4'-(4-aminofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**L1**) con un 75% de rendimiento. Este ligando ya estaba reportado en la literatura, pero en este trabajo se ha obtenido por un método sintético diferente que evita el uso de catalizadores de paladio y de gases inflamables como el  $H_2$ , siendo además más económica y sencilla de manipular. Este ligando se ha caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), y las señales de su

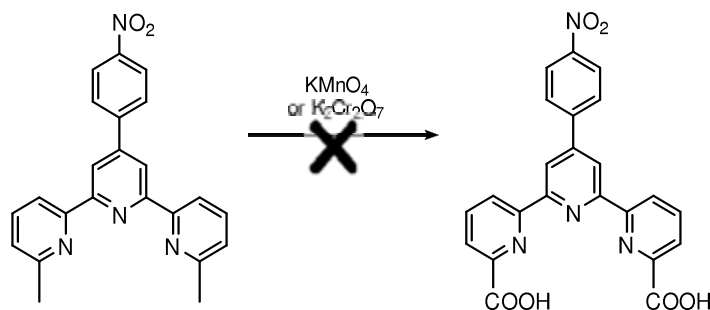
espectro de protón (RMN- $^1\text{H}$ ) (**Figura 14a** y **Figura SII** en la Información Suplementaria) corresponden con las del espectro reportado en la literatura<sup>35</sup>.

Los primeros intentos de sintetizar el ligando **L2**, se basaron en la oxidación directa de los metilos substituidos en las posiciones 6,6' de las piridinas terminales de un derivado de **(1)**, el compuesto **(a)**. Este a su vez fue preparado también mediante la reacción de *Kröhnke*, pero utilizando la 2-acetil-6-metilpiridina como reactivo de partida (**Figura 10**).



**Figura 10:** Síntesis del compuesto **(a)**, derivado metilado de **(1)**

A continuación, se intentaron oxidar los metilos a ácidos carboxílicos, primero con  $\text{KMnO}_4$  y después con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pero en ningún caso se obtuvo el producto deseado **(4)** (**Figura 11**).

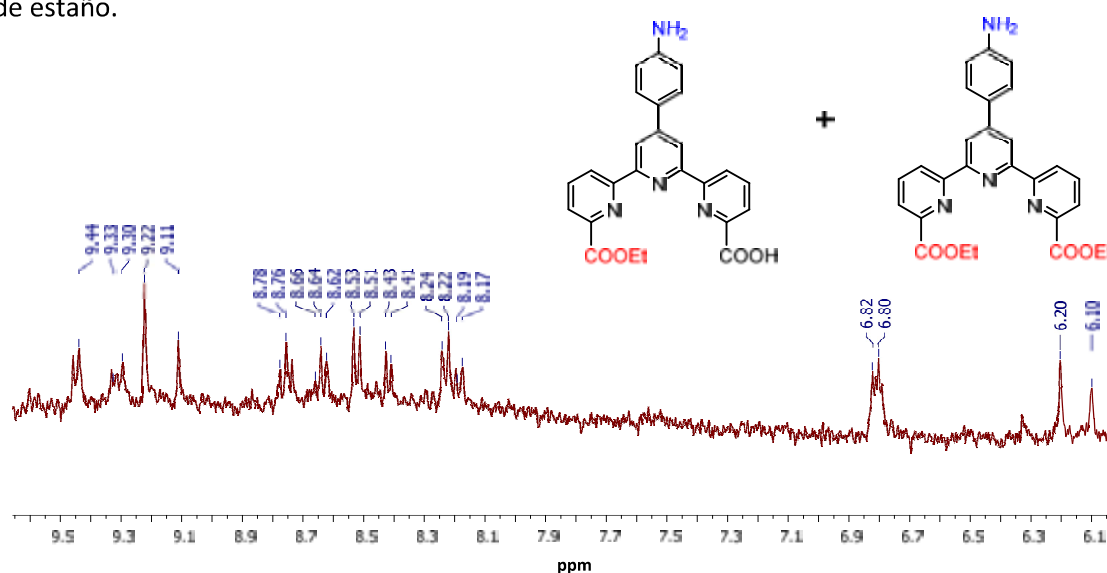


**Figura 11:** Ruta sintética para la obtención del compuesto **(4)**

Por esta razón se cambió la ruta sintética a otra en que la introducción de los grupos carboxílicos se efectuara por hidrólisis de grupos ciano (**Figura 7**), los cuales son fácilmente hidrolizables en medio ácido. Por lo tanto, el primer paso para la obtención del ciano-derivado **(3)** consiste en la oxidación de las piridinas terminales<sup>26</sup> con ácido 3-cloroperoxibenzoico para la obtención del correspondiente N,N''-dióxido **(2)** con un rendimiento del 64% (ver **Figura 7**, parte superior). A continuación, **(2)** se hace reaccionar con un exceso de cianuro de trimetilsilano en presencia de cloruro de benzoílo. Mediante esta variación de la reacción de *Reissert-Henze*<sup>53</sup>, los N-óxidos se convierten en grupos ciano, obteniéndose el compuesto **(3)** con un rendimiento del 79 %. La hidrólisis de estos grupos cianuro en condiciones fuertemente ácidas genera los

correspondientes ácidos carboxílicos. El producto final, ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (**4**), se obtiene como un sólido marrón claro con un 65% de rendimiento.

El paso final de la ruta sintética del ligando **L2** es la reducción del grupo nitro de la posición 4' a amina. Para ello se han utilizado las mismas condiciones que en el caso de **L1** (ver más arriba). Sin embargo, el resultado de la reacción es una mezcla de productos de características espectroscópicas muy similares, como se puede observar en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la **Figura 12**. Este comportamiento se justifica por la esterificación total o parcial de los ácidos carboxílicos obtenidos inicialmente al reaccionar estos con el etanol que actúa como disolvente y con el ácido clorhídrico que se produce como subproducto de la reducción del grupo nitro con cloruro de estaño.

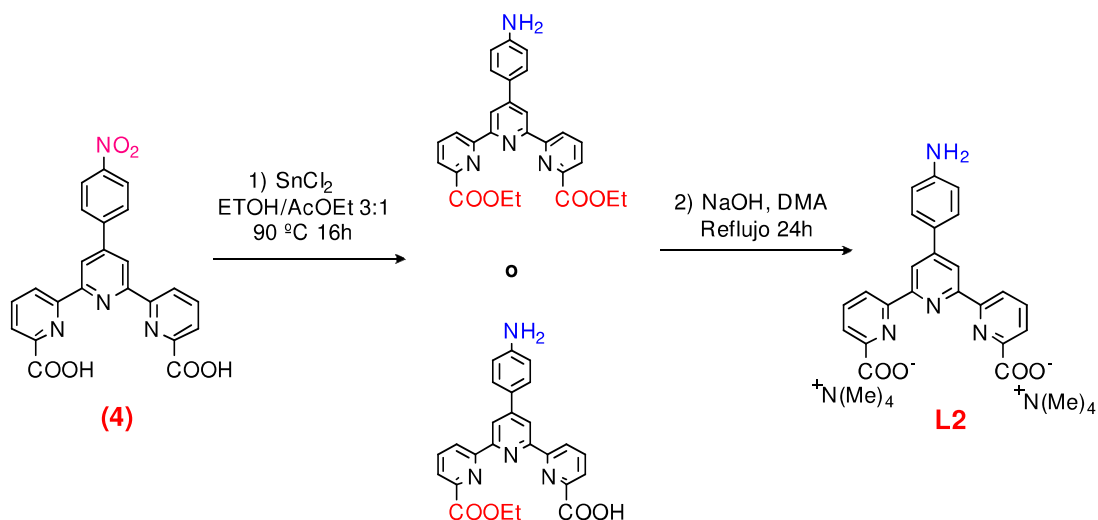


**Figura 12:** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD, 298K) de la mezcla producida en la reducción de (**4**)

Para revertir estos ésteres a la forma ácida, se realiza una saponificación refluendo la mezcla anterior en N,N-dimetilacetamida en presencia de una base fuerte, en este caso NaOH. El ligando 4'-(4-aminofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato disódico (**L2**) precipita en el medio, obteniéndose con un rendimiento del 38%.

La dificultad en la caracterización de este nuevo ligando debido a su alta insolubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos ha llevado a modificar la síntesis en su última etapa. La saponificación de los ésteres formados durante la reducción del grupo nitro a amina se ha llevado a cabo en el mismo medio, pero se ha cambiado la base utilizada. En este nuevo método se escoge una base orgánica como el hidróxido de dimetilamonio con el fin de tener unos contracationes que magnifiquen la solubilidad del compuesto (**Figura 13**). De esta manera, el

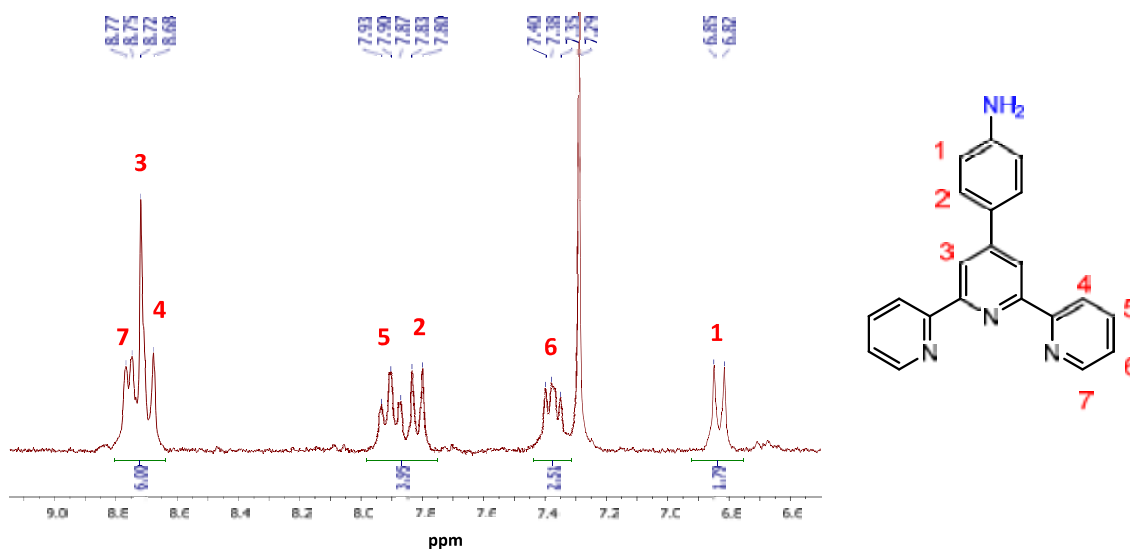
ligando **L2** se obtiene como un sólido amarillo con una solubilidad ahora mayor y que permite su caracterización mediante las técnicas habituales.



**Figura 13:** Ruta sintética empleada para la obtención del ligando **L2**

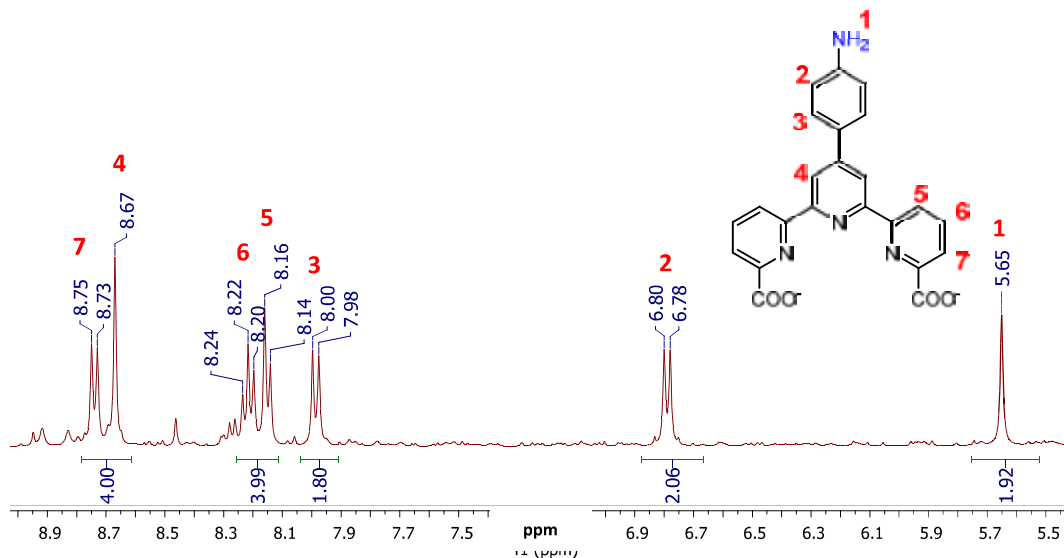
Los ligandos **L1** y **L2**, junto con sus intermedios sintéticos **(1)-(4)** (**Información Suplementaria**), se han caracterizado completamente por técnicas de RMN. Los experimentos de RMN unidimensionales ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ ) y bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC) han permitido la completa asignación de las señales observadas en base a sus integrales, desplazamientos químicos y multiplicidad, así como considerando la simetría molecular en cada caso. Así, la simetría  $C_{2v}$  de los cuatro ligandos simplifica la asignación del espectro de protón, especialmente en el caso de las terpiridinas, donde el plano vertical convierte en equivalentes los anillos terminales. En la **Figura 14** se muestran los espectros de protón para los ligandos **L1** y **L2** y su correspondiente asignación.

a)





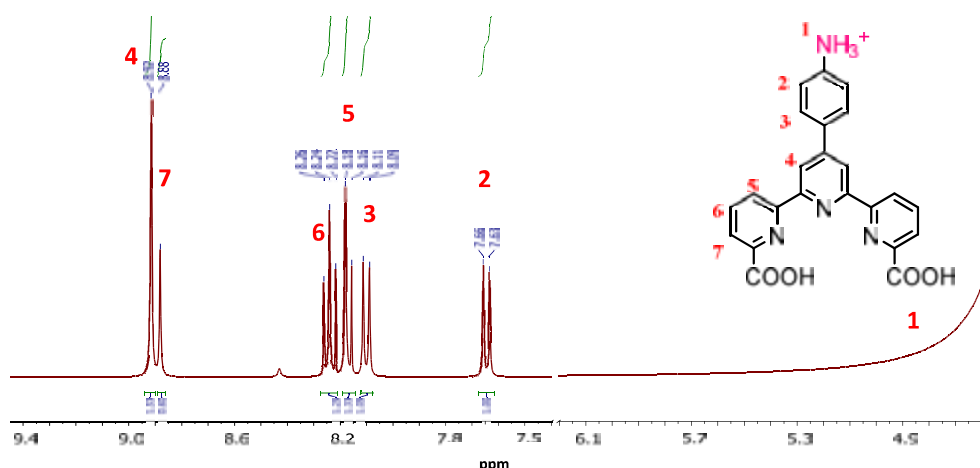
b)



**Figura 14:** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  a) Ligando **L1** ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz, 298K) y b) Ligando **L2** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, 298K)

Los singletes que aparecen a 8.7-8.5 ppm y 5.6 ppm (en b)) son característicos de la estructura de estas dos terpiridinas. Los primeros corresponden a los protones de los carbonos en las posiciones 3 y 4 y los segundos a los protones del grupo amino ( $\text{-NH}_2$ ). también es característico el doblete a aproximadamente 6.8 ppm correspondientes a los protones en las posiciones *orto* del anillo fenilamínico sustituido en la posición 4' de las terpiridinas.

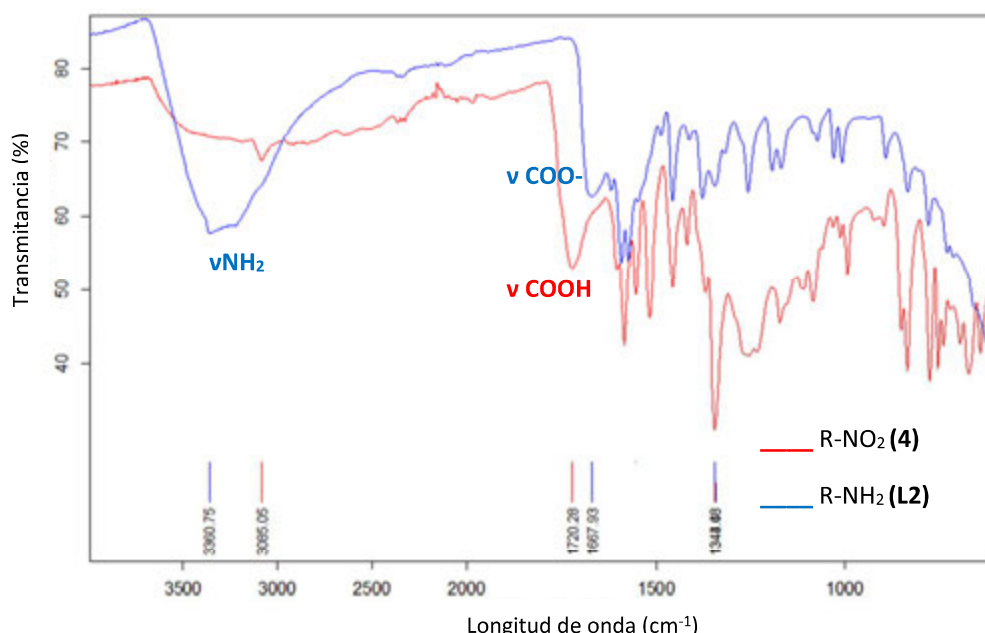
Dado el carácter zwitteriónico del ligando **L2** cabe esperar una fuerte dependencia de la forma y/o posición de las señales observadas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  con respecto a la acidez del medio. Este comportamiento se observa claramente en el espectro anterior (**Figura 14b**), donde se puede observar la presencia de otras especies minoritarias. Por esta razón se ha registrado un segundo espectro de protón del ligando **L2** en el que se ha añadido una gota de ácido clorhídrico deuterado al tubo con la disolución de  $\text{DMSO-d}_6$ , para asegurar el máximo grado de protonación de la molécula (**Figura 15**), obteniéndose un espectro que muestra una sola especie mayoritaria.



**Figura 15:** Espectro RMN- $^1\text{H}$  en la zona aromática del ligando **L2** totalmente protonado en DMSO- $d_6$  (250MHz, 298K)

Se observa que la señal que inicialmente aparecía a 5.65 ppm, asociada a los protones de la amina primaria, ha desaparecido y se ha convertido en una banda muy ancha entorno a los 4.8-4.6 ppm, correspondiente a presencia del grupo amonio ( $-\text{NH}_3^+$ ), mientras que la multiplicidad de las otras señales aromáticas se ha mantenido.

La presencia de los ácidos carboxílicos en el intermedio (**4**) y en el ligando **L2** se confirma en sus espectros IR (**Figura 16**), que muestran las vibraciones de tensión de los grupos carboxílicos alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 16:** Espectros de IR-ATR de (**4**) en rojo y de **L2** en azul

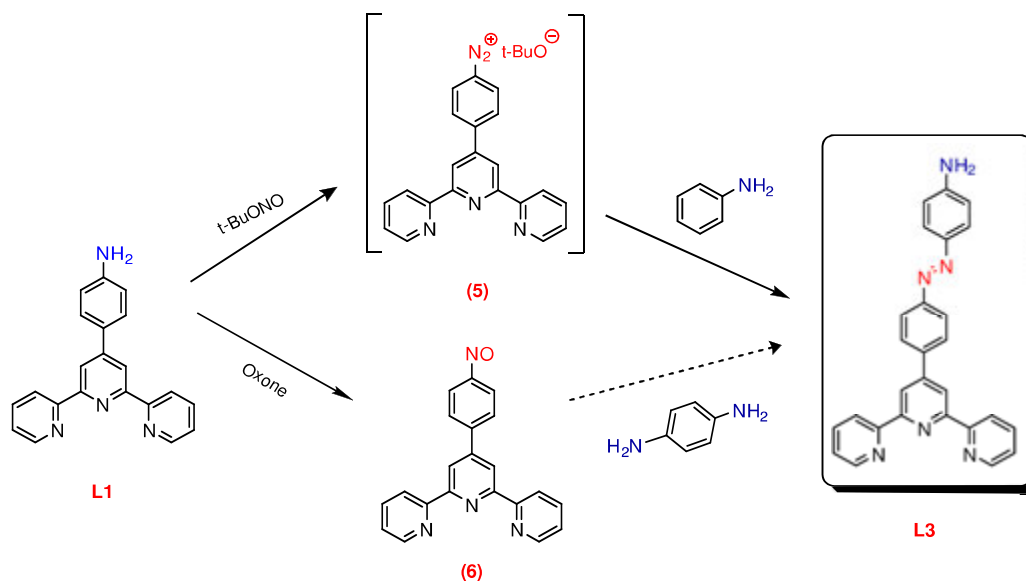
Los ligandos **L3** y **L4** (ver **Figura 6** más arriba) se han diseñado de forma que incluyan dos fragmentos rígidos; la terpiridina y el anillo aromático que contiene el grupo funcional que actuará como anclaje en el proceso de heterogeneización. La unión entre ambos se realiza mediante un grupo azo. Para el caso del ligando **L3**, el grupo funcional de anclaje será una amina, capaz de fijarse a superficies de carbono, previa formación de su intermedio sal diazonio. **L4** introduce un grupo fosfonato, con demostrada capacidad para unirse covalentemente a la superficie de óxidos metálicos, tal y como se ha comentado en el **Capítulo 1**.

El carácter rígido de estos ligandos tiene como objetivo mantener el ión metálico complejoado alejado de la superficie del soporte y evitar la posible desactivación del centro activo<sup>54</sup> debido a la interacción entre ambos. Además, el hecho de utilizar un grupo azo como unión da un carácter fotosensible a la molécula que permite cambiar la orientación respecto a la superficie y activar o desactivar la comunicación electrónica a través del sistema  $\pi$ - $\pi$  conjugado. Esto, afectará a la química del futuro complejo de rutenio y debe permitir controlar sus propiedades como catalizador. En la literatura existen varios procedimientos para la obtención de azoderivados bencénicos<sup>5,6</sup>. Las cuatro más utilizadas se representan en la **Figura 17**.



**Figura 17:** Las cuatro rutas sintéticas más utilizadas en la obtención de azobencenos

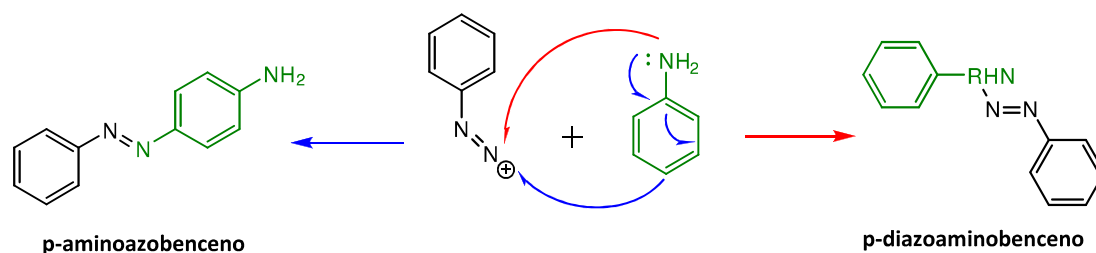
A la hora de sintetizar azobencenos simétricos los procesos más utilizados son el acoplamiento reductivo de nitroarenos y el acoplamiento oxidativo de anilinas.<sup>55</sup> Pero si el objetivo, como es el nuestro, es obtener azobencenos asimétricos, entonces las rutas sintéticas más usadas son el acoplamiento azoico o diazoico<sup>56</sup> y la reacción de Mills<sup>57</sup> (**Figura 18**).



**Figura 18:** Rutas sintéticas utilizadas para la formación del ligando L3

Considerando pues los precedentes existentes, la síntesis de L3 se ha ensayado a partir de dos rutas sintéticas (Figura 18). La primera, la reacción de Mills, se basa en la formación del grupo azo mediante la condensación de un derivado nitroso (6) del ligando L1, formado mediante oxidación suave con monopersulfato potásico (Oxone), y la *p*-aminoanilina. Sin embargo, esta vía no proporcionó una pureza y rendimiento aceptables por lo que se probó la segunda opción, el acoplamiento azoico. Dicho acoplamiento considera la generación *in situ* de la sal de diazonio ( $R-N_2^+$ ) a partir del grupo amina ( $R-NH_2$ ) del ligando 4'-(4-aminofenil)-2,2':6,2''-terpiridina (L1) y su posterior condensación con anilina ( $R'-NH_2$ ) para producir la unidad azoica ( $R-N=N-R'$ ). Según la bibliografía,<sup>6,58</sup> esta reacción puede darse en medio orgánico o acuoso. De este modo, la sal de diazonio (5) puede obtenerse de dos maneras: haciendo reaccionar en condiciones ácidas y a baja temperatura (en torno los 0-5 °C) un pequeño exceso de nitrito sódico con L1, o bien haciendo reaccionar L1 en acetonitrilo con un nitrito orgánico, p. ej. el nitrito de *ter*-butilo (*t*-BuONO). La necesidad de mantener la temperatura dentro de este rango viene dada por la inestabilidad de la sal de diazonio a temperaturas elevadas, excepto en acetonitrilo, dónde este solvente aporta estabilidad suficiente a la especie como para trabajar a temperatura ambiente. Para la obtención de (5) y posterior acoplamiento para obtener L3, se probaron las dos metodologías anteriores. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la posibilidad de obtener subproductos tales como el *p*-diazaminobenceno es muy alta puesto que la amina primaria posee carácter nucleófilo (Figura 19).

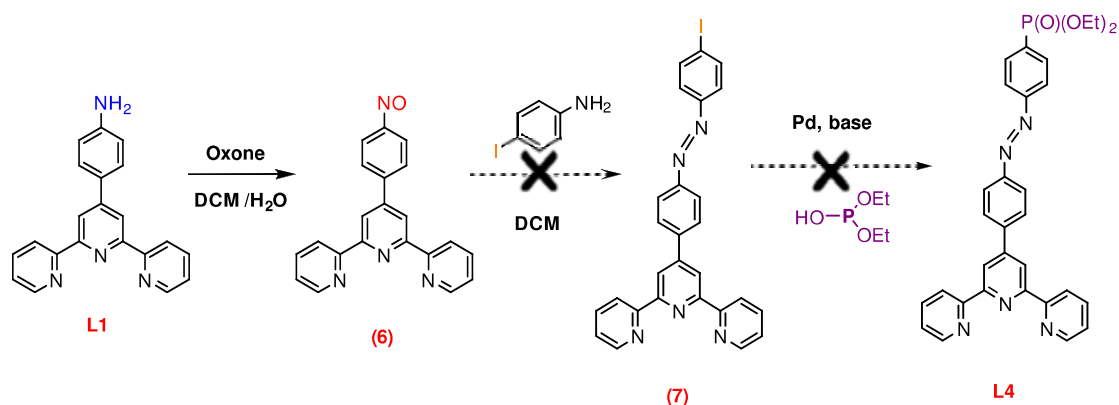




**Figura 19:** Las dos posibles rutas sintéticas en la formación de p-aminoazobencenos

Esto obliga a trabajar en un rango de pH ligeramente ácido y muy limitado (pH 4-5) con tal de minimizar su aparición. Es por ello que finalmente se escoge la segunda opción (acetonitrilo + nitrito orgánico) para generar la sal de diazonio, aportando buenos resultados sintéticos y unas condiciones de reacción más sencillas.

En el caso de la obtención del ligando **L4**, la primera ruta sintética planteada también consideraba la formación de la unidad azo mediante la reacción de Mills (**Figura 20**). Posteriormente la iodoanilina reaccionaria con el derivado nitroso (R-NO) (**6**) del ligando **L1** 4'-(4-aminofenil)-2,2':6,2''-terpiridina y una vez formada dicha unidad, se sustituiría finalmente el yodo por un grupo fosfonato.



**Figura 20:** primera ruta sintética ensayada para la obtención del ligando **L4**. En discontinuo se presenta la parte de la síntesis que no presenta buenos resultados.

Desafortunadamente, esta ruta sintética presentó muy bajos rendimientos en la obtención del derivado azobencénico iodado (**7**), por lo que se descartó el proceso, y se propuso una nueva estrategia sintética.

Esta nueva estrategia se basa en la versatilidad sintética de las sales de diazonio, ya que estos compuestos son fácilmente convertibles en otros grupos funcionales, tales como halógenos, carbonitrilos o fenoles mediante la reacción de *Sandmeyer*<sup>38</sup>, tal y como se muestra en la **Figura 21**.

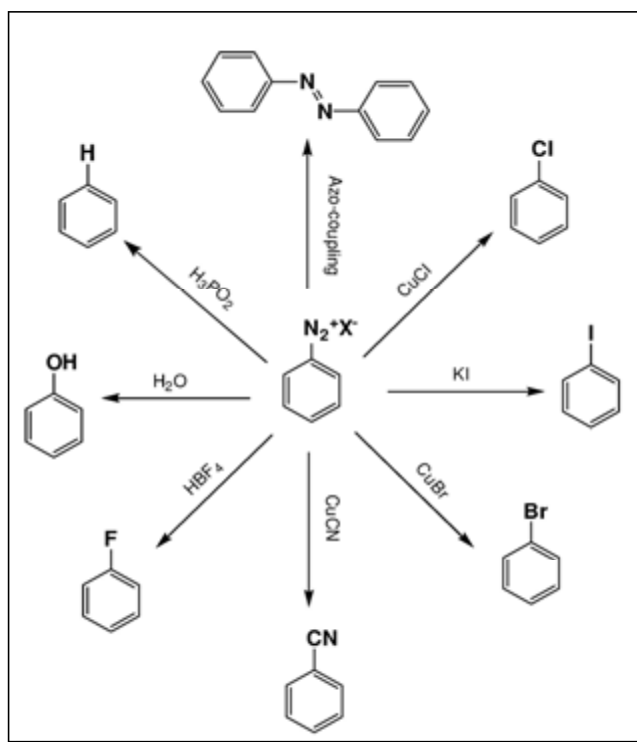


Figura 21: reactividad de las sales de diazonio

Utilizando esta reactividad, se pensó en generar la sal de diazonio **(8)** derivada del ligando **L3**, intercambiar el grupo azo por yoduro y posteriormente sustituirlo por el grupo fosfonato, tal y como se presenta en la Figura 22.

Para ello, la sal de diazonio **(8)** se genera en medio acuoso ácido con el uso de nitrito sódico. Una vez formada se hace reaccionar con yoduro de potasio<sup>60,61</sup> generando el compuesto **(7)** que se obtiene de dicha manera con un rendimiento en torno al 43%.

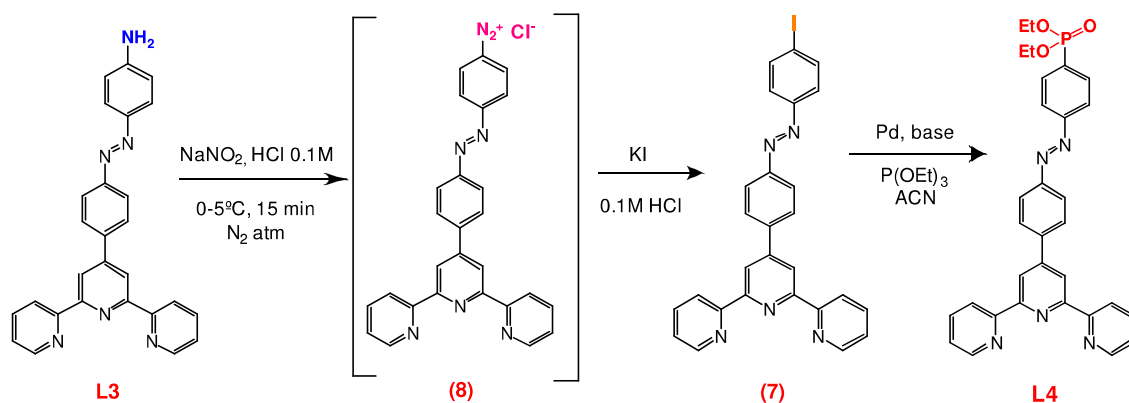
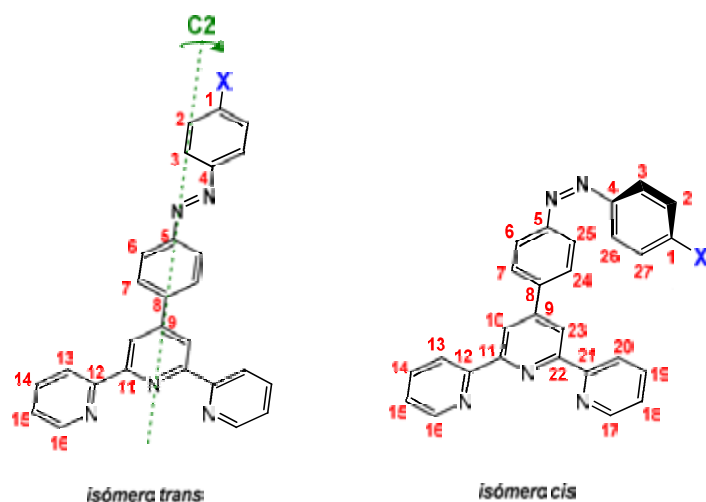


Figura 22: segunda ruta sintética ensayada para la obtención del ligando L4

Una vez introducido el grupo halógeno, y con el fin de introducir finalmente el grupo fosfonato se procede a realizar un acoplamiento C-P, conocido como reacción *Hirao*<sup>62,63</sup>, un método recomendado para haluros de arilo, especialmente ioduros y bromuros. De esta manera y después de purificar el crudo de reacción obtenido mediante columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH 99:1), se obtiene el ligando **L4** con un rendimiento en esta última etapa del 46%.

Se han llevado a cabo experimentos de RMN de una y dos dimensiones con el objetivo de caracterizar los ligandos **L3** y **L4**, así como sus intermedios sintéticos (**Información Suplementaria**). Podemos ver que ambos ligandos siguen manteniendo la simetría C<sub>2v</sub> después de formación del puente azobenceno cuando estos se encuentran en su isómero más estable *trans*, tal y como muestra la **Figura 23**.



**Figura 23:** isómeros *trans* y *cis* de los ligandos **L3** y **L4**

Cuando el grupo azobenceno se encuentra en disposición *trans* y la molécula es totalmente plana, los protones adyacentes al enlace N=N (enlazados a los carbonos C2-C6 y C3-C8) son química y magnéticamente equivalentes. Sin embargo, cuando la configuración pasa a ser *cis*, la molécula deja de ser totalmente plana, pierde el plano de simetría y los protones anteriores dejan de ser químicamente equivalentes.

En la **Figura 24**, se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligando **L3**, en el cual se puede observar a 5.12 ppm, la señal correspondiente a los protones del grupo amina (R-NH<sub>2</sub>) y dos dobletes a 6.89 ppm y 7.74 ppm que corresponden a los protones del nuevo anillo aromático.

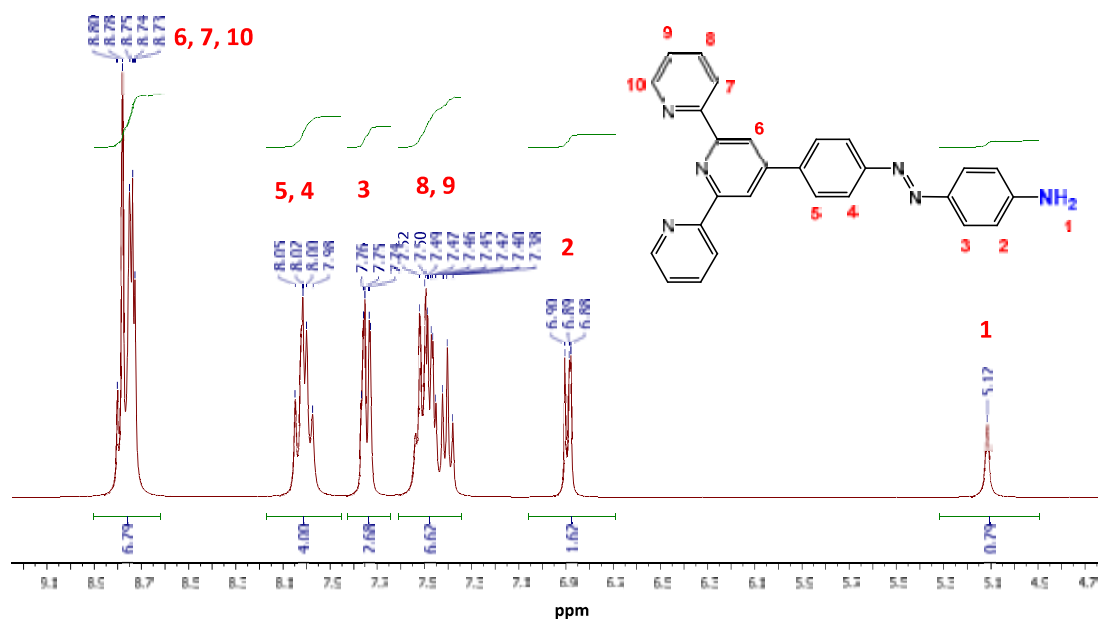


Figura 24: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del ligando **L3** en  $\text{CD}_3\text{CN}$  (250 MHz, 298K)

El espectro RMN- $^1\text{H}$  de **L4** (Figura S XX, Información suplementaria) muestra en la región no aromática las señales correspondientes a los grupos etilo del grupo fosfonato, que aparecen como un triplete del grupo metilo a 1.3-1.2 ppm y como a un multiplete complejo a 4.6-4.4 ppm del grupo metileno como consecuencia del acoplamiento adicional  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ . La región aromática presenta las mismas señales que el ligando **L3** y su intermedio (**7**), pero desplazadas. Este desplazamiento afecta especialmente a los protones en *orto* respecto a los sustituyentes I,  $\text{NH}_2$  o  $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$  tal y como se aprecia en la Figura 25, donde se observa, el mayor efecto desapantallante del ioduro (en azul) respecto a la amina (en rojo).

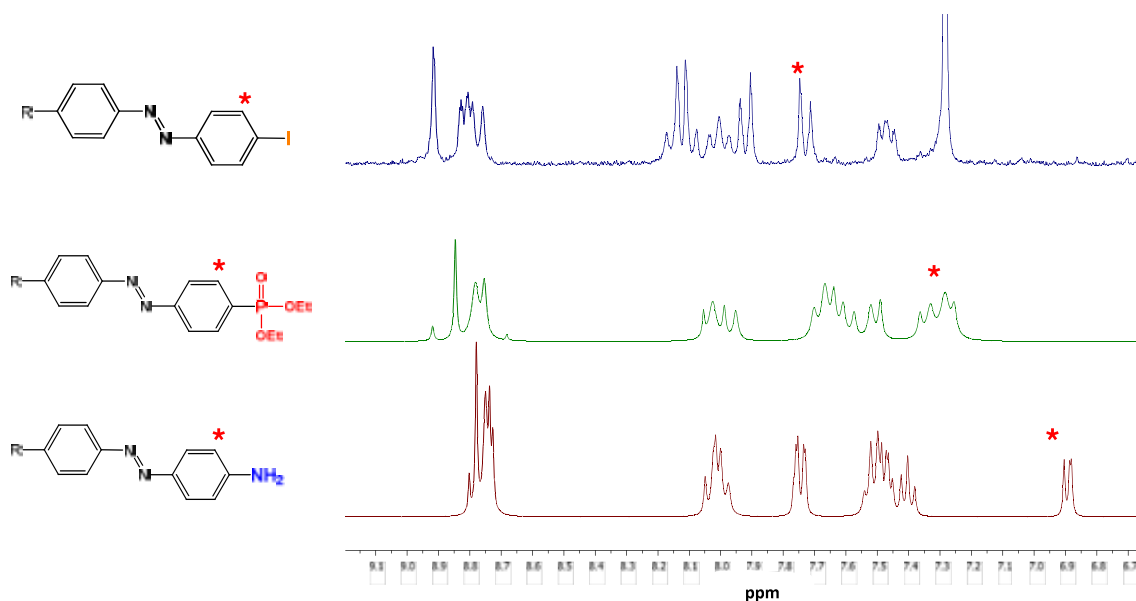


Figura 25: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en la región entre 9.5-6.6 ppm de los compuestos (**7**) en azul, **L4** en verde y **L3** en rojo. Se marcan con \* los protones en *orto* respecto al sustituyente.



### 3.2.2 Síntesis y caracterización de los ligandos terpiridínicos con unidades azobencénicas y carácter flexible L5 y L6

Los ligandos **L5** y **L6** son estructuralmente similares a sus correspondientes modelos rígidos **L4** y **L3**. Ambos pares de ligandos comparten la presencia de un grupo azobenceno en su estructura y la funcionalización con un grupo amina (**L6**) o un grupo fosfonato (**L5**) como grupo de anclaje. La diferencia entre dichos pares de ligandos es la incorporación en **L5** y **L6** de un grupo éter como espaciador entre la terpiridina y la unidad de azobenceno que debe añadir mayor flexibilidad conformacional a estos nuevos ligandos. La síntesis de estos nuevos ligandos busca, tal y como se ha expuesto en el **Capítulo 2**, estudiar cómo afecta aumentar la longitud y la flexibilidad del ligando, así como la pérdida de conjugación, al complejo metálico final y a sus aplicaciones futuras en catálisis.

La ruta sintética para obtener estos nuevos ligandos se presenta en la **Figura 26** como la convergencia de dos procesos cuyo paso final es la formación del puente éter a través de un ataque nucleófilo. Para ello es necesario obtener: a) las unidades de tipo fenol-azobenceno (**10**) y (**12**) funcionalizadas con los grupos fosfonato y amina respectivamente y, b) el fragmento terpiridínico (**11**) que incorpora un buen grupo funcional saliente en la posición en la que se desea formar el enlace C-O de tipo éter.

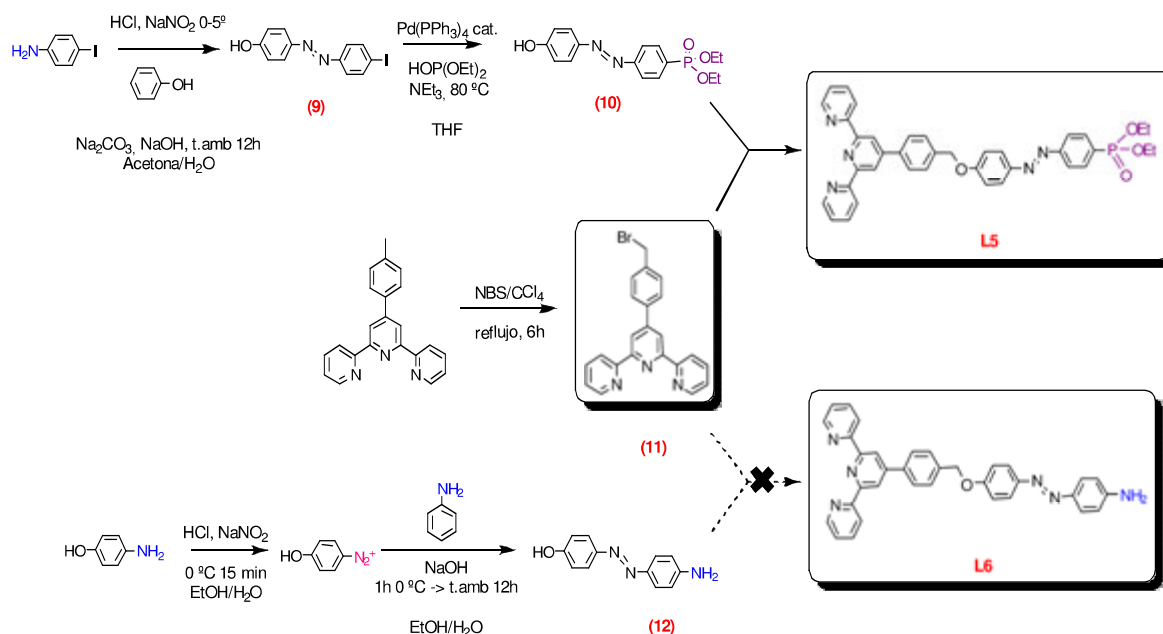


Figura 26: ruta sintética propuesta para la obtención de los ligandos L5 y L6

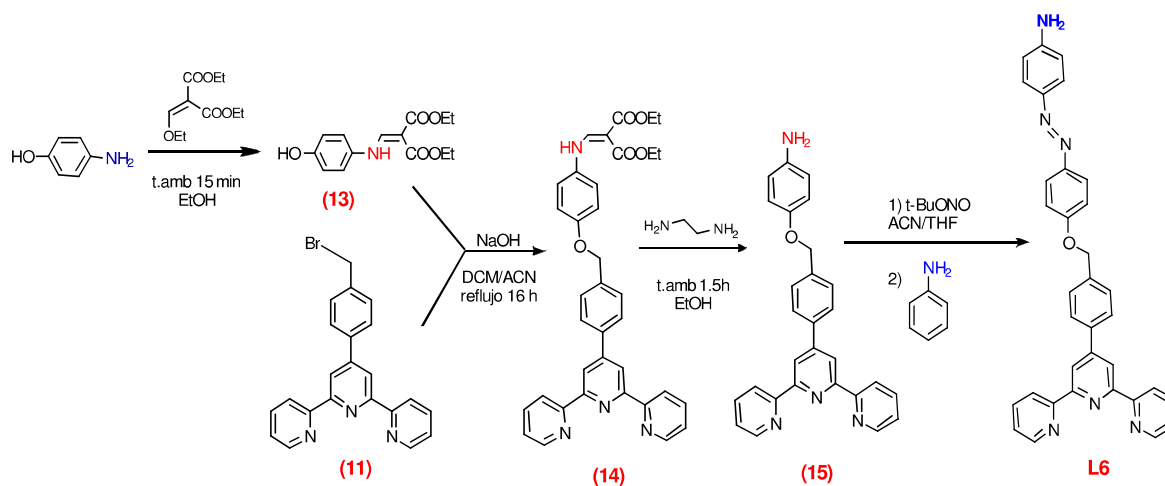
La síntesis del ligando **L5** empieza con la obtención de la unidad de azobenceno (**9**), a partir del acoplamiento azoico de iodoanilina y fenol, seguido de la sustitución del grupo yoduro por fosfonato a través de la ya comentada reacción de *Hirao* (C-P *cross-coupling*) para dar el intermedio (4-(4'-fosfonato-fenilazo)-fenol) (**10**). A su vez, el bromuro de alquilo 4'-(4-bromometilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**11**) se obtuvo a partir de una ruta ya reportada<sup>68</sup> y basada en la reacción de *Wohl-Ziegler*<sup>69</sup>, en que a través de la halogenación radicalaria de la 4'-(4-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina con la N-bromosuccinimida (NBS) e iniciada con peróxido de benzoílo, se consigue la generación del grupo (-CH<sub>2</sub>Br).

Una vez obtenidas las dos partes, el bromuro de alquilo (**11**) fue sometido a un ataque nucleófilo del fenolato generado a partir de (**10**) en medio básico, según las condiciones de la síntesis de éteres de Williamson<sup>26,70</sup>, extensamente utilizada tanto a escala de laboratorio como industrial. Para este tipo de reacción pueden usarse un amplio rango de solventes, pero los próticos y polares provocan la ralentización en la generación de alcóxidos. Por esta razón, el acetonitrilo (ACN) y la *N,N*-dimetilformamida (DMF) son los más utilizados. En nuestro caso, introducimos una pequeña proporción de DCM al ACN para aumentar la solubilidad del azobenceno en el medio de reacción. Después de refluir conjuntamente (**10**) y (**11**) durante toda la noche, utilizando hidróxido de sodio como base, se obtiene el ligando **L5** como un sólido anaranjado con un rendimiento entorno el 76% sin necesidad de someterse a ninguna purificación.

La síntesis del ligando **L6** se llevó a cabo inicialmente utilizando la misma estrategia sintética descrita anteriormente. La unidad de azobenceno funcionalizada, el 4-[(4-aminofenil)azo]fenol (**12**), también se sintetizó mediante un acoplamiento azoico, en este caso entre la sal de diazonio del *p*-aminofenol y la anilina en condiciones ácidas, tal y como se ha reportado previamente en la literatura.<sup>5,71,72</sup> El compuesto (**12**) se obtuvo después de purificarlo por columna cromatográfica como un aceite marrón rojizo. Sin embargo, la reacción entre (**11**) y (**12**) usando unas condiciones similares a las descritas para **L5** no genera el ligando **L6**. Este comportamiento se atribuyó a la competencia establecida entre los grupos amina y fenolato como nucleófilos en el medio de reacción, razón por la cual se decidió proteger la amina y así eliminar su carácter nucleófilo. Para ello, se eligió como grupo protector de aminas el reactivo 2,2-bis(etoxicarbonil)vinilo (BECV)<sup>73</sup>. Este grupo es capaz de proteger aminas primarias a temperatura ambiente y en presencia de grupos potencialmente interferentes como -OH, -SH, -COOH, así como otros grupos amina menos reactivos. Además, presenta resistencia en medios alcalinos como el requerido en la formación del enlace C-O (éter) y su desprotección se da en un corto periodo de tiempo utilizando etilendiamina a temperatura ambiente.



Sin embargo, en nuestro caso particular todos los intentos de proteger la amina de la molécula **(12)** generaron mezclas de productos y rendimientos bajos. No obstante, cuando la protección se ensayó directamente sobre el *p*-aminofenol, se obtuvo la amina protegida **(13)** con buen rendimiento. En vista de este resultado se decidió adaptar la ruta sintética planteada tal y como se muestra en la **Figura 27**.



**Figura 27:** ruta sintética modificada para la obtención del ligando L6

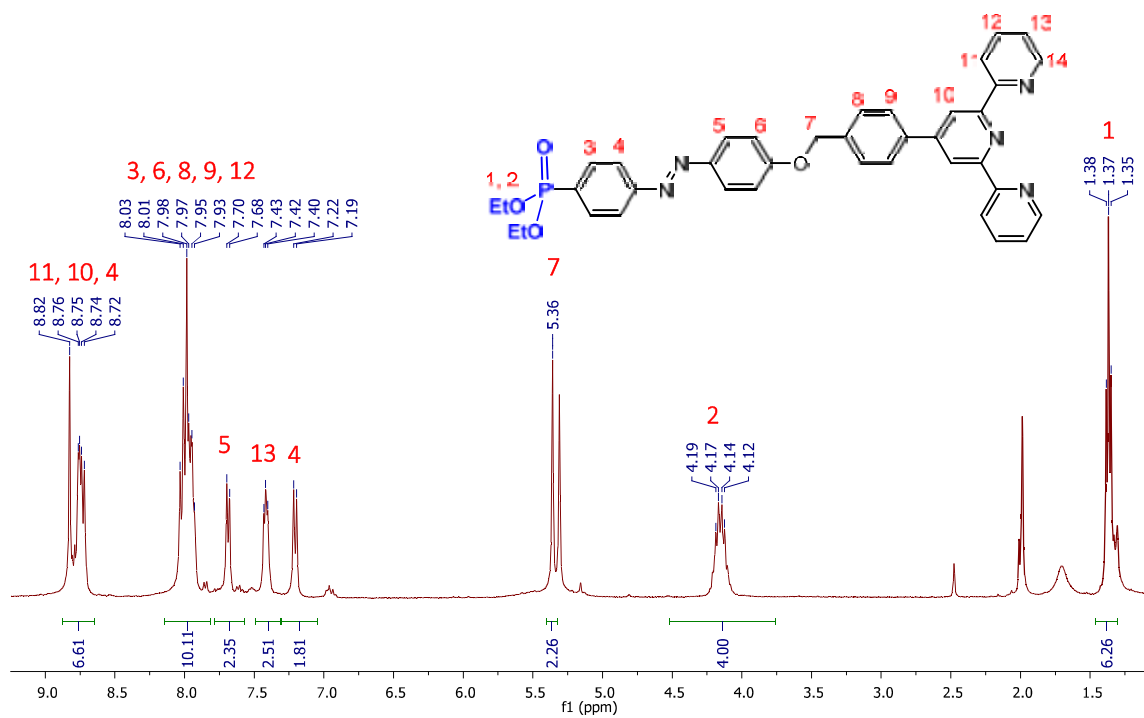
En esta nueva estrategia sintética se cambia el orden en el que se construye el esqueleto del ligando. Ahora se da prioridad a la formación del puente éter y finalmente se forma la unidad azobencénica por reacción con anilina.

La protección del grupo amino del *p*-aminofenol se realiza con BECV de la forma ya comentada y el compuesto protegido **(13)** precipita en el medio una vez finaliza la reacción. A continuación, **(13)** se refluxe junto a la terpiridina bromada **(11)** en medio básico de igual manera que se ha descrito para **L5**, generando así el intermedio protegido **(14)**.

La desprotección de **(14)** se consigue a refluxo durante 2h con un exceso de etilendiamina<sup>73</sup>, dado que a temperatura ambiente no procede de forma completa, generando el intermedio terpiridínico **(15)**. Finalmente, el proceso de diazotización se consiguió por reacción con *t*-BuONO y posterior acoplamiento con anilina, obteniéndose el ligando **L6** como un sólido marrón anaranjado después de una purificación por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH 99:1, 68% de rendimiento).

Al igual que en los ligandos anteriores, estos también fueron caracterizados por RMN mono y bidimensional, entre otras técnicas. El RMN-<sup>1</sup>H de los dos ligandos se registró a temperatura ambiente y se muestran en la **Figura 28**. Ambos espectros muestran un nuevo singulete a 5.4-5.30 ppm asociado a los dos protones del -CH<sub>2</sub> del puente éter formado.

a)



b)

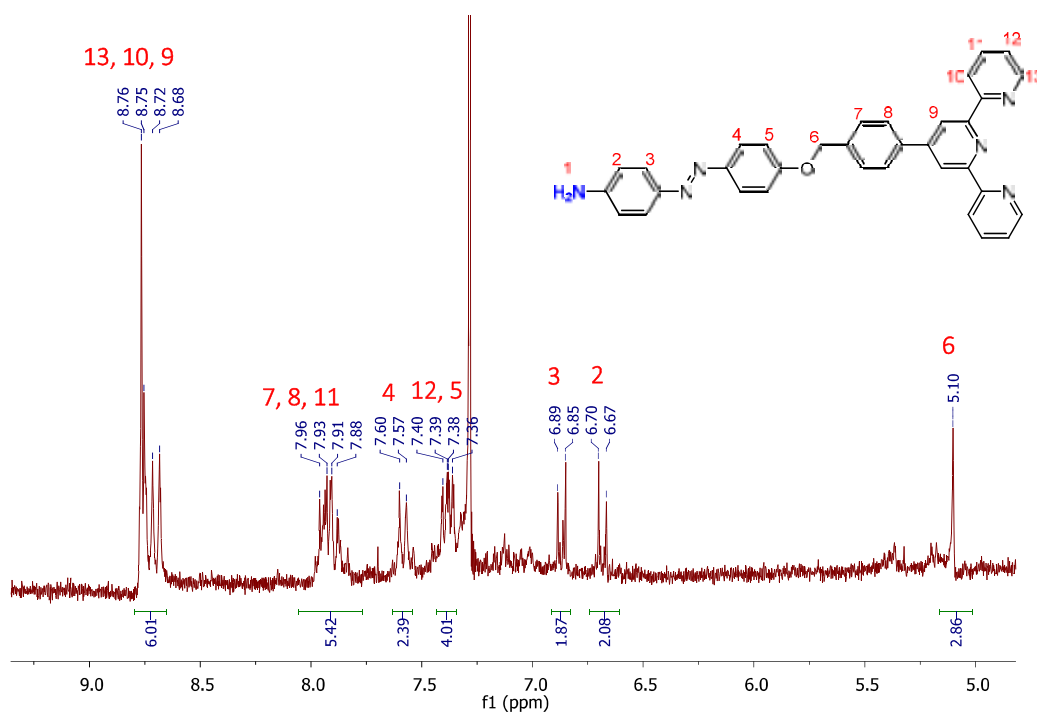
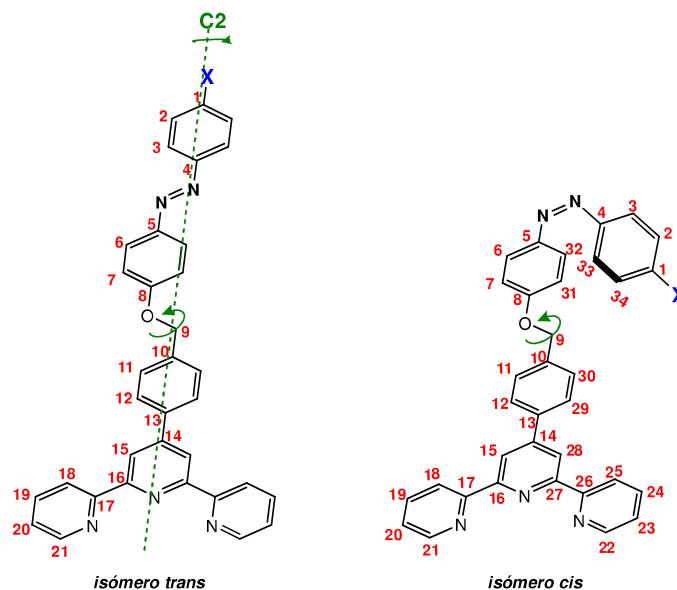


Figura 28: espectros RMN- $^1\text{H}$  a 400 MHz (298K) de a) L5 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y b) L6 en  $\text{CDCl}_3$

Desde el punto de vista estructural, ambas moléculas siguen manteniendo en solución la simetría  $C_{2v}$  puesto que el enlace  $-CH_2O-$  posee rotación libre, tal y como muestra la **Figura 29**.



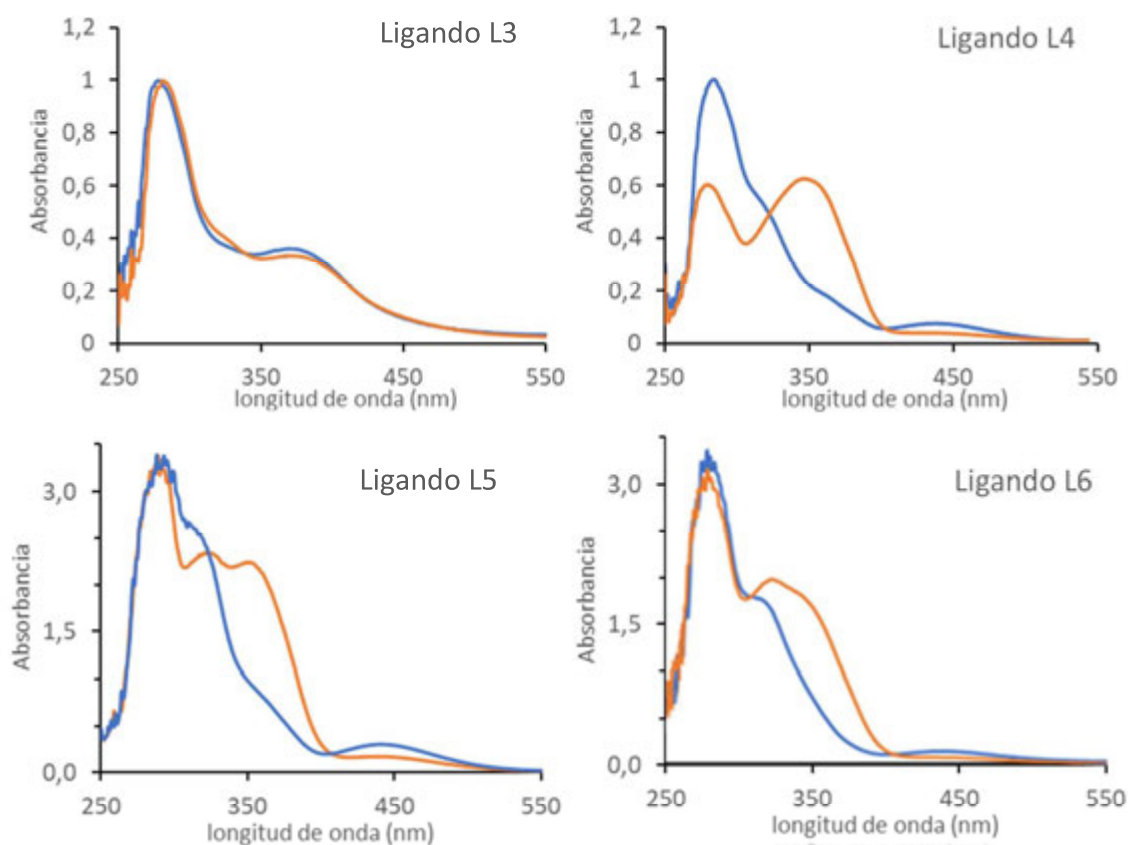
**Figura 29:** estructura de los isómeros *trans* y *cis* de los ligandos **L5** y **L6**

Igual que en el caso de los ligandos rígidos **L3** y **L4**, cuando la unidad azobencénica isomeriza hacia su forma *cis*, se produce una pérdida de simetría que, en el caso de **L5** y **L6** no afecta a sus propiedades electrónicas puesto que la presencia del puente éter ya inhibe en sí la conjugación electrónica del sistema aromático de ambos ligandos. Por lo tanto, en este caso, el azobenceno actuaría únicamente como espaciador, y no como interruptor electrónico.

### 3.2.3 Estudios de la fotoisomerización *cis/trans* de los ligandos azobencénicos

En este apartado se describen los resultados obtenidos en los estudios de fotoisomerización de la unidad de azobenceno incluida en la estructura de los ligandos **L3**, **L4**, **L5** y **L6**, siguiendo una metodología previamente descrita.<sup>16</sup> Para ello se ha procedido a irradiar con luz ultravioleta durante un tiempo determinado disoluciones  $10^{-5}$  M en  $CH_2Cl_2$  de dichos ligandos y comparar los espectros electrónicos de las disoluciones antes y después de la irradiación.

En la **Figura 30**, se muestra el cambio en los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos **L3-L6** al ser irradiados a 360 nm ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ). Se observa que el proceso transcurre de la forma esperada para los ligandos **L4**, **L5** y **L6**. Sin embargo, para **L3**, la foto-isomerización es prácticamente nula, incluso a largas exposiciones a la luz UV.



**Figura 30:** Espectros UV-Vis (absorbancia vs. Longitud de onda (nm)) antes (naranja) y después (azul) de irradiación a 360 nm durante 30 min.

La banda más indicativa para seguir el proceso de foto-isomerización es la que corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la cual es más intensa para el isómero *trans* que para el isómero *cis* (entorno a los 320-360 nm, **Figura 30**). Es por ello que se observa una disminución de esta banda y un ligero aumento de la correspondiente a  $n \rightarrow \pi^*$  (entorno a los 430-450 nm) cuando el proceso de isomerización se da con normalidad. Sin embargo, estos datos son cualitativos y no permiten calcular con exactitud la proporción de isómero que se encuentra en el estado fotoestacionario (PSS) puesto que siempre existe una superposición de las bandas de ambos isómeros en la posición correspondiente a  $\lambda_{\text{máx}}$  y no se alcanza un espectro del isómero *cis* totalmente puro.

Los resultados obtenidos se han comparado con los existentes para el azobisbenceno o difenildiaceno en la **Tabla 1**.

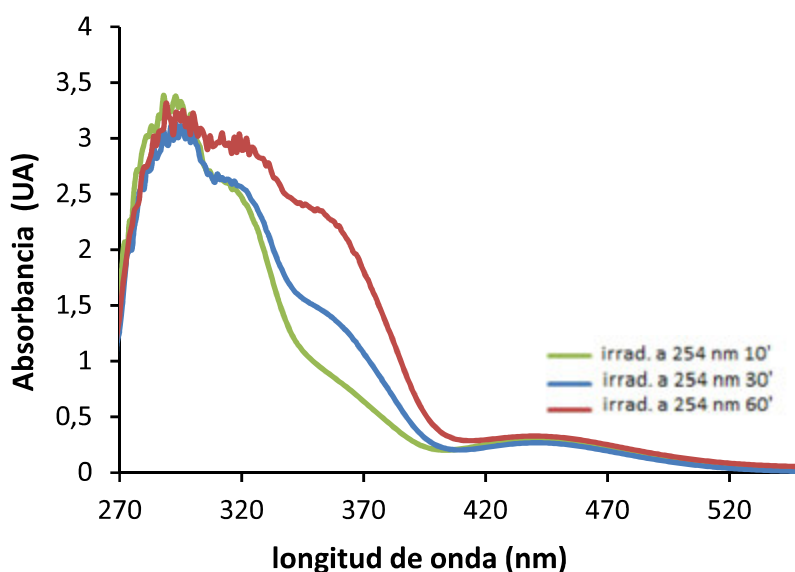
**Tabla 1:** Datos espectroscópicos de los ligandos **L3-L6**. Condiciones:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  M, cubeta de 1 cm de longitud.

Ligando	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]	$\lambda_2$ [nm]
Azobisbenceno <sup>74</sup>	317 ( $3,2 \cdot 10^{-8}$ )	439 ( $2,3 \cdot 10^{-8}$ )
<b>L3</b>	371 ( $2,7 \cdot 10^{-8}$ )	-
<b>L4</b>	360 ( $2,8 \cdot 10^{-8}$ )	428 ( $2,4 \cdot 10^{-8}$ )
<b>L5</b>	365 ( $2,7 \cdot 10^{-8}$ )	440 ( $2,3 \cdot 10^{-8}$ )
<b>L6</b>	351 ( $2,8 \cdot 10^{-8}$ )	446 ( $2,2 \cdot 10^{-8}$ )

Los ligandos estudiados, así como el azobisbenceno, presentan principalmente dos bandas de absorción características en la región de 300-500 nm (**Tabla 1** y **Figura 30**), a excepción de **L3**, para el cual únicamente se observa la banda de mayor energía. En la región UV, se encuentra la absorción de mayor intensidad ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), la cual se atribuye a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo azobenceno, y en la zona del visible se observa la de menor intensidad ( $\lambda_2$ ) y que pertenece a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , prohibida por simetría. Como se puede observar en la **Tabla 1**, todos los ligandos preparados en este trabajo presentan un desplazamiento batocrómico de  $\lambda_{\text{máx}}$  respecto a la del azobisbenceno. Este efecto se atribuye a la presencia en posición *para* de grupos conjugados, como es el caso de la terpiridina, y es función del grado de insaturación que presenta el cromóforo conjugado.<sup>75</sup>

Tal y como se ha podido observar, la foto-isomerización *trans-cis* se produce con normalidad para los ligandos **L4** y **L5**. Según la estructura de su grupo azobenceno, estos se clasifican como azobencenos normales y su estado *cis* sí es estable durante minutos o incluso horas, por lo que el proceso se observa con normalidad. En cambio, la imposibilidad de generar el isómero *cis* del ligando **L3** se atribuye a la presencia del grupo aminobenceno y su estructura conjugada con el grupo azo. Los aminoazobencenos, como se ha explicado en la sección 3.1.1 de este capítulo, se caracterizan porque su proceso de foto-isomerización es muy rápido y, por lo tanto, el tiempo de vida de su estado *cis* es bajo. Es por ello que la relajación hacia el isómero *trans* se puede dar demasiado rápido como para que nuestro equipo pueda observarlo<sup>12,19</sup>, o que dado su alta conjugación el isómero *trans* sea tan estable que la formación de la especie *cis* no se llegue a formar nunca. Por el contrario, sí que se ha logrado isomerizar, aunque parcialmente y en un menor grado, el ligando **L6**. Este ligando, aun siendo un aminoazobenceno, al no existir una conjugación  $\pi$  con el grupo azobenceno, su isómero *trans* no parece tan estable como en el caso de **L3**, y puede llegar a darse su isómero *cis*.

Mediante espectroscopia UV-Vis también se puede estudiar y monitorizar el proceso inverso, es decir, el paso desde el isómero *cis* hacia el isómero *trans*. Después de irradiar las muestras con luz UV a 360 nm y que el ligando alcance el estado fotoestacionario, se vuelve a irradiar el sistema (esta vez a  $\lambda_{cis} = 254\text{nm}$ , oculta por la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de la terpidina) para acelerar el proceso de relajación hacia el isómero *trans*. Este proceso, que a temperatura ambiente y en la oscuridad se da espontáneamente, según la molécula puede durar horas e incluso días. Para acelerarlo se puede aplicar calor o luz con longitud de onda corta para reducir el tiempo del experimento. Un ejemplo representativo de este proceso lo encontramos para el ligando **L5** en la **Figura 31**.

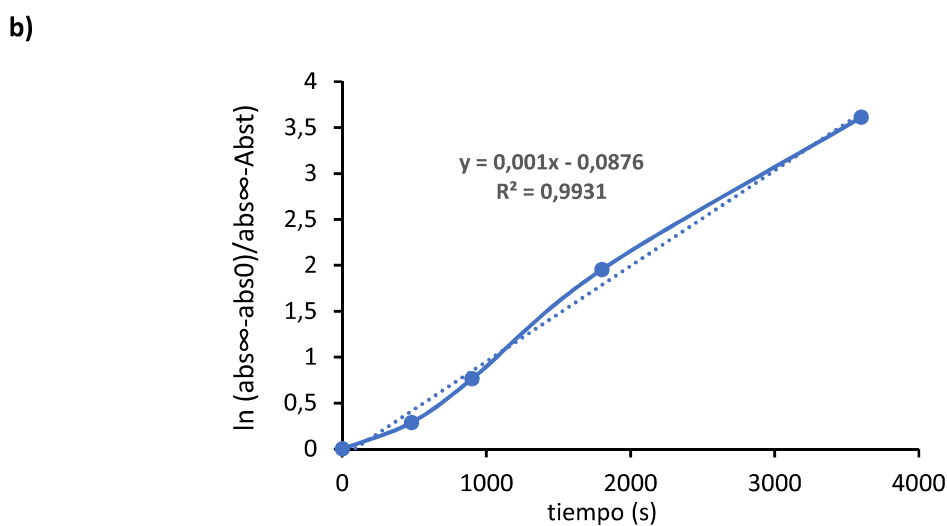
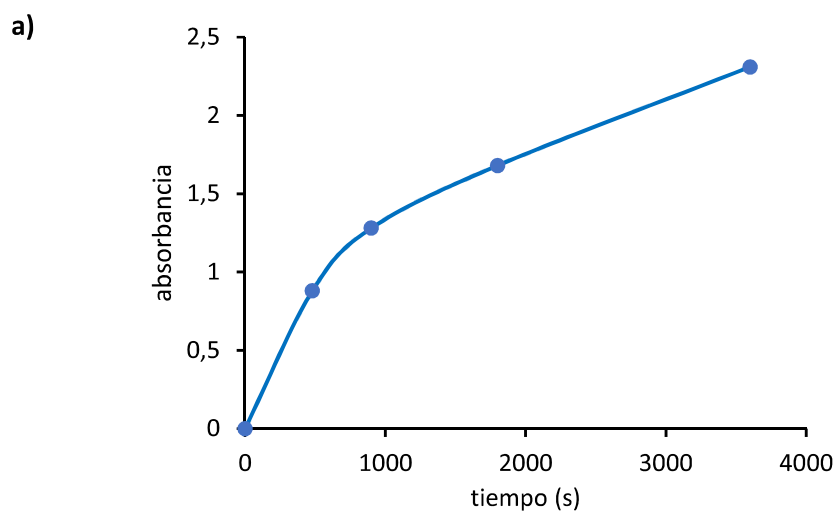


**Figura 31:** Espectros de UV-Vis adquiridos durante el proceso de isomerización del isómero *cis* (generado previamente mediante 30' de irradiación a 360 nm) al isómero *trans* para el ligando **L5** bajo la aplicación de luz a 254 nm durante una hora.

Observando los cambios espectrales obtenidos, se aprecia que la banda correspondiente al isómero *trans* se va recuperando (línea roja), alcanzando el estado fotoestacionario en una hora. El mismo comportamiento se observa para el ligando **L4** y **L6** (**Figura S ILVIX** de la **Información Suplementaria**). En el caso del ligando **L3** no se ha podido realizar este estudio.

Además, mediante el estudio de la evolución de la absorción a  $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$  se ha podido confirmar que el proceso responde a una cinética de primer orden y calcular las constantes de velocidad del proceso. Como ejemplo, se muestra en la **Figura 32**, el gráfico de la evolución de la absorbancia ( $\lambda = 254\text{nm}$ ) vs. tiempo de la foto-isomerización *cis*  $\rightarrow$  *trans* del ligando **L5**, así como la representación de primer orden utilizada para el cálculo de la constante de velocidad.





**Figura 32:** Seguimiento del proceso de isomerización *cis*-> *trans* aplicando una  $\lambda = 254 \text{ nm}$  para una disolución  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  del ligando **L5** en diclorometano. a) Gráfica de absorbancia en la banda ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) vs. tiempo. b) Representación gráfica del  $\ln(\text{Abs}_{\infty} - A_0) / (\text{Abs}_{\infty} - A_t)$  vs tiempo (s).

El mismo estudio cinético se realizó para los ligandos **L4** y **L6**. Los datos cinéticos extraídos de las gráficas, las constantes de velocidad y los tiempos de vida media de la especie *cis*, se muestran en la **Tabla 2**. En Información Suplementaria pueden encontrarse las gráficas y cálculos realizados para su obtención.

**Tabla 2:** Datos cinéticos de los ligandos **L4-L6** para el proceso de foto-isomerización *cis* → *trans*.

\* $\Delta Abs_{\pi \rightarrow \pi^*}$  = Absorbancia  $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$  (antes de irradiar a isómero *cis*) - Absorbancia  $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$  (después de irradiar a isómero *cis*).

Ligando	$\Delta Abs_{\pi \rightarrow \pi^*}$ *	k (s <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (s)
<b>L4</b>	0,42	1 · 10 <sup>-3</sup>	630
<b>L5</b>	1,53	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	693
<b>L6</b>	1,02	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	578

Observando la importante variación de absorbancia de  $\lambda_{\text{máx}}$  a lo largo del proceso de isomerización *cis-trans* ( $\Delta Abs_{\pi \rightarrow \pi^*}$ , ver **Tabla 2**), podemos afirmar que en el caso de los ligandos **L4-L6** el grupo azobenceno se encuentra mayoritariamente en forma *cis* en el estado fotoestacionario mayor (PSS). Si comparamos los valores, se puede observar una gran diferencia entre el ligando **L4** y los que presentan un conector alifático -OCH<sub>2</sub>- entre el esqueleto terpiridínico y el azobenceno, **L5** y **L6**, siendo **L5** el que presentaría una foto-isomerización más eficiente. Esto nos lleva a pensar que, en el caso de **L4**, al haber una conexión directa entre terpiridina y azobenceno se desestabiliza el isómero *cis* respecto a al *trans*, donde la conjugación electrónica aporta mayor estabilidad al conjunto molecular.

Observando las constantes de velocidad calculadas, todos los ligandos presentan una velocidad y tiempos de vida media similares, siendo los ligandos con azobencenos normales (**L4** y **L5**) los que presentan un estado *cis* más estable en el tiempo. El ligando **L6**, presenta una velocidad de fotosisomerización mayor y un tiempo de vida del isómero *cis* ligeramente menor. Estos valores concuerdan con la naturaleza de aminoazobenceno de este ligando, especies que según trabajos publicados anteriormente se caracterizan por equilibrios de isomerización rápidos<sup>19</sup>.



### 3.3 Conclusiones

Durante este capítulo se ha sintetizado y caracterizado exhaustivamente una nueva familia de terpiridinas funcionalizadas (**L1-L6**) de diferente longitud, flexibilidad y propiedades electrónicas.

Estos nuevos ligandos incorporan un grupo de anclaje de tipo amina o fosfonato, con el fin de heterogeneizar sus correspondientes complejos de metales de transición en superficies sólidas de diferente naturaleza. Así, los grupos amino podrán utilizarse para el anclaje a superficies de carbono mediante métodos electroquímicos y los grupos fosfonato para el anclaje covalente a óxidos metálicos. Además, cuatro ligandos de la nueva familia (**L3-L6**) incluyen en su estructura una unidad de azobenceno foto-isomerizable.

Los ligandos **L2, L3, L4, L5 y L6** son todos ellos nuevos y no se habían reportado previamente en la literatura. El ligando **L1** ya estaba reportado y en este trabajo se ha modificado su síntesis y mejorado su rendimiento.

El conjunto de ligandos (**L1-L6**) y sus correspondientes intermedios sintéticos (**1-14**) se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (RMN 1D y 2D, UV-Vis e IR) y analíticas (ESI-MS y AE).

Finalmente, se han estudiado los procesos de fotoisomerización de los ligandos **L3-L6** mediante espectroscopia UV-Vis. Los ligandos de tipo azobenceno (**L4 y L5**) presentan un comportamiento habitual, y exhiben una foto-isomerización *cis/trans* totalmente reversible. Por otro lado, los compuestos de tipo aminoazobenceno, han mostrado dificultades en dicho proceso. Aunque para el ligando **L6** sí que se pudo detectar la presencia de su isómero *cis*, consiguiendo una foto-isomerización parcial, en el caso del ligando **L3** éste no pudo confirmarse porque no se observó ningún proceso de isomerización. Finalmente, se han calculado las constantes de velocidad para el proceso de foto-isomerización *cis*→*trans* y los tiempos de vida media de su estado *cis*.

## 3.4 Parte Experimental

### 3.4.1 Materiales e Instrumentación

Todos los reactivos comerciales que se han utilizado en este trabajo se han adquirido a Sigma-Aldrich, Scharlau, ACROS y Alfa Aesar. Todos los disolventes orgánicos utilizados eran de grado sintético y se obtuvieron de Scharlab y Sigma-Aldrich. Los espectros de RMN se han registrado en los equipos Bruker 250MHz, 360MHz y 400MHz del *Servei de Resonància Magnètica* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB) y las caracterizaciones UV-Vis e IR, se realizaron, respectivamente, con los equipos: espectrofotómetro HP8453 Hewlett-Packard (detector "Diode-array") en cubeta de 1cm de longitud y un Espectrofotómetro IR Tensor 27 de Bruker, equipado con el accesorio reflexión total atenuada (ATR) Specac Golden Gate del Servei d'Anàlisi Química (SAQ-UAB), también de la *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB). Los análisis de espectrometría de masas se han realizado con un cromatógrafo de gases 6890 de Agilent Technologies y un espectrómetro de masas 5973 de Hewlett-Packard en el SAQ-UAB.

### 3.4.2 Síntesis

#### 3.4.2.2 Síntesis de la 4'-nitrofenil-2,2':6',2''-terpiridina (1)

Una solución de 4-nitrobenzaldehído (3.0 g, 0.020 mmol, 1 eq) y 2-acetilpiridina (4.5 mL, 0.04 mmol, 2 eq) en metanol (180 mL) se agita vigorosamente junto con 15 mL de una solución de KOH al 15% y con NH<sub>3</sub> concentrado (33%, 150 mL) durante 3 días a temperatura ambiente. El precipitado marrón oscuro obtenido se filtra, se lava con agua dos veces y finalmente se disuelve en CHCl<sub>3</sub>. La fracción orgánica se lava entonces con una solución al 1% de NaHCO<sub>3</sub>, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, y se evapora a sequedad bajo vacío. El residuo se lava con isopropanol (10mL) para conseguir un sólido brillante marrón oscuro. Rendimiento: 85%, 5.97 g de 4'-nitrofenil-2,2':6',2''-terpiridina (**1**). El espectro de protón registrado coincide con el reportado en la literatura<sup>35</sup> (ver la Información Suplementaria).

#### 3.4.2.3 Síntesis de la 4'-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina<sup>35</sup> (L1)

Se añade un exceso de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3.50 g, 15.5 mmol, 5 eq) a una solución de la 4'-nitrofenil-2,2':6',2''-terpiridina (**1**) (1.10 g, 3.10 mmol, 1 eq) en una mezcla (1:1, 25 mL) de etanol absoluto y acetato de etilo. Se calienta a reflujo toda la noche bajo atmosfera inerte. Después la mezcla se deja enfriar y se vierte sobre hielo picado (100 g), donde se neutraliza con NaHCO<sub>3</sub> y se extrae con acetato de etilo (2x20 mL). Las fracciones orgánicas se juntan, se secan sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporan a sequedad para obtener un sólido marrón pálido. Rendimiento: 75%, 2.40 g de 4'-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina **L1**.



**RMN-<sup>1</sup>H (360 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ(ppm)=** 9.29 (s, 2H), 9.01(d, J=8.0Hz, 2H), 8.14 (d, J=8.5Hz, 2H), 8.07 (t, J=7.8Hz, 2H), 7.79 (d, J=5.1Hz, 2H), 7.40-7.27 (m, 2H), 7.00 (d, J=8.5Hz, 2H), 5.45 (Banda ancha, 2H). (Consultar la Información Suplementaria). El espectro de protón obtenido corresponde con el reportado en la literatura para otros métodos sintéticos.<sup>35</sup>

#### 3.4.2.4 Síntesis del dióxido de la 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina] (2)

Una solución de ácido 3-cloroperbenzoico (2.30 g, 14.1 mmol, 5 eq) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) se añade a otra solución de 4'-(4-nitrofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**1**) (1 g, 2.80 mmol, 1 eq) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 horas y después se lava con una solución al 5% de NaHCO<sub>3</sub> (2 x 50 mL) y con agua (50 mL). Se seca entonces con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evapora a sequedad. El sólido obtenido se lava con éter dietílico (3 x 20 mL) y se filtra con una placa porosa. Rendimiento: 64%, 1.62 g de dióxido de 4'-(4nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina] (**2**). El espectro de protón corresponde con el reportado en la literatura<sup>26</sup> (consultar la Información Suplementaria).

#### 3.4.2.5 Síntesis del 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarbonitrilo (3)

Se añade trimetilsililcianuro (9.2 mL, 73 mmol, 10 eq) a una solución del dióxido de 4'-(4nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina] (**2**) (2.84 g, 7.3 mmol, 1 eq) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) y la mezcla de reacción se agita durante 20 min a temperatura ambiente. Seguidamente, se añade cloruro de benzoílo (3 mL, 25 mmol, 3.5 eq) de manera lenta durante 20 minutos. Después de agitar toda la noche, la solución se evapora hasta la mitad del volumen, se añaden 25 mL de una solución al 5% de NaHCO<sub>3</sub> y se deja reaccionar durante 30 minutos. El precipitado amarillo pálido que aparece se filtra a través de una placa porosa y se lava sucesivamente con agua (3 x 20 mL), diclorometano (2 x 10 mL), y éter dietílico (2 x 10 mL). Rendimiento: 79%, 2.36 g de 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarbonitrilo (**3**). El espectro de protón del compuesto (**3**) concuerda con el reportado previamente en la literatura<sup>26</sup> (Consultar la Información Suplementaria).

#### 3.4.2.6 Síntesis del ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (4)

En una mezcla de acético glacial (30 mL) y ácido clorhídrico concentrado (35-37%, 20 mL) se disuelve el 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarbonitrilo (**3**) (2.2 g, 5.4 mmol) y se refluxa durante 16 h. Luego el crudo de reacción se enfría en un baño de hielo y se ajusta el pH hasta 6 con hidróxido de sodio. El precipitado marrón formado se filtra y se lava con agua y dietil éter, y se seca al vacío. Rendimiento: 65%, 1.55 g de ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (**4**).

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ (ppm)** = 9.02 (s, 2H), 8.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.50 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.33 – 8.15 (m, 8H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)**= 166.2, 155.4, 154.9, 148.4, 148.2, 144.22, 139.4, 129.1, 125.7, 124.8, 119.9. **ESI-MS (DMSO/MeOH 1:9): m/z: calc:** 441,08; **exp:** 441,08 (MS-H) para C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. (Consultar la Información Suplementaria).

#### 3.4.2.7 Síntesis del 4'-(4-aminofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato (L2)

Un exceso de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (5.35 g, 23.7 mmol, 5 eq) se añade a una solución del ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (**4**) (2.1 g, 4.7 mmol, 1 eq) en una mezcla (1:1, 50 mL) de etanol absoluto y acetato de etilo. Se calienta a reflujo durante 2 horas bajo atmosfera inerte. El precipitado naranja-rojizo obtenido se filtra y se lava con agua (3 x 15 mL). El sólido obtenido se disuelve en la mínima cantidad de *N,N'*-dimetilacetamida (DMA) y a la solución se le añade hidróxido de sodio (0.75 g) disuelto en agua (5 mL) y se calienta a reflujo toda la noche. El precipitado beige que se obtiene se filtra por placa porosa, se lava con agua y con éter dietílico, y se seca al vacío. Rendimiento: 38 %, 0.74 g del 4'-(4-aminofenil)[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato<sup>76</sup> (**L2**). Esta síntesis se ha modificado para mejorar la solubilidad del ligando, utilizando hidróxido de trimetilamonio como base (1 mL) en vez de NaOH. Se obtiene un sólido amarillo claro que se lava varias veces con agua, diclorometano y dietil éter.

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ (ppm)** = 8.74 (d, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.24-8.20 (t, 2H), 8.15 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 6.79 (d, 2H), 5.65 (s, 2H). (Ver Información Suplementaria) **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3211 (-NH<sub>2</sub> ν), 1597(-COO<sup>-</sup> ν), 1379 (-CN ν), 968 (-NH<sub>2</sub> δ).

#### 3.4.2.8 Síntesis de la 4'-(4-((4-aminofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L3)

La 4'-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina (**L1**) (100 mg, 0.31 mmol, 1 eq) se disuelve en acetonitrilo (5 mL) y THF (2 mL) con una agitación vigorosa y burbujeando nitrógeno en la solución, dentro de un baño de hielo. Entonces, se añaden 55 μL de nitrito de ter-butilo (0.46 mmol, 1.5 eq) y se deja reaccionar durante 5 minutos a 0°C. Después se deja alcanzar la temperatura ambiente y se añade anilina (31 μL, 0.34 mmol, 1.1 eq). El crudo de reacción se deja agitando toda la noche a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte. La reacción se para añadiendo agua (5 mL) y se extrae con diclorometano (3 x 15mL). Las fracciones orgánicas se juntan, se secan sobre NaSO<sub>4</sub> anhidro y se filtran. La solución resultante de color rojo anaranjado se evapora a sequedad obteniendo un sólido rojizo. Rendimiento: 68%, 89.8 mg de la 4'-(4-((4-aminofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**L3**)<sup>77</sup>.



**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm)=** 8.77 (d, J=10.1Hz, 6H), 8.01 (d, J=9.0Hz, 4H), 7.74 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.50 (m, 4H), 7.40 (d, J=7.5Hz, 1H), 6.89 (d, J=8.5Hz, 1H), 5.12 (Banda ancha, 2H). **RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm)=** 156.06, 148.98, 136.75, 128.10, 123.82, 123.67, 121.06, 121.04, 121.01, 117.40, 114.97 (Ver Información Suplementaria). **ESI-MS (MeOH): m/z:** *calc:* 429,08; *exp:* 429,08 para C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> (MS+H). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 2922-2852, (-NH<sub>2</sub>v) 2345 (-CH<sub>2</sub> v), 839-790 (-NH<sub>2</sub> δ). **UV-vis (Acetona) [λ, nm]:** 290, 380.

#### 3.4.2.9 Síntesis de la 4'-((4-iodofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (7)

Se disuelven 100 mg de 4'-((4-aminofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**L3**) (0.23 mmol, 1 eq) en 10 mL de HCl 0.1 M y 2 mL de acetonitrilo. Esta solución se desoxigena burbujeando nitrógeno y se enfría por debajo los 5°C con un baño de hielo y se le añade NaNO<sub>2</sub> (16 mg, 0.23 mmol, 1 eq), dejando reaccionar durante 10 minutos. A la solución resultante se le añade KI (39 mg, 0.23 mmol, 1.2 eq) y se deja alcanzar la temperatura ambiente, manteniéndose en agitación bajo nitrógeno por 2 horas. A la mezcla resultante se le añade agua (10 mL) y se extrae con cloroformo (3 x 20 mL). Las fases orgánicas se juntan y se secan sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. La solución se filtra y se evapora a sequedad en el rotavapor, obteniendo un sólido marrón. Rendimiento 43%, 80 mg de 4'-((4-iodofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**7**).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)=** 8.92 (s, 2H), 8.90 – 8.67 (dd, 4H), 8.26 – 8.05 (m, 4H), 8.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.96 – 7.85 (d, 2H), 7.73 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.55 – 7.40 (t, 2H). **RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)=** 155.95, 155.36, 149.74, 149.62, 148.11, 139.56, 137.85, 137.50, 134.98, 130.36, 127.08, 124.86, 121.34, 120.16, 118.08, 117.31. (Ver la Información Suplementaria). **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 290, 380 (isómero *trans*), 290, 310, 450 (isómero *cis*).

#### 3.4.2.10 Síntesis del dietilfosfonato de (4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)diazenil)fenil) (L4)

Se disuelve la 4'-((4-iodofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**7**) (130 mg, 0.16 mmol, 1 eq) en 50 mL de acetonitrilo seco y la solución resultante se desoxigena burbujeando nitrógeno durante 5 minutos. A esta solución se le añaden acetato de paladio (II) (1.8 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (104 mg, 0.32 mmol, 2 eq) y P(OEt)<sub>3</sub> (28 μL, 0.16 mmol, 1 eq) y se refluxa a 80°C durante toda la noche. Después de enfriarse, se añade agua (20 mL) y se extrae con diclorometano (20 mL x 2). Las fases orgánicas se juntan, se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtran y se evaporan a sequedad. El crudo de reacción se purifica por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH 99:1). Rendimiento: 46%, 60 mg de (4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)diazenil)phenil) dietil fosfonato (**L4**).

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm)**= 9.00 – 8.51 (m, 6H), 8.00 (dd, J = 17.5, 8.2 Hz, 4H), 7.62 (dt, J = 23.4, 7.9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.31 (dd, J = 19.2, 7.7 Hz, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.21 (m, 6H). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm)**= -17. (Consultar Información Suplementaria). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 2340 (CH<sub>2</sub>v), 1244 (P=Ov), 1012 (P-Cv), 789 (P-O-Cδ) **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 290, 380 (*isómero trans*), 290, 310, 450 (*isómero cis*).

#### 3.4.2.11 Síntesis del (4-(4'-iodo-fenilazo)-fenol (8))

En un balón de tres bocas de 500 mL y bajo N<sub>2</sub>, se prepara una disolución desoxigenada de 2.19 g (10 mmol) de 4-iodo-anilina en 50 mL de agua y 4.3 mL de HCl concentrado. Esta solución se enfría con un baño de agua-hielo y se le añade (bajo nitrógeno) mediante embudo de adición otra solución desoxigenada que contiene 1 g (14.5 mmol) de nitrito sódico en 50 mL de agua, a una velocidad lenta para controlar que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 5°C (aprox. 30 min). Se prepara una tercera disolución de 0.5g (13 mmol) de NaOH, 4.8 g (45 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1.36 g (14.5 mmol) de fenol en 45 mL de agua desoxigenada. Esta disolución se añade gota a gota con un embudo de adición, sobre la mezcla de reacción anterior en atmósfera inerte y con una agitación muy vigorosa para evitar la completa coagulación del medio, y después se deja bajo agitación durante 1h. Al finalizar, se acidifica a pH=1 con una disolución de HCl al 10%. El sólido marrón que precipita se filtra y se seca. Este sólido, que es muy higroscópico, se disuelve en DCM, y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. La solución se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose el producto deseado como un sólido marrón. Rendimiento: 89%, 0.9 g de (4-(4'-iodo-fenilazo)-fenol (**8**)). El espectro de protón registrado coincide con el reportado en la literatura.<sup>78</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ(ppm)**= 9.10 (s, 1H), 7.90-7.87 (m, 2H), 7.84-7.80 (m, 2H), 7.62-7.58 (m, 2H), 7.00-6.95 (m, 2H); **RMN-<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (101 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ(ppm)**= 162.0, 153.1, 147.05, 139.3, 126.01, 125.0, 116.8, 96.9.

#### 3.4.2.12 Síntesis del (4-(4'-fosfonato-fenilazo)-fenol (9))

En un balón de 50 mL se disuelven, en 25 mL de THF seco, el producto (4-(4'-iodo-fenilazo)-fenol (**8**)) (300 mg, 1.36 mmol) junto con [Pd(PPh)<sub>4</sub>] (150 mg, 0.13 mmol). A continuación, se añade HP(O)(OEt)<sub>2</sub> (0.12 mL, 0.93 mmol) y trietilamina (TEA) (0.3 mL, 2.15 mmol), se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente, y después a reflujo toda la noche. A continuación, se evapora el solvente a sequedad y se substituye por DCM. La fase orgánica se lava entonces con una solución de HCl 1M para contrarrestar el exceso de trietilamina, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se lleva a sequedad, obteniendo un aceite anaranjado. Se purifica por





columna cromatográfica en SiO<sub>2</sub> (DCM/MeOH, 95:5) y el producto columnado se lava entonces diez veces con una solución saturada de carbonato sódico. Las fases acuosas se juntan y se neutralizan con HCl 35%. Finalmente se extrae con acetato de etilo (AcOEt) dos veces y se juntan las fases orgánicas, que se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtran y se llevan a sequedad para obtener un sólido naranja. Rendimiento: 42%, 130 mg de (4-(4'-fosfonato-fenilazo)-fenol (9).

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

#### 3.4.2.13 Síntesis de la 4'-(4-(bromometil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (10)

Se disuelve 1g (31 mmol) de 4'-(p-metilfenil)-2,2':6',2''-terpiridina junto con 0,567g (31 mmol) de NBS en 180 mL de CCl<sub>4</sub>. Se añade a la disolución una punta de espátula de peróxido de dibenzoílo (iniciador radicalario) y la mezcla se refluxa durante 6 horas. La disolución después se filtra y se extrae la fase orgánica, que posteriormente se lava (3 x 20 mL de agua destilada), se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora a sequedad y se realiza una recristalización inversa del sólido resultante en una mezcla EtOH:Acetona en proporción de 2:1, obteniéndose un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 30%, 400 mg de la 4'-(4-(bromometil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (10)). El espectro de protón registrado coincide con el reportado en la literatura.<sup>69</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 8,78 (s, 2H), 8,75 (d, 2H J= 4,93 Hz), 8,70 (d, 2H, J= 7,97Hz), 7,92 (ddd, 2H, J= 7,73 Hz, J= 7,90 Hz, J= 6,09 Hz), 7,91 (d,2H, J= 8,16 Hz), 7,55 (d, 2H, J= 8,16 Hz), 7,39 (ddd, 2H, J= 7,73 Hz, J= 5,12 Hz, J= 1,07 Hz), 4,57 (s, 2H). **RMN-<sup>13</sup>C {1H} (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 155.96; 155.77; 149.81; 148.97; 138.87; 138.61; 137.40; 129.79; 127.96; 124.14; 121.73; 119.16.

#### 3.4.2.14 Síntesis del dietilfosfonato de 4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil)diazetil)fenilo) (L5)

En un balón de 25 mL con una mezcla de 10 mL acetonitrilo y 1,5 mL de diclorometano (relación 20:3) se añade el precursor (4-(4'-fosfonato-fenilazo)-fenol (9) (50 mg, 0,15 mmol), la terpiridina bromada (10) (72 mg, 0,18 mmol) y el hidróxido de sodio (12 mg, 0.3 mmol). La mezcla se lleva a reflujo bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno durante 18h. A continuación, la solución naranja-rojiza se filtra, desechando el sólido marrón. El filtrado se evapora al vacío y se obtiene

el producto deseado en forma de sólido naranja claro. Rendimiento: 76%, 110 mg del 4-(((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil)diazenil)phenil) dietilfosfonato (**L5**).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ (ppm)= 8.82 (s, 2H), 8.76 (d, 2H, J=4.0 Hz), 8.73 (d, 2H, J=7.9 Hz) 8.06 – 7.90 (m, 10H), 7.69 (d, 2H, J=7.8), 7.42 (t, 2H), 7.21 (d, 2H, J= 8.6), 5.31 (s, 2H), 4.25 – 4.06 (m, 4H), 1.37 (t, 6H, J = 7,1). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ= 17.39. **RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 161.42, 147.16, 132.73, 127.93, 125.22, 122.35, 115.20, 69.54, 62.20, 16.28. **MS-ESI (DCM/EtOH 1:40):** m/z: *calc*: 656.2421; *exp*: 656.2415 para C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>OP<sub>4</sub> (MS<sup>+</sup>). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 1244 (P=Ov), 1015 (P-Cv), 788 (P-O-Cδ). **UV-vis (DCM) [λ, nm]:** 288, 325, 355. (Consultar Información Suplementaria)

#### 3.4.2.15 Síntesis del dietilmalonato de 2-(((4-fenol)amino)metileno) (**12**)

A una solución de 4-aminofenol (500 mg, 4.5 mmol, 1 eq) en 2.5 ml de etanol se le añade malonato de dietiletoximetileno (925 mL, 4.5 mmol, 1 eq) y se agita a temperatura ambiente durante 15 minutos. Al reducir el volumen de etanol al vacío, precipita un sólido blanco que se recoge por filtración. Rendimiento: 97%, 1g de dietilmalonato de 2-(((4-fenol)amino)metileno) (**12**). El espectro de protón registrado coincide con el reportado en la literatura<sup>73</sup>.

#### 3.4.2.16 Síntesis del dietilmalonato de 2-(((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-ill)benzil)oxi)fenil)amino) metileno) (**13**)

El compuesto dietilmalonato de 2-(((4-fenol)amino)metileno) (**12**) (87 mg, 0.31 mmol, 1 eq), se disuelve junto a la terpiridina bromada (**10**) (150 mg, 0.37 mmol, 1.2 eq) y NaOH (20.1 mg, 0.52 mmol, 2 eq) en 15 mL de una mezcla desoxigenada de acetonitrilo y diclorometano (2:1). La solución resultante se lleva a reflujo durante 16 h bajo atmosfera inerte. Al finalizar, la solución se enfría y se filtra. La solución naranja resultante se evapora a sequedad para obtener un sólido marrón pálido. Rendimiento: 32%, 70 mg, de dietilmalonato de 2-(((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-ill)benzil)oxi)fenil)amino)metileno) (**13**).

**RMN-<sup>1</sup>H (250MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 8.68 (d, J = 16.0 Hz, 6H), 8.43 (t, J = 13.2 Hz, 6H), 8.16 – 7.65 (m, 5H), 7.42 (dd, J = 47.6, 12.9 Hz, 4H), 7.01 (dd, J = 32.0, 16.1 Hz, 4H), 5.09 (s, 2H), 4.26 (dd, J = 13.5, 6.5 Hz, 4H), 1.62 – 1.00 (m, 6H). (Consultar Información Suplementaria)

#### 3.4.2.17 Síntesis de la 4-(((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)anilina) (**14**)

A una solución de dietilmalonato de 2-(((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-ill)benzil)oxi)fenil)amino)metileno) (**13**) (70 mg) en etanol (2.5 mL) se le añade etilendiamina (0.5 mL, 6.2 mmol) y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h. Una



vez completada la reacción, se añade agua (10 mL) y se extrae con acetato de etilo (3 x 6 mL). Las fases orgánicas combinadas se secan sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtran y se evaporan a sequedad en el rotavapor, para obtener un sólido pálido correspondiente a 157 mg de la 4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)anilina (**14**) con un rendimiento del 75 %.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 8.79 – 8.53 (m, 6H), 7.83 (dt, J = 14.3, 8.1 Hz, 4H), 7.30 (m, 4H), 7.14 – 6.79 (m, 4H), 5.11 (s, 2H). (Consultar Información Suplementaria)

#### 3.4.2.18 Síntesis del (E)-4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil) diazenil) anilina (**L6**)

El producto 4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)anilina (157 mg, 0.29 mmol, 1 eq) se disuelve con agitación vigorosa y bajo atmósfera de nitrógeno en una mezcla de acetonitrilo (15 mL) y THF (2 mL). La mezcla se enfría en un baño de agua-hielo y se añade nitrito de ter-butilo (41.9 μL, 0.35 mmol, 1.2 eq) y se deja reaccionar durante 5 minutos a 0°C. Seguidamente, se deja alcanzar la temperatura ambiente y se añade la anilina (27 μL, 0.29 mmol, 1 eq). La mezcla de reacción se deja agitando toda la noche bajo N<sub>2</sub> a temperatura ambiente, se para añadiendo agua (10 mL) y se extrae con diclorometano (2 x 20 mL). Las fases orgánicas se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtran y se evaporan al vacío en el rotavapor. El residuo obtenido se purifica por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH 99:1). Rendimiento: 68 %, 89.8 mg de 4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil) diazenil) anilina (**L6**).

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 8.73 (dd, J = 15.0, 5.4 Hz, 6H), 7.92 (dd, J = 12.5, 7.2 Hz, 6H), 7.58 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.38 (dd, J = 6.2, 4.8 Hz, 4H), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 5.10 (s, 2H). **RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 149.14; 138.25; 136.93; 128.10; 127.49; 123.73; 121.40; 118.56; 116.18; 116.16; 29.72. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3288 (-NH<sub>2</sub> ν), 2342 (-CH<sub>2</sub>ν), 1379 (-CN ν), 1063 (-NH<sub>2</sub> δ). (Consultar la Información Suplementaria).

### 3.5 Referencias

- (1) Zhang, J. L.; Zhong, J. Q.; Lin, J. D.; Hu, W. P.; Wu, K.; Xu, G. Q.; Wee, A. T. S.; Chen, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 2998–3022.
- (2) *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, FRG, 2001.
- (3) Jan van der Molen, S.; Liljeroth, P. J. *Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (13), 133001.
- (4) Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L.; Rudolf, P. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82* (7), 407–434.
- (5) Hamon, F.; Djedaini-Pillard, F.; Barbot, F.; Len, C. *Tetrahedron* **2009**, *65* (49), 10105–10123.
- (6) Merino, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3835–3853.
- (7) Logtenberg, H.; Browne, W. R. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (2), 233–243.
- (8) Irie, M. In *Molecular Switches*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, FRG; pp 37–62.
- (9) Yokoyama\*, Y. **2000**.
- (10) Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (3), 415–436.
- (11) Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.
- (12) Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.
- (13) Brown, E. V.; Granneman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (3), 621–627.
- (14) HARTLEY, G. S. *Nature* **1937**, *140* (3537), 281–281.
- (15) Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick Jr., G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (8), 2004–2008.
- (16) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825.
- (17) Rau, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1973**, *12* (3), 224–235.
- (18) Rau, H.; Rabek, J. F. *Photoisomerization of azobenzenes in Photochemistry and photophysics*; CRC Press, 1990.
- (19) Joshi, N. K.; Fuyuki, M.; Wada, A. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (7), 1891–1899.
- (20) Winter, A.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. *ChemCatChem* **2011**, *3* (9), 1384–1406.
- (21) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- (22) Czap, A.; Heinemann, F. W.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (24), 7832–7843.
- (23) Che, C.-M.; Ho, C.; Lau, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, (8), 1901–1907.
- (24) Wild, A.; Winter, A.; Schlütter, F.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1459–1511.
- (25) Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (3), 176–188.
- (26) Mikkala, V.-M.; Helenius, M.; Hemmilä, I.; Kankare, J.; Takalo, H. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76* (3), 1361–1378.
- (27) Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (6), 1834–1895.
- (28) Bolinger, C. M.; Sullivan, B. P.; Conrad, D.; Gilbert, J. A.; Story, N.; Meyer, T. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, (12), 796–797.
- (29) Rau, S.; Walther, D.; Vos, J. G. *Dalt. Trans.* **2007**, (9), 915–919.
- (30) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Science* (80). **1999**, *283* (5407), 1524–1527.



- (31) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Iii, R. C. S.; Victor, S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. **2014**, *256* (1), 2503–2520.
- (32) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (7), 2310–2312.
- (33) Fung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (22), 7715–7726.
- (34) End, N.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.* **1998**, *105* (5), 589–590.
- (35) Ding, W.; Negre, C. F. A.; Palma, J. L.; Durrell, A. C.; Allen, L. J.; Young, K. J.; Milot, R. L.; Schmuttenmaer, C. A.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (6), 1138–1147.
- (36) DeRosa, M. C.; Al-Mutlaq, F.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (7), 1406–1407.
- (37) Creus, J.; Matheu, R.; Peñafiel, I.; Moonshiram, D.; Blondeau, P.; Benet-Buchholz, J.; García-Antón, J.; Sala, X.; Godard, C.; Llobet, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15382–15386.
- (38) Matheu, R.; Francàs, L.; Chernev, P.; Ertem, M. Z.; Batista, V.; Haumann, M.; Sala, X.; Llobet, A. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3422–3429.
- (39) Tong, L.; Göthelid, M.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (80), 10025.
- (40) Winter, A.; Van Den Berg, A. M. J.; Hoogenboom, R.; Kickelbick, G.; Schubert, U. S. *Synthesis (Stuttg.)* **2006**, No. 17, 2873–2878.
- (41) Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, No. 8, 1251–1254.
- (42) Kelly, T. R.; Lebedev, R. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (7), 2197–2205.
- (43) Mutai, T.; Cheon, J.-D.; Arita, S.; Araki, K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, No. 7, 1045–1050.
- (44) Bis, J.; Storrer, G. D.; Colbran, S. B.; Craig, D. C. **1997**, *2*, 3011–3028.
- (45) Heller, M.; Schubert, U. S. *European J. Org. Chem.* **2003**, *2003* (6), 947–961.
- (46) Hommes, P.; Reissig, H.-U. *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (2), 338–342.
- (47) KRÖHNKE, F. *Synthesis (Stuttg.)* **1976**, *1976* (01), 1–24.
- (48) Husson, J.; Knorr, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 379–389.
- (49) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Benet-Buchholz, J.; Coronado, E.; Batista, V. S.; Sala, X.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10786–10795.
- (50) Creus, J.; Matheu, R.; Peñafiel, I.; Moonshiram, D.; Blondeau, P. **2016**, 1–40.
- (51) Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Gimbert-Suriñach, C.; Sala, X.; Llobet, A. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (6), 3453–3471.
- (52) Ding, W.; Negre, C. F. A.; Palma, J. L.; Durrell, A. C.; Allen, L. J.; Young, K. J.; Milot, R. L.; Schmuttenmaer, C. A.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S. *Chemphyschem* **2014**, *200* (1), 1–22.
- (53) Fife, W. K. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (8), 1375–1377.
- (54) Francàs, L.; Richmond, C.; Garrido-Barros, P.; Planas, N.; Roeser, S.; Benet-Buchholz, J.; Escriche, L.; Sala, X.; Llobet, A. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (15), 5261–5268.
- (55) Yutaka, T.; Mori, I.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Kubo, K.; Furusho, S.; Matsumura, K.; Tamai, N.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (19), 4986–4995.
- (56) Wang, M.; Funabiki, K.; Matsui, M. *Dye. Pigment.* **2003**, *57* (1), 77–86.
- (57) Harry D. Ansporn. *Org. Synth.* **1945**, *25*, 86.

- (58) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (59) Sandmeyer, T. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1884**, *17* (2), 2650–2653.
- (60) Filimonov, V. D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E. A.; Lee, Y. M.; Hwang, H. Y.; Kim, H.; Chi, K.-W. *Org. Lett.* **2008**, *10* (18), 3961–3964.
- (61) Krasnokutskaya, E.; Semenischeva, N.; Filimonov, V.; Knochel, P. *Synthesis (Stuttg.)*. **2007**, *2007* (1), 81–84.
- (62) Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (3), 909–913.
- (63) Kohler, M. C.; Sokol, J. G.; Stockland, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (4), 457–459.
- (64) Wagner-Wysiecka, E.; Łukasik, N.; Biernat, J. F.; Luboch, E. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2018**, *90* (3–4), 189–257.
- (65) Klajn, R. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82* (12), 2247–2279.
- (66) Yutaka, T.; Mori, I.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Tamai, N.; Kawai, T.; Irie, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (26), 7143–7150.
- (67) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samorì, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (29), 9192–9193.
- (68) Haider, J. M.; Chavarot, M.; Weidner, S.; Sadler, I.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Pikramenou, Z. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (16), 3912–3921.
- (69) Djerassi, C. *Chem. Rev.* **1948**, *43* (2), 271–317.
- (70) Williamson, A. *Philos. Mag. Ser. 3* **1850**, *37* (251), 350–356.
- (71) Rahim, M. K. A.; Kamei, T.; Tamaoki, N. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (16), 3321–3331.
- (72) Maria Onofrei, R.; Carlescu, I.; Epure, L.; Scutaru, D. *Acta Chim. Slov* **2013**, *60*, 604–616.
- (73) Ilangovan, A.; Kumar, R. G. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (9), 2938–2943.
- (74) Diau, E. W. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (6), 950–956.
- (75) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. *Introduction to spectroscopy*; Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.
- (76) Martín, E. Functionalized carbon-based surfaces as support for the oxidation of water with metal oxide nanoparticles, Universitat Autònoma de Barcelona: Barcelona, 2016.
- (77) Heras, J. Molecular and Colloidal Ruthenium systems anchored to Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs), Universitat Autònoma Barcelona: Barcelona, 2015.
- (78) Kamruzzaman, M.; Kuwahara, Y.; Ogata, T.; Ujiie, S.; Kurihara, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (2), 950–959.



### 3.6 Información Suplementaria

#### 3.6.1 Resonancia Magnética Nuclear

##### 3.6.1.2 4'-nitrofenil-2,2':6',2''-terpiridina (1)

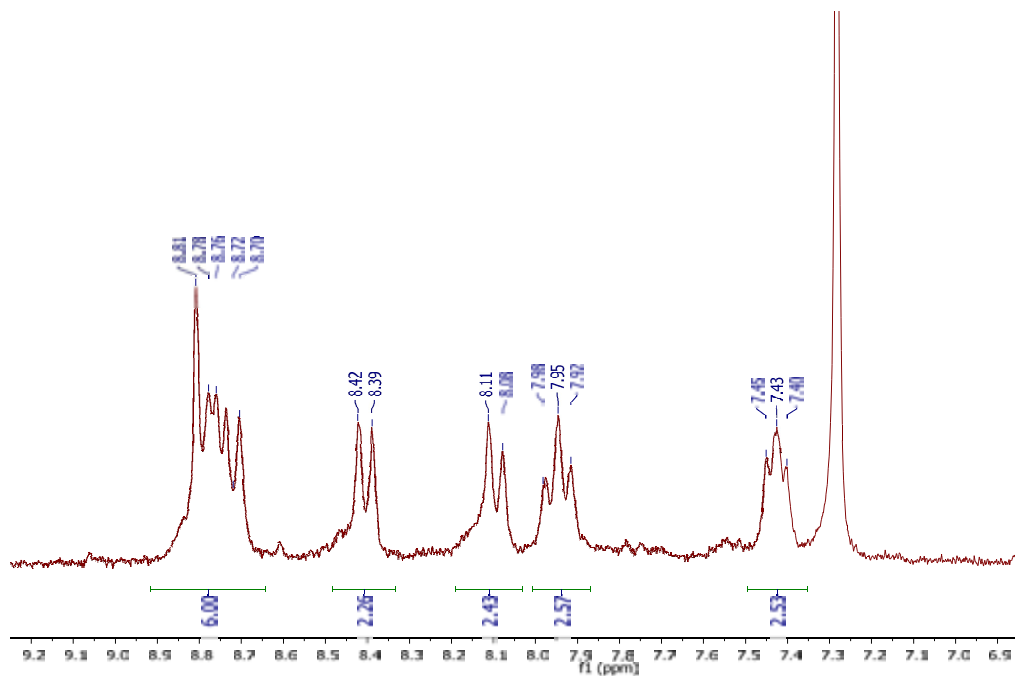


Figura S I: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) de (1)

##### 3.6.1.3 4'-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina (L1)

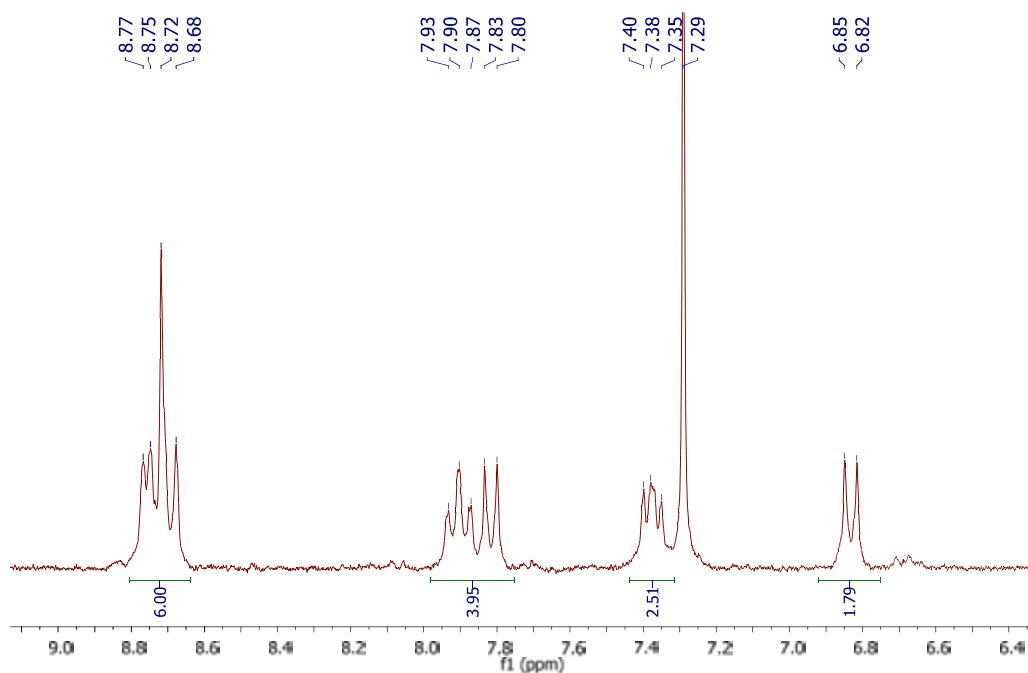
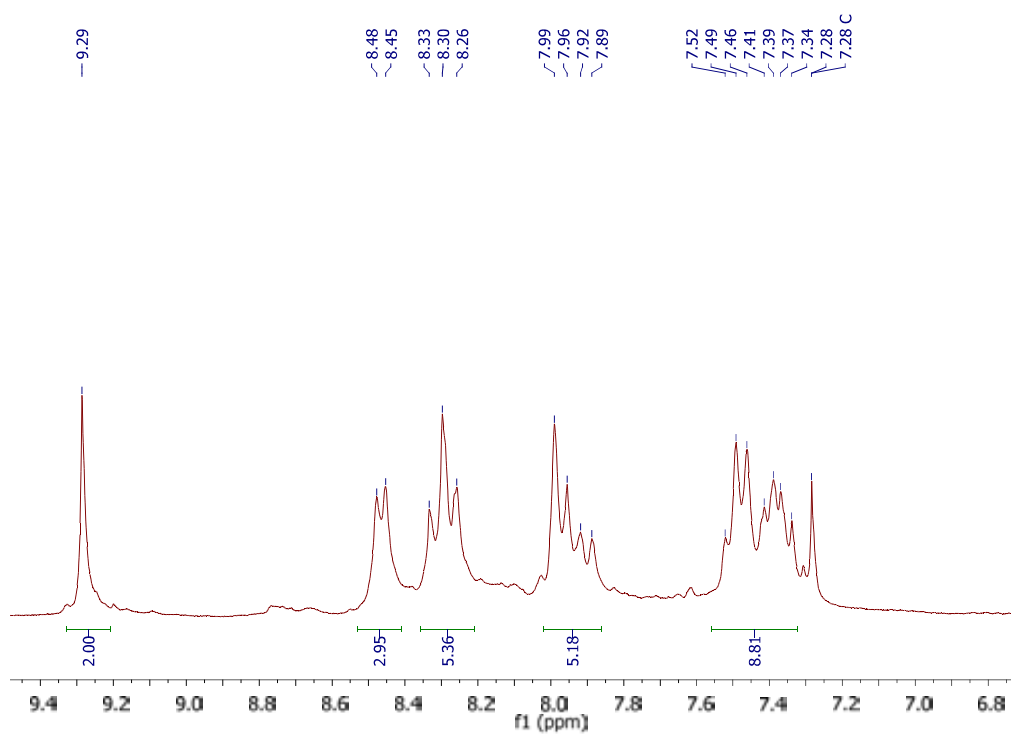
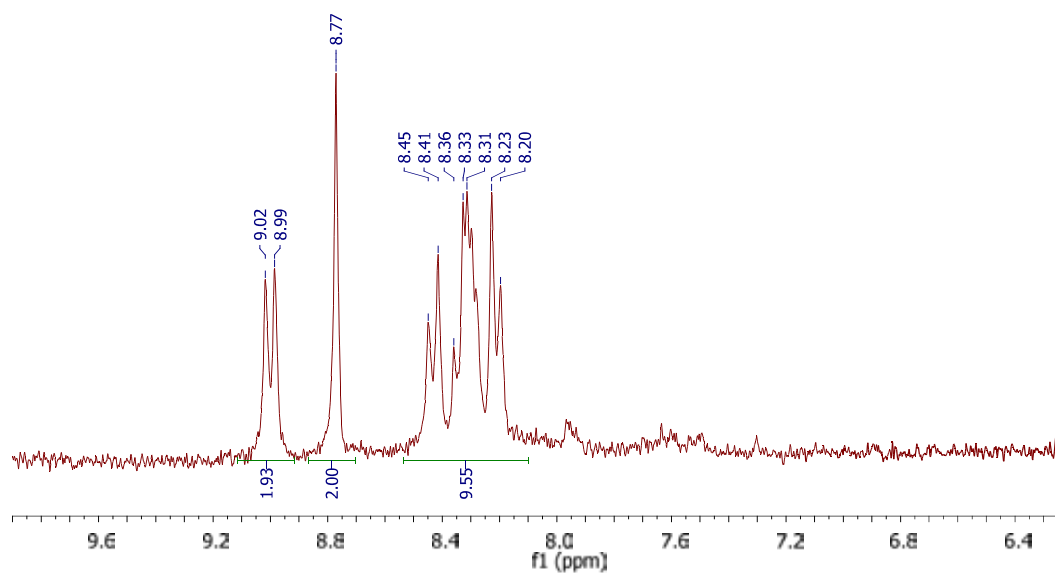


Figura S II: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) de L1

## 3.6.1.4 Dióxido de la 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina] (2)

Figura S III: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de (2)

## 3.6.1.5 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarbonitrilo (3)

Figura S IV: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de (3)



### 3.6.1.6 Ácido 4'-(4-nitrofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (4)

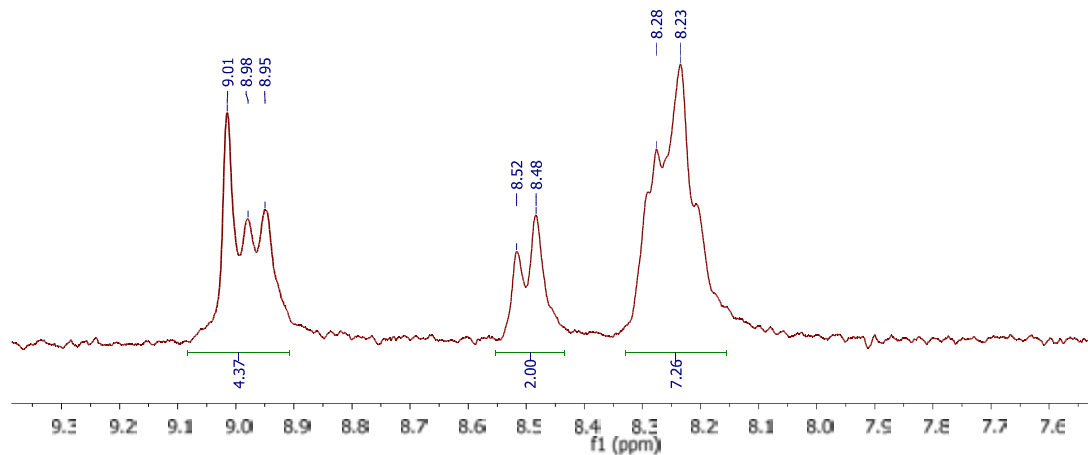


Figura S V: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (360 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de (4)

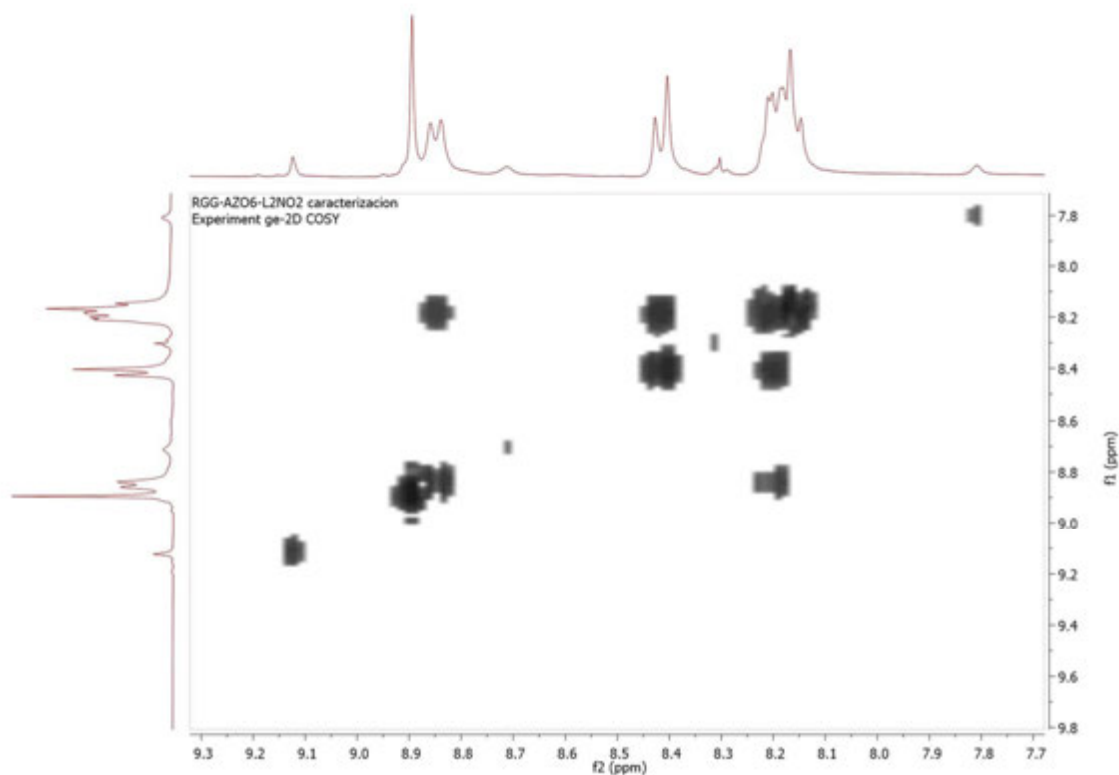


Figura S VII: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H-COSY 2D (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de (4)

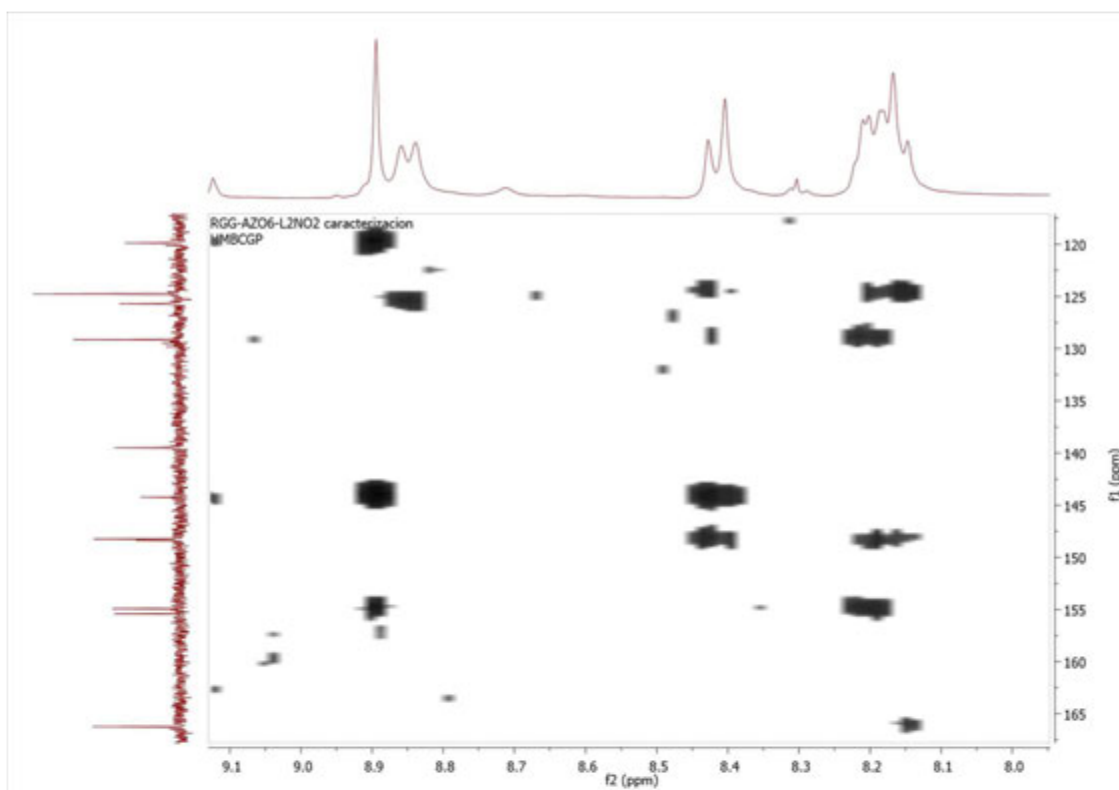


Figura S VIII: Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - HMBC (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 298K) de (4)

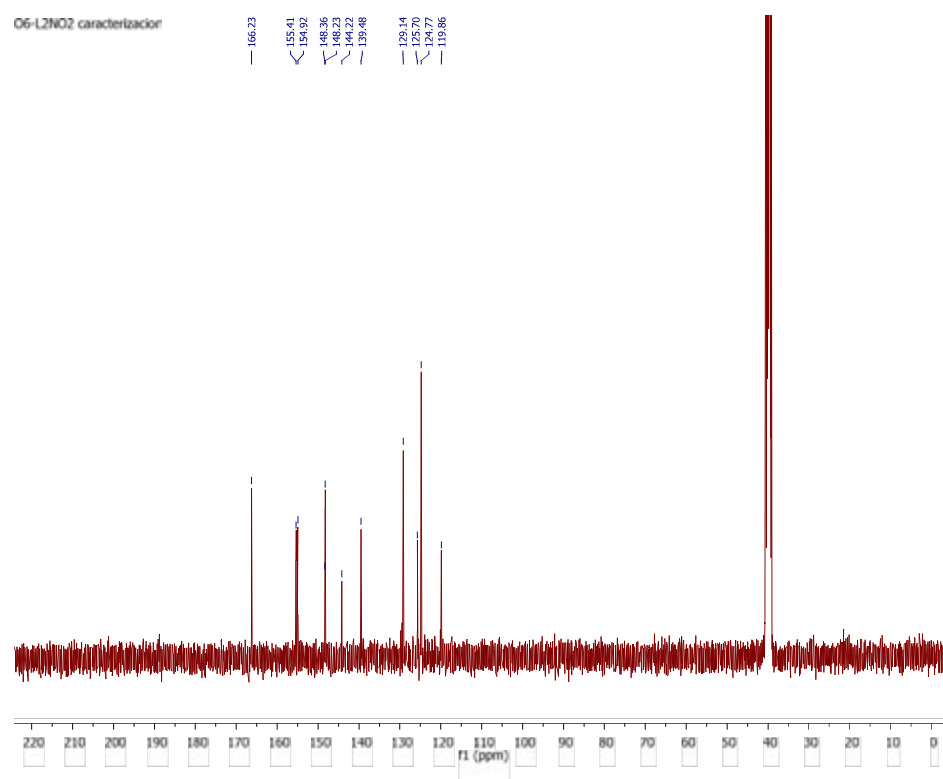


Figura S VIII: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 298K) de (4)

### 3.6.1.7 4'-(4-aminofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato (L2)

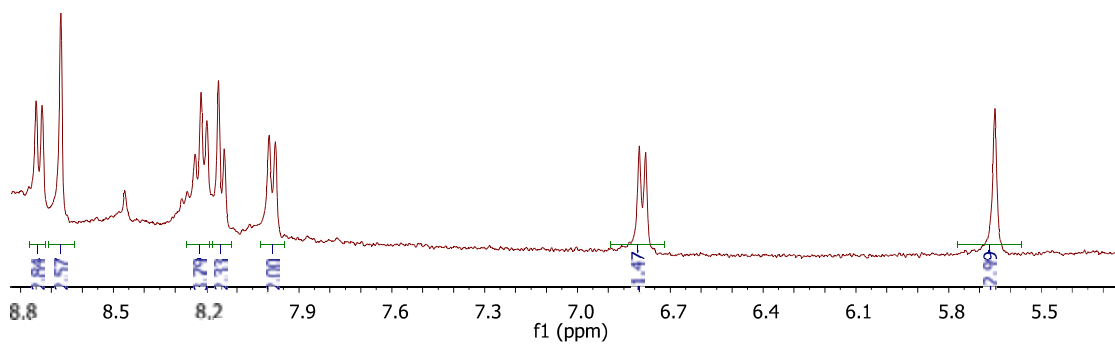


Figura S IX: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de L2

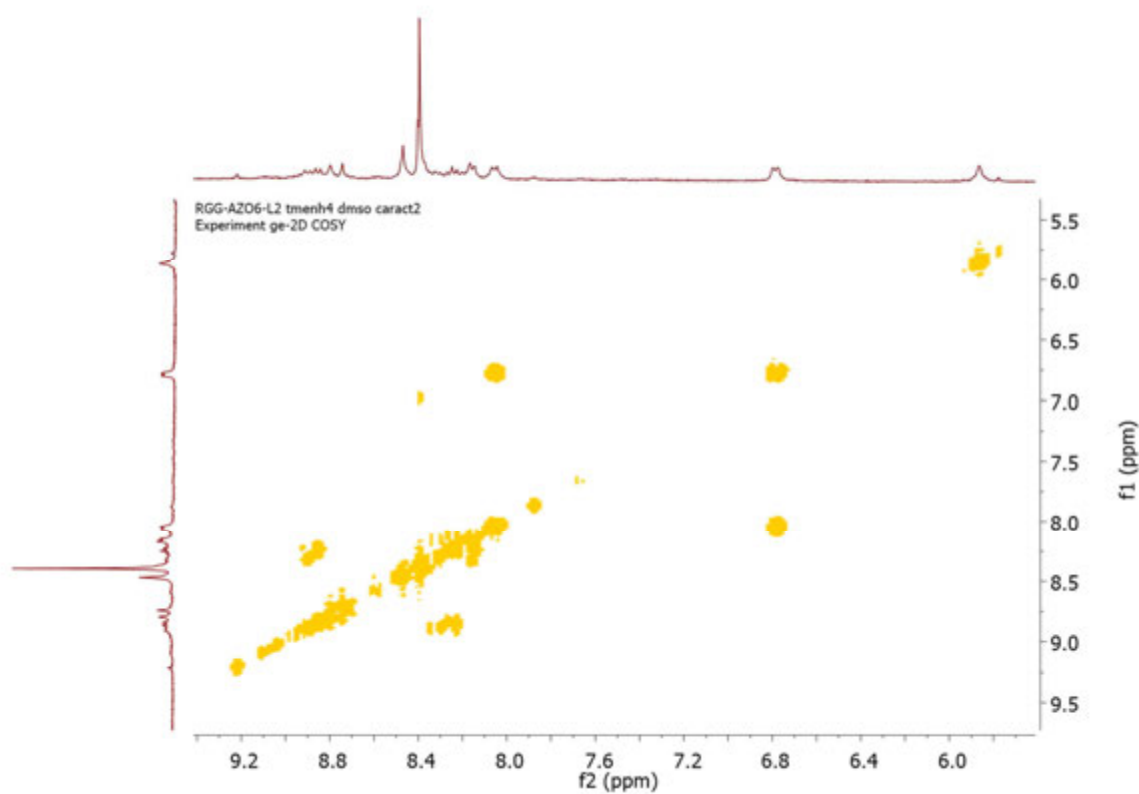


Figura S X: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H-COSY 2D (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) de L2

## 3.6.1.8 Sal de amonio del 4'-(4-aminofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxilato (L2)

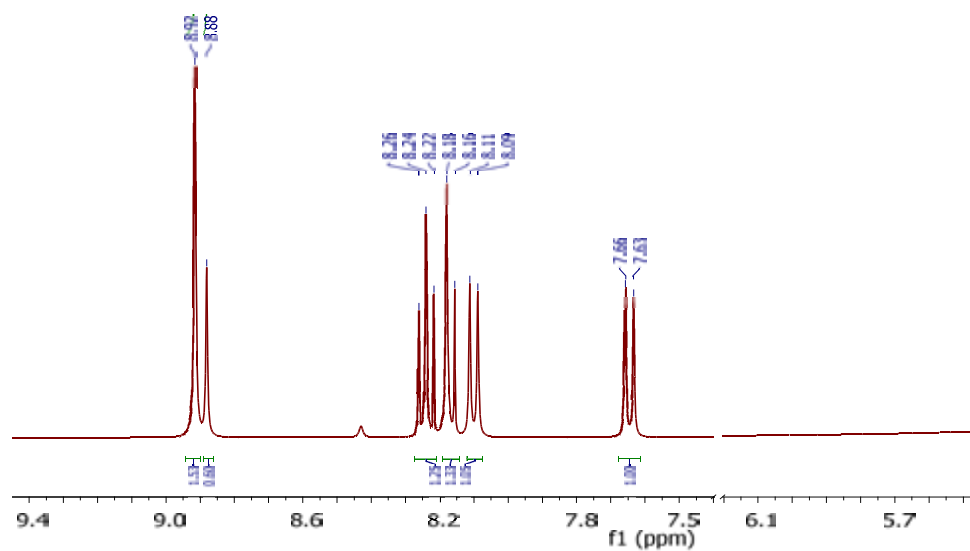


Figura S XI: Espectro RMN-<sup>1</sup>H de L2 (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298K) al añadir una gota de HCl deuterado

## 3.6.1.9 4'-((4-aminofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L3)

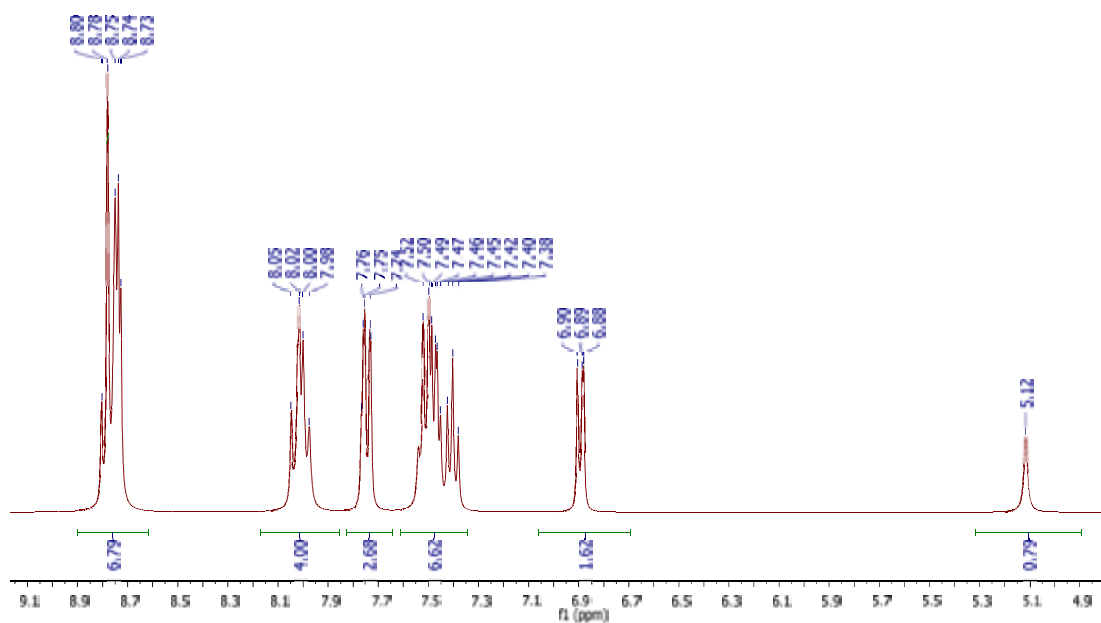


Figura S XII: Espectro RMN-<sup>1</sup>H (360 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298K) de L3

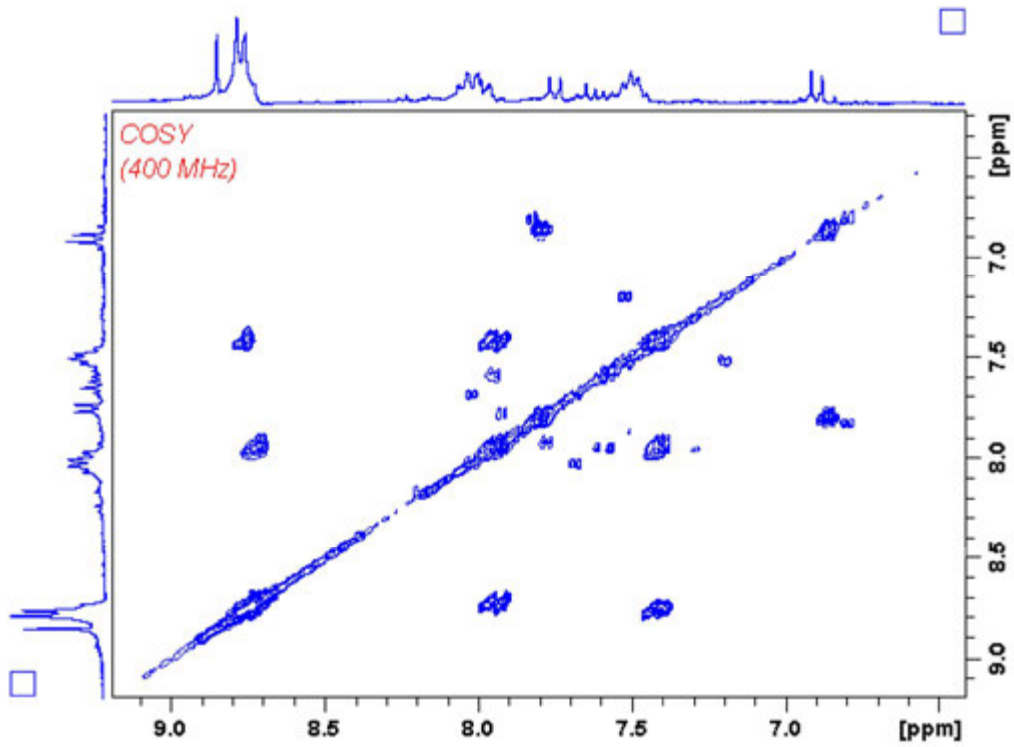


Figura S XIII: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H-COSY 2D (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298K) de L3

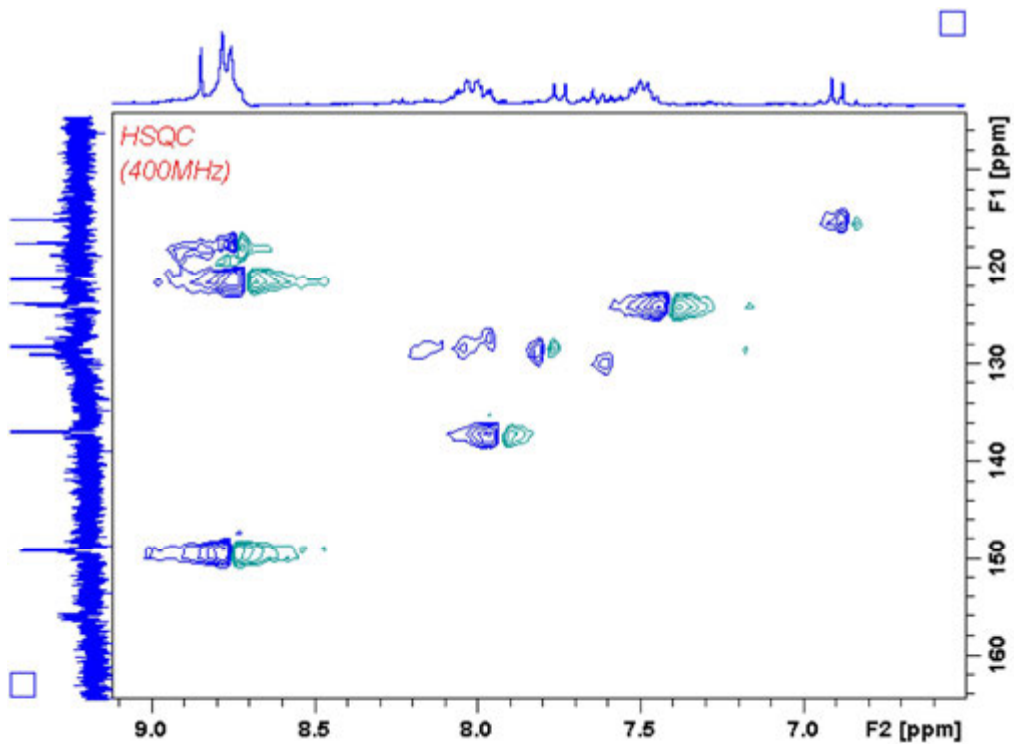


Figura S XIV: Espectro de RMN <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C- HSQC (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298K) de L3

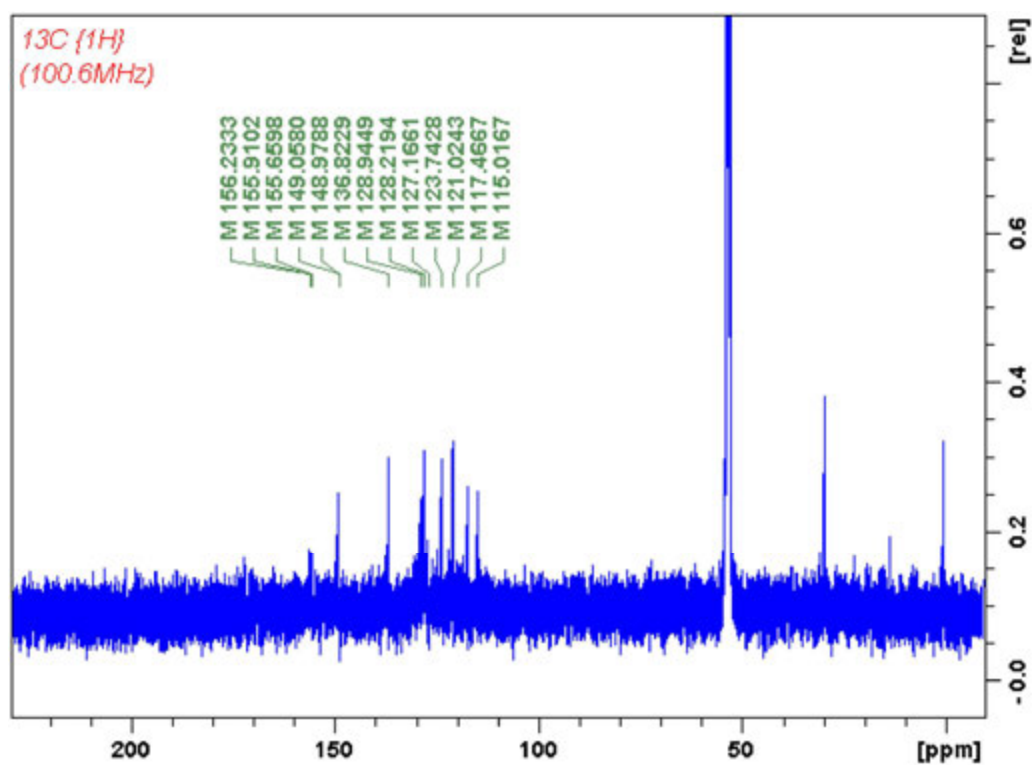


Figura S XV: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298K) de L3

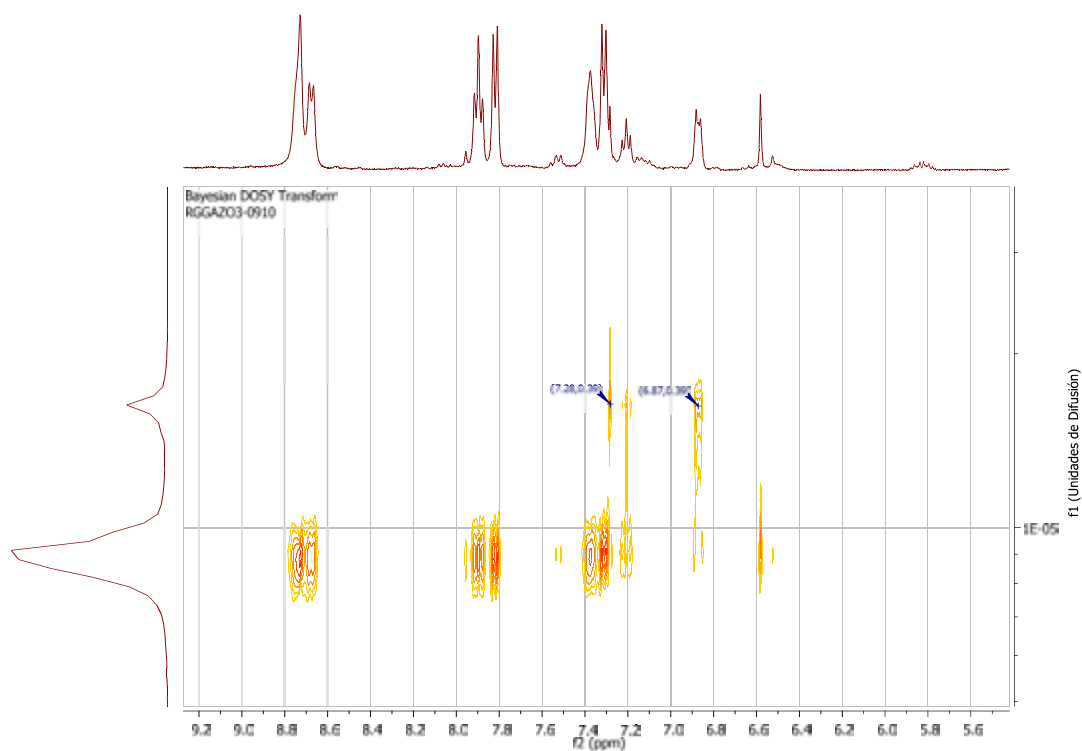


Figura S X: Espectro de DOSY RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298K) de L3

### 3.6.1.10 4'-(4-((4-iodofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (7)

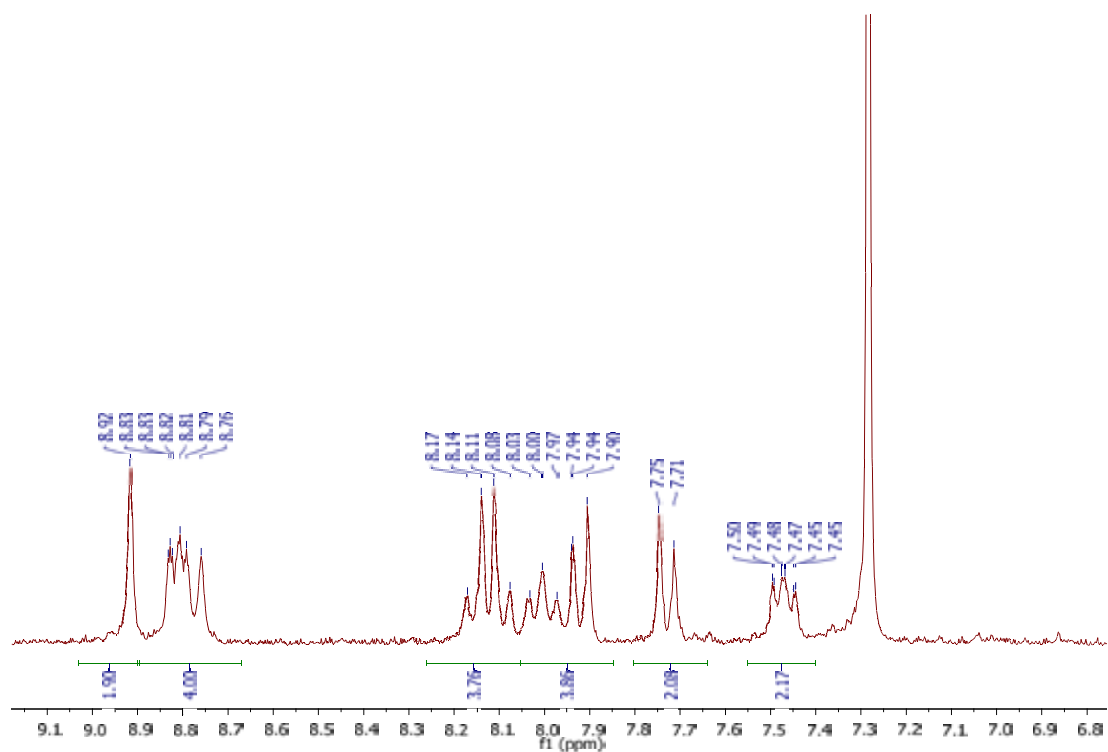


Figura S XI: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) de (7)

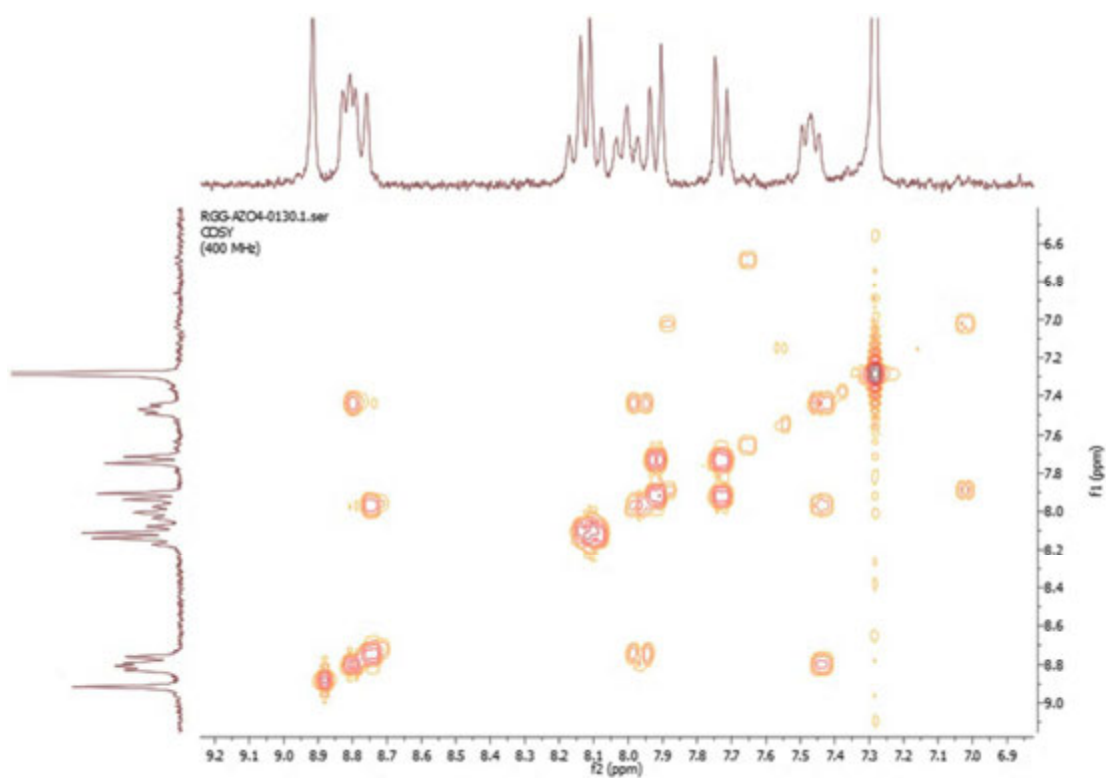


Figura S XIII: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H-COSY 2D (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) de (7)

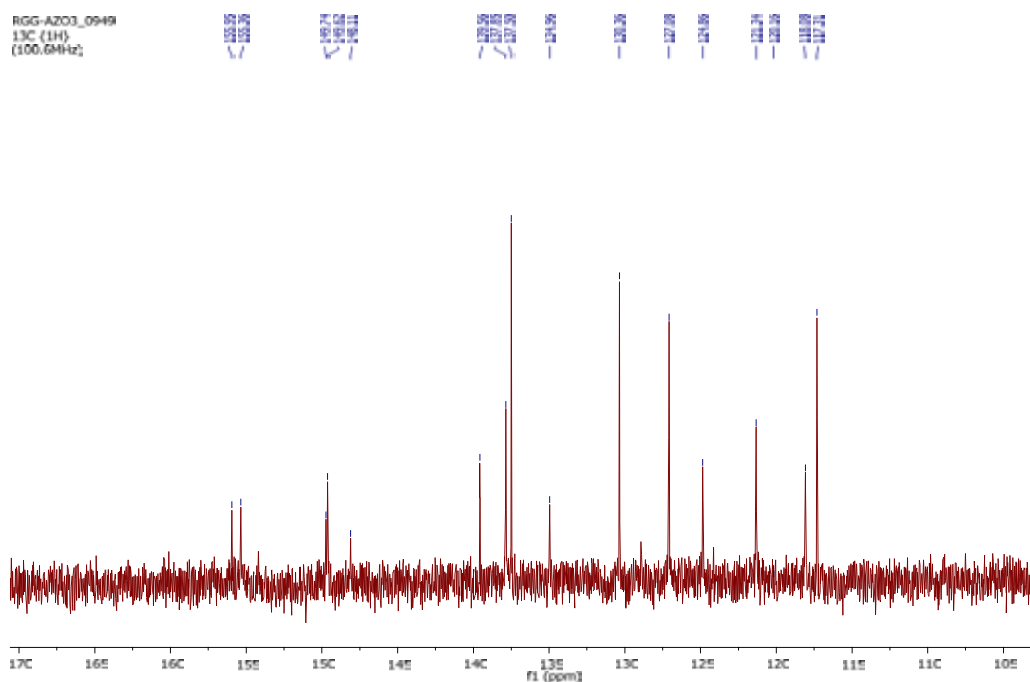


Figura S XIX: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) de **(7)**

### 3.6.1.11 (4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)diazenil)fenil) dietil fosfonato (**L4**)

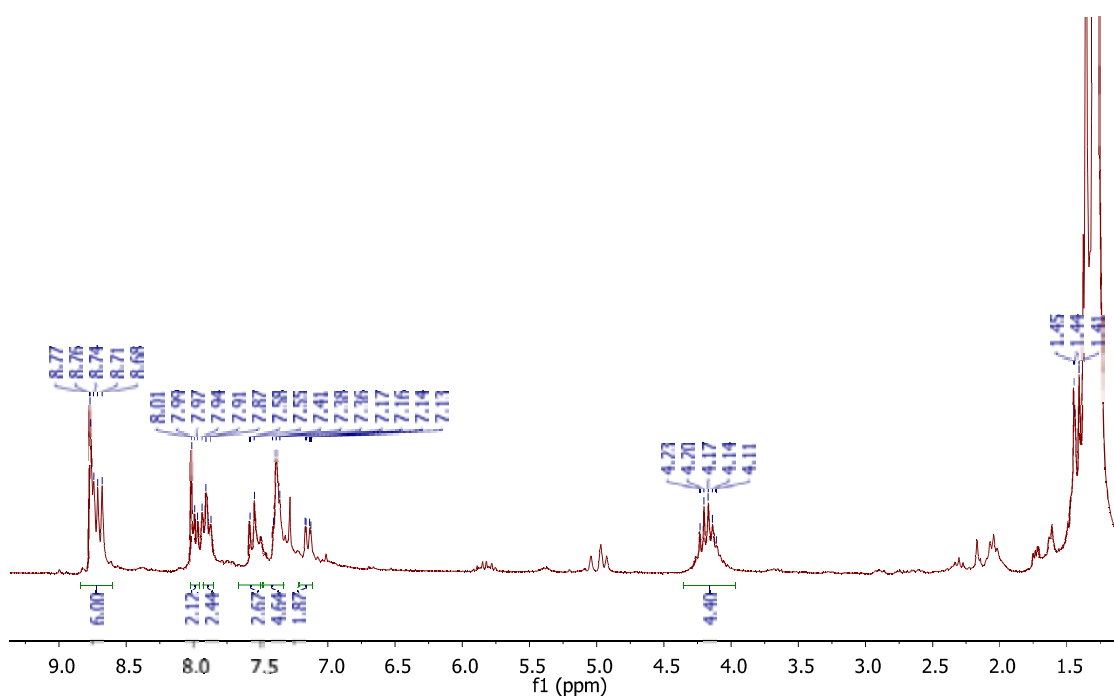


Figura S XX: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K) de **L4**



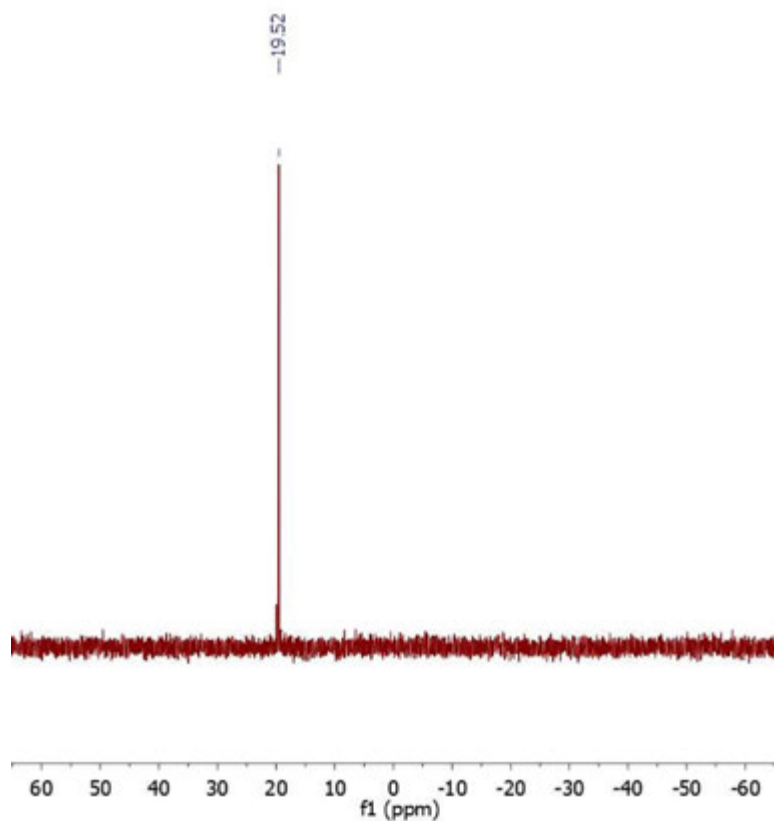


Figura S XXI: Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K) de L4

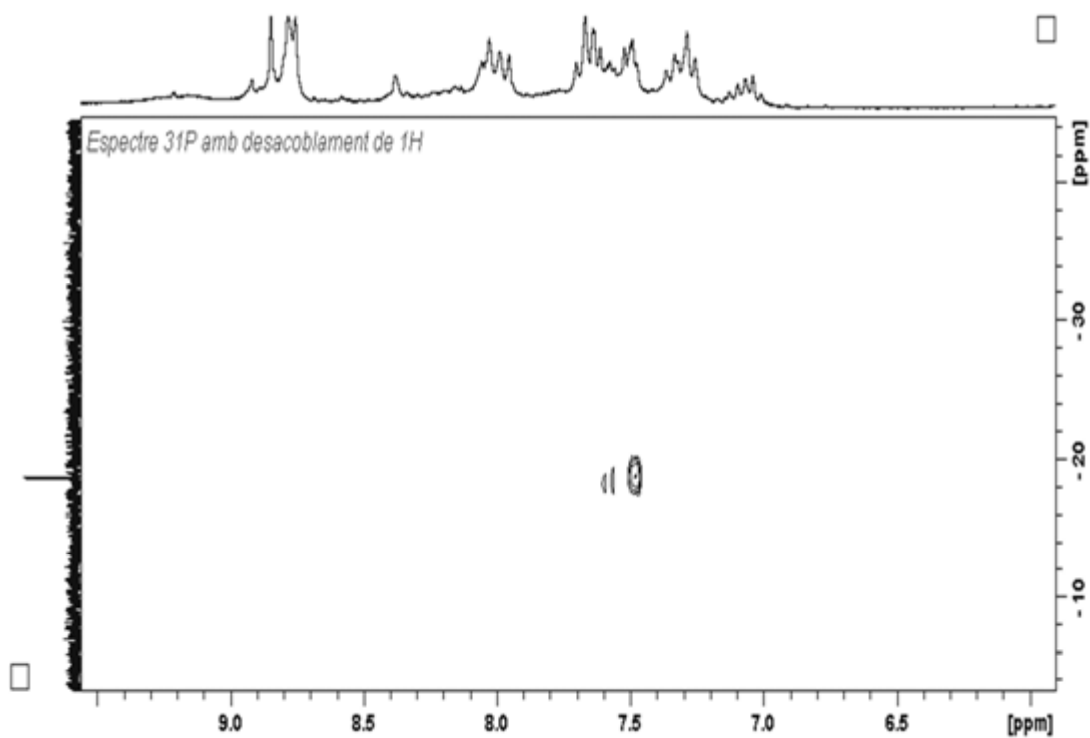


Figura S XIII: Espectro 2D  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -HMBP (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 289K) del ligando L4

## 3.6.1.12 (4-(4'-fosfonato-fenilazo)-fenol (9)

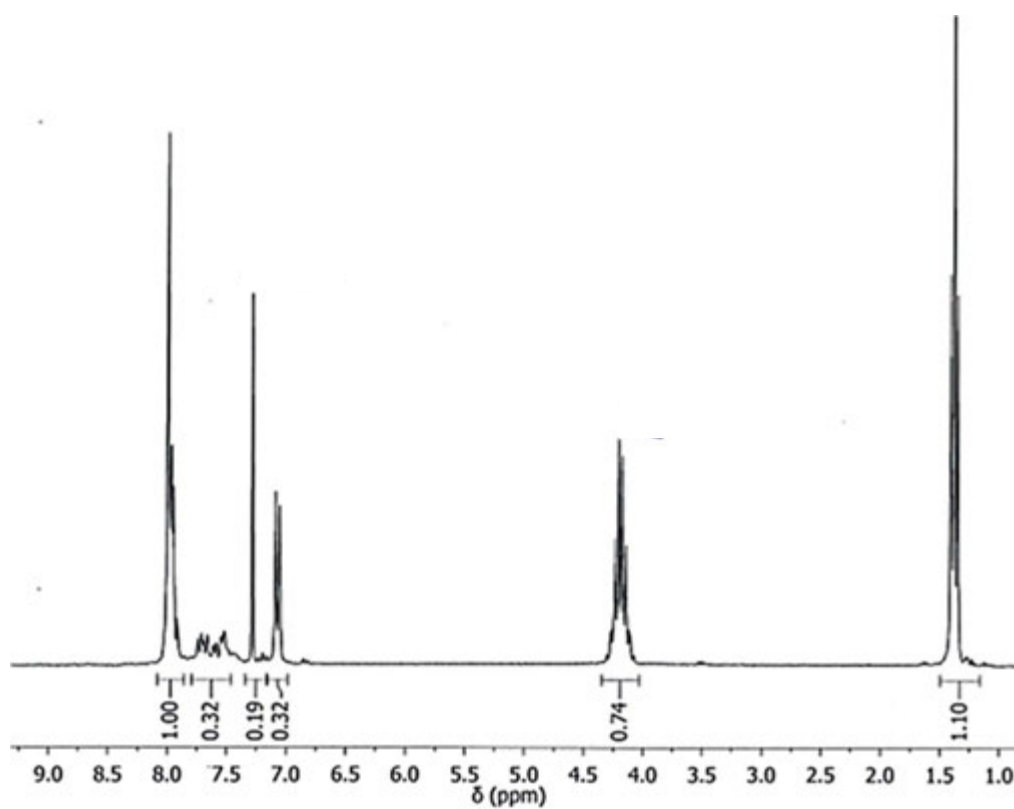


Figura S XIVIII: Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K) de (9)

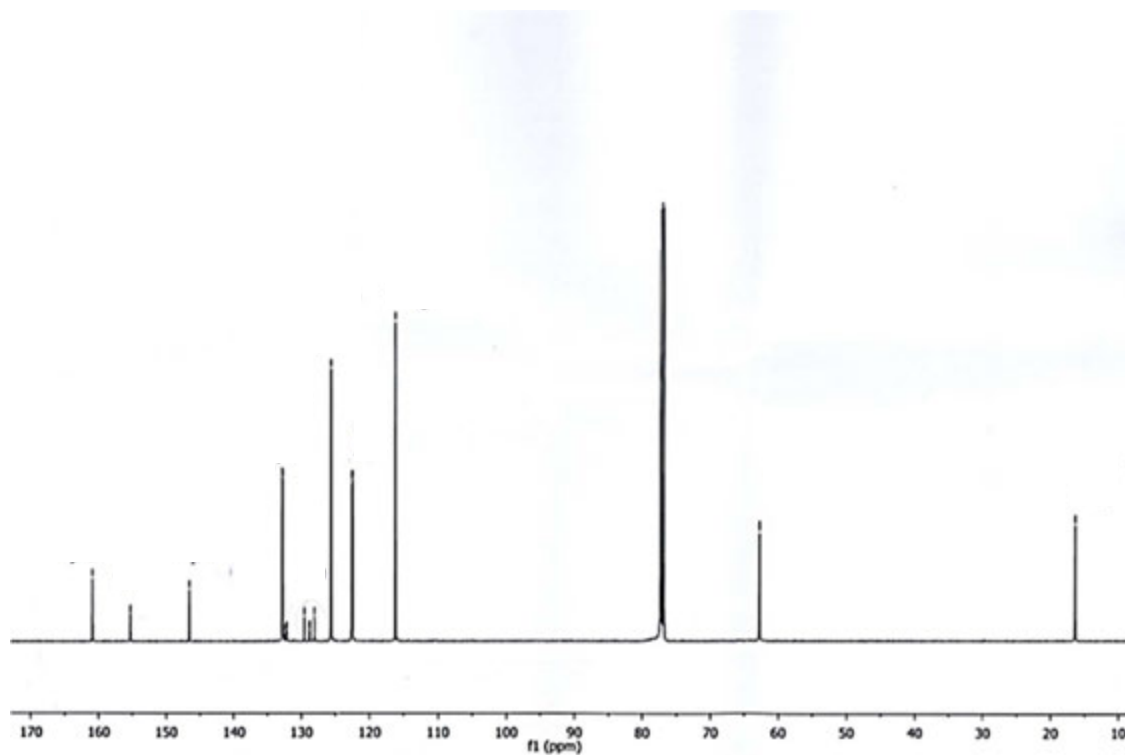


Figura S XXIV: Espectro RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) de (10)

### 3.6.1.13 4'-(4-(bromometil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (10)

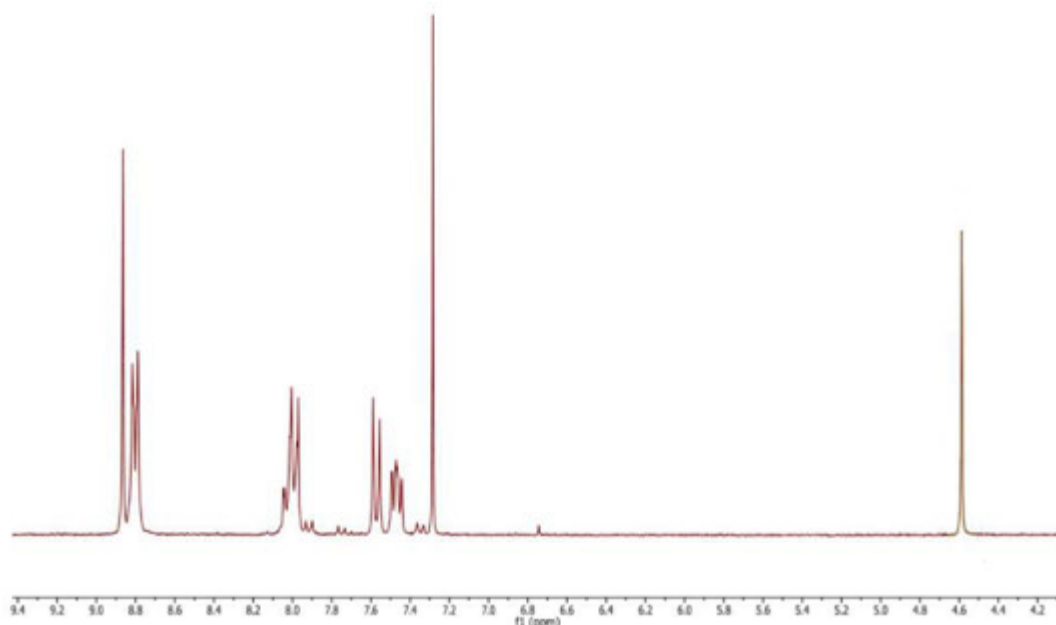


Figura S XXV: Espectro RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) de (10)

### 3.6.1.14 4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil)diazenil) phenil) dietil fosfonato (L5)

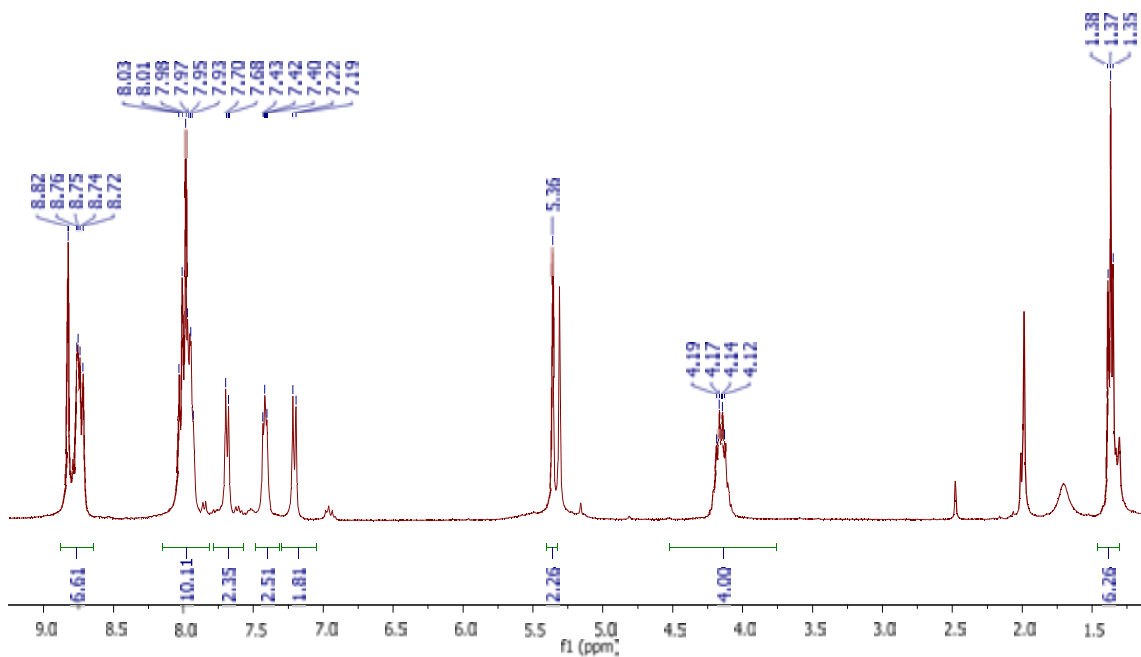


Figura S XXVI: Espectro RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K) del ligando L5

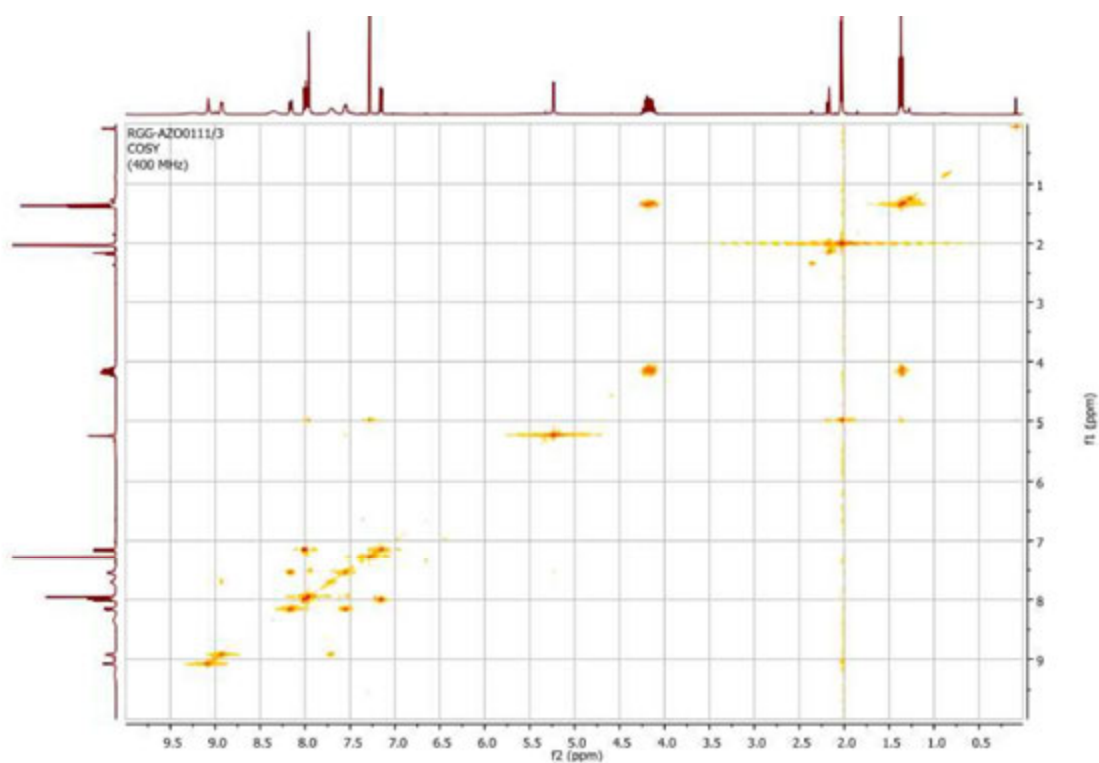


Figura S XVII: Espectro 2D  $^1\text{H}$ -COSY (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

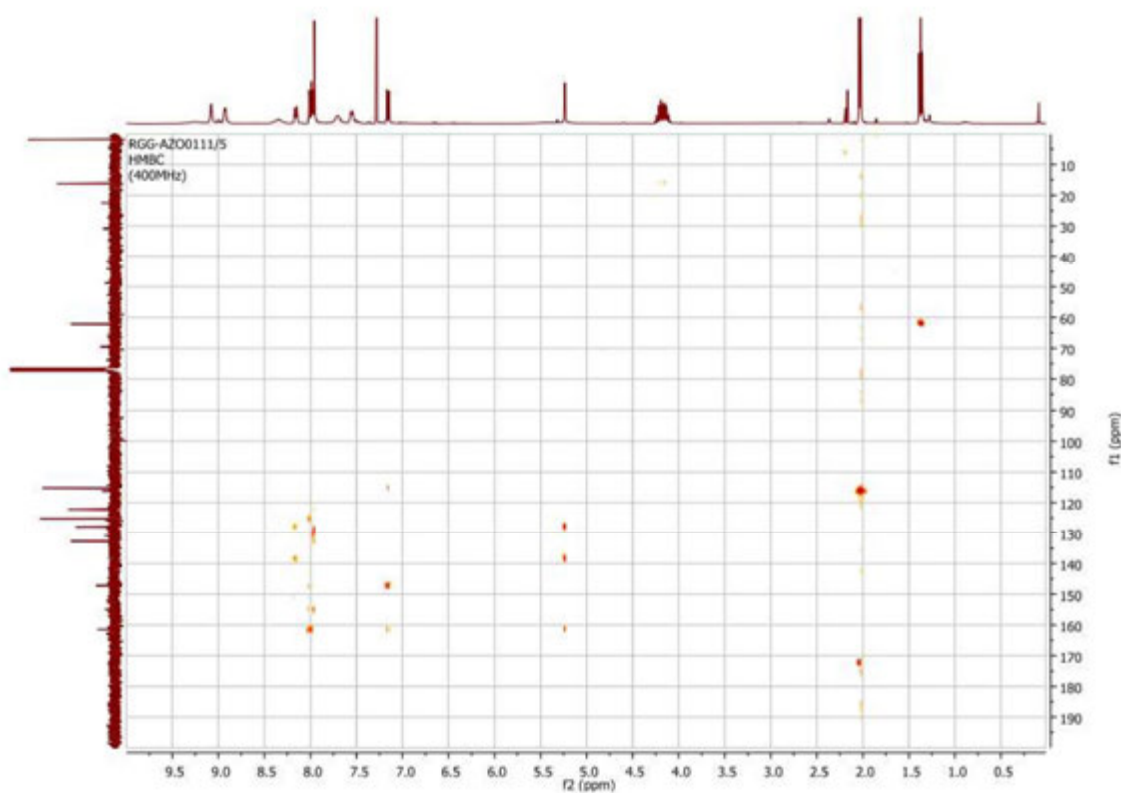


Figura S XVIII: Espectro 2D  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMBC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

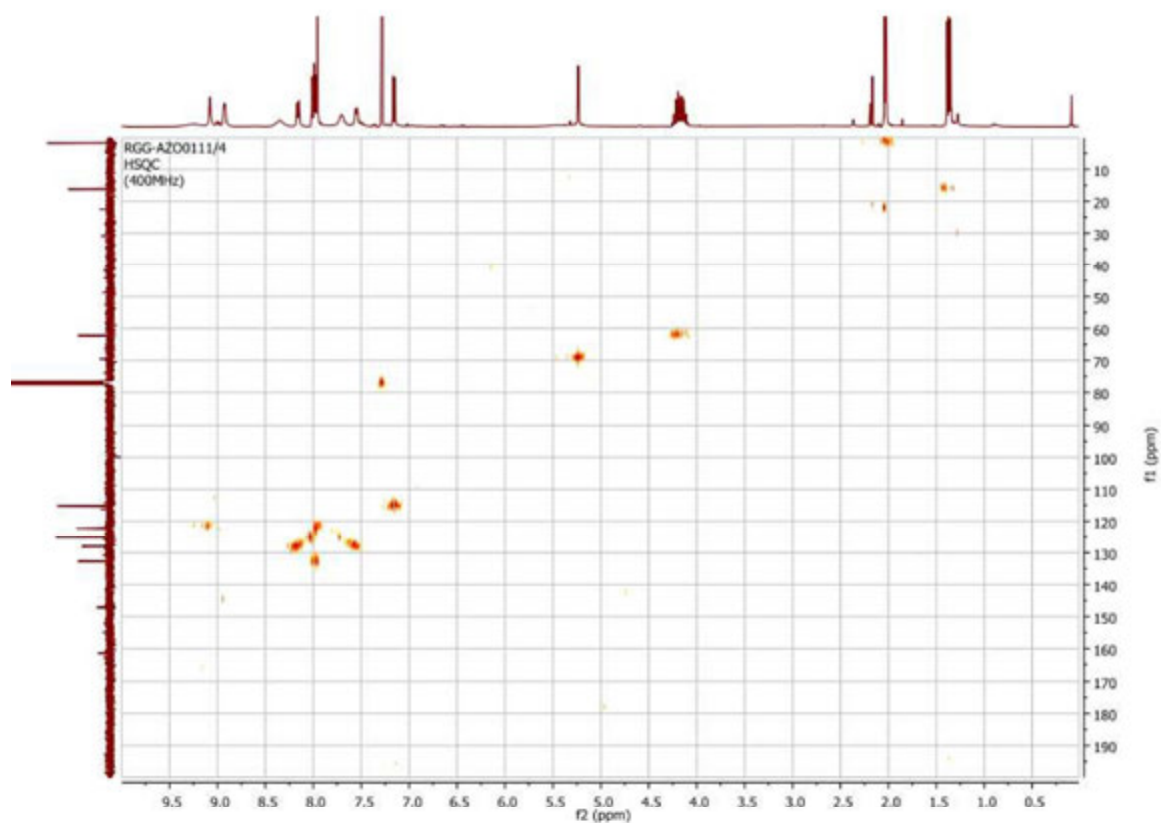


Figura S XXIX: Espectro 2D  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HSQC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

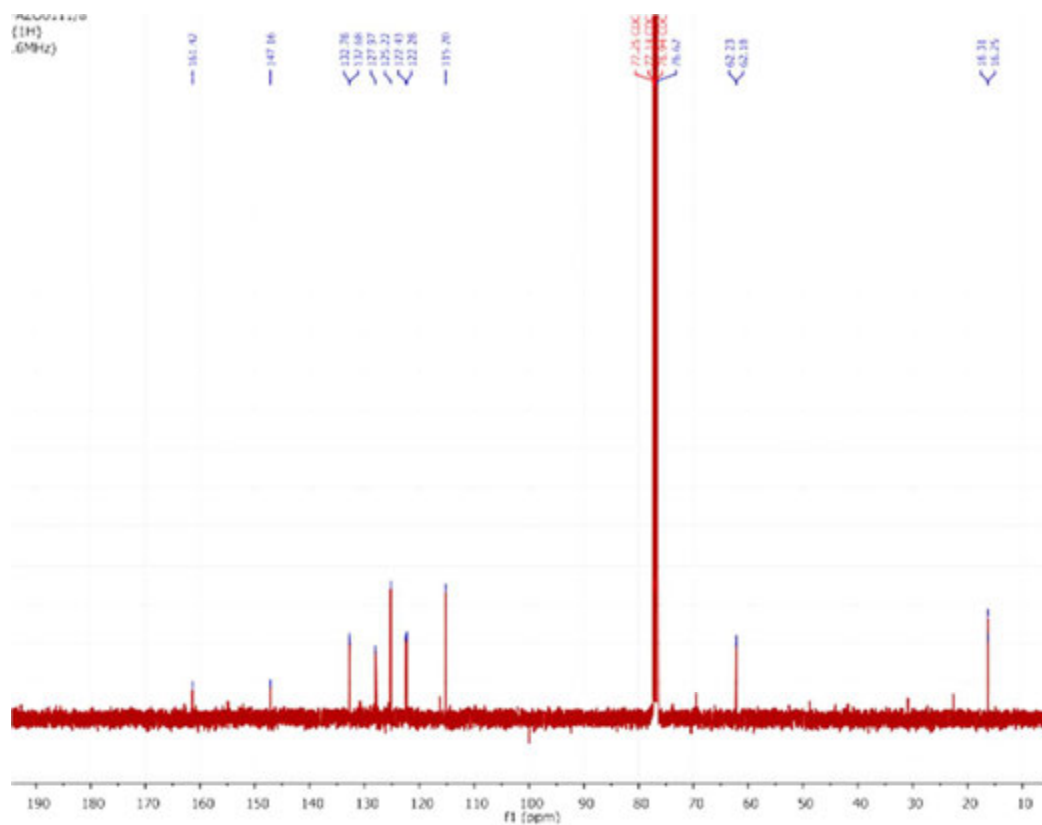


Figura S XXX: Espectro de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

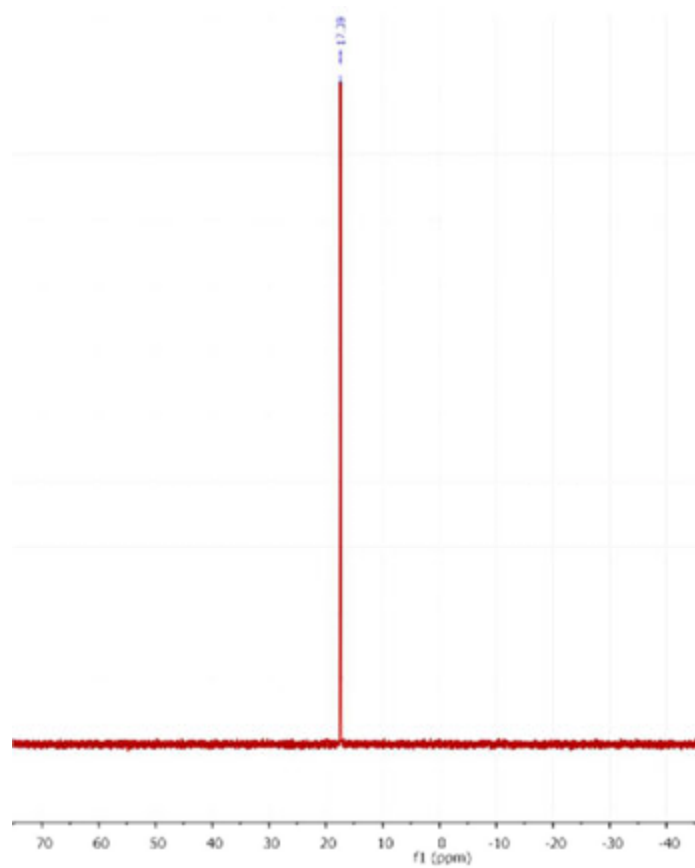


Figura S XVIII: Espectro de  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

$^{31}\text{P}$ -HMBC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

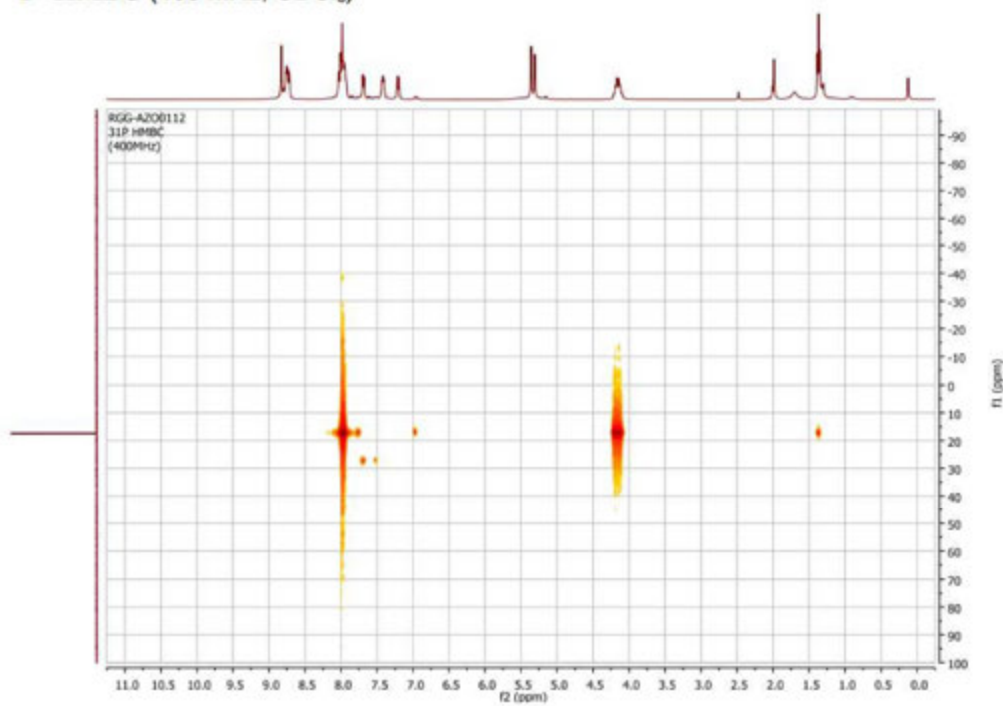


Figura S XVIII: Espectro 2D de  $^{31}\text{P}$ -HMBC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L5

3.6.1.15 2-(((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil)amino)metileno)  
dietilmalonato (13)

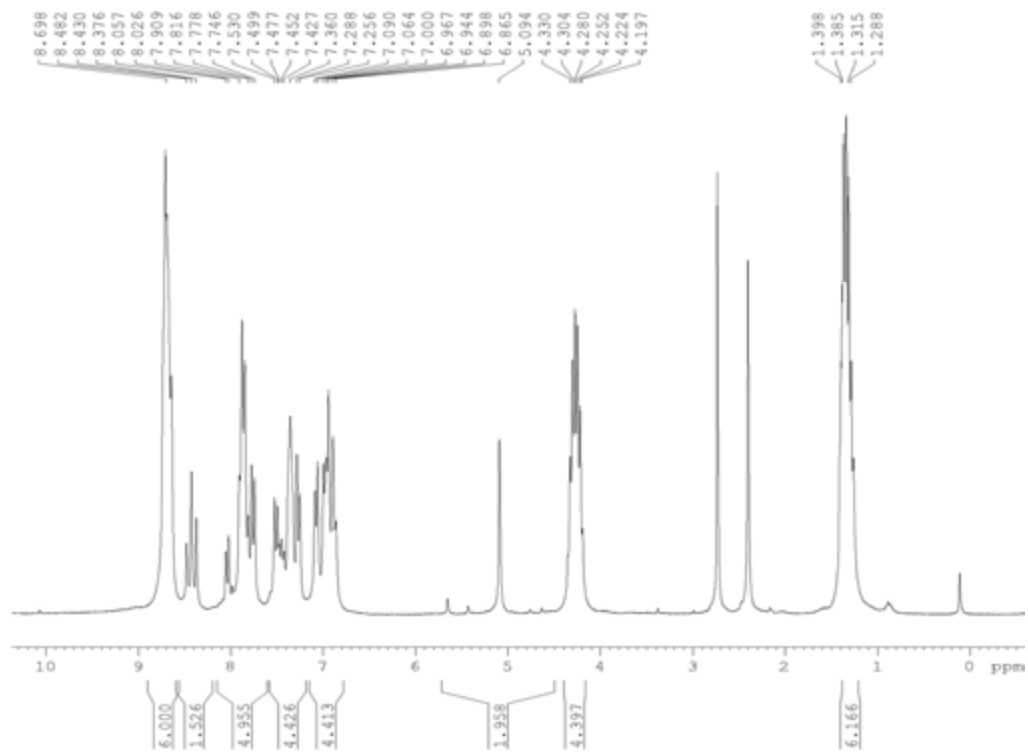


Figura S XIXIII: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>, 298K) de (13)

3.6.1.16 4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)anilina (14)

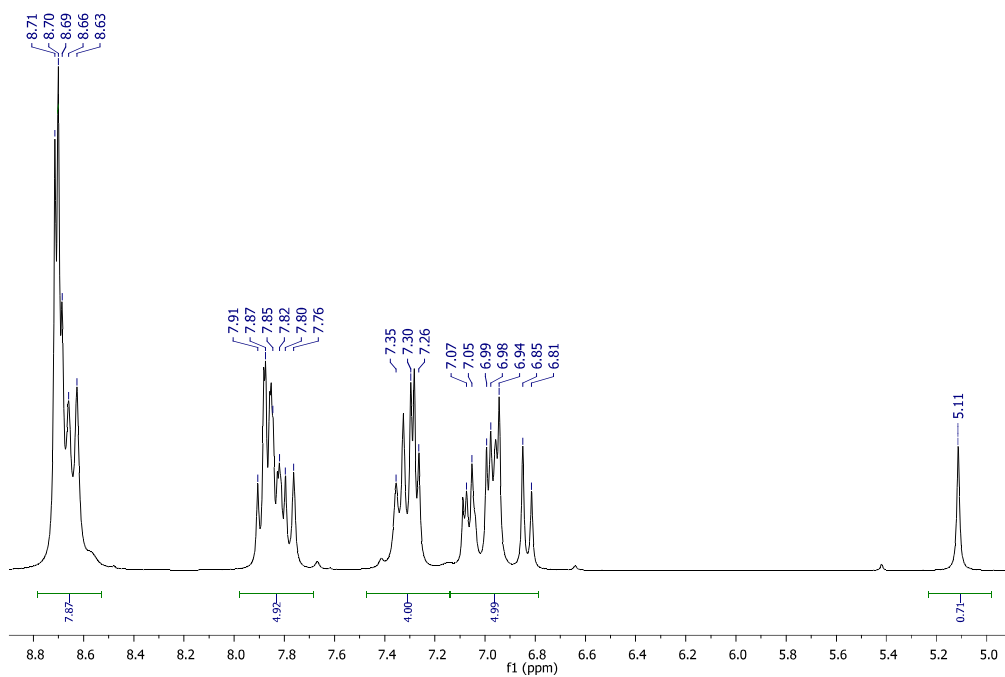


Figura S XXIV: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>, 298K) de (14)

## 3.6.2 (E)-4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzyl)oxy)phenyl)diazenyl) aniline (L6)

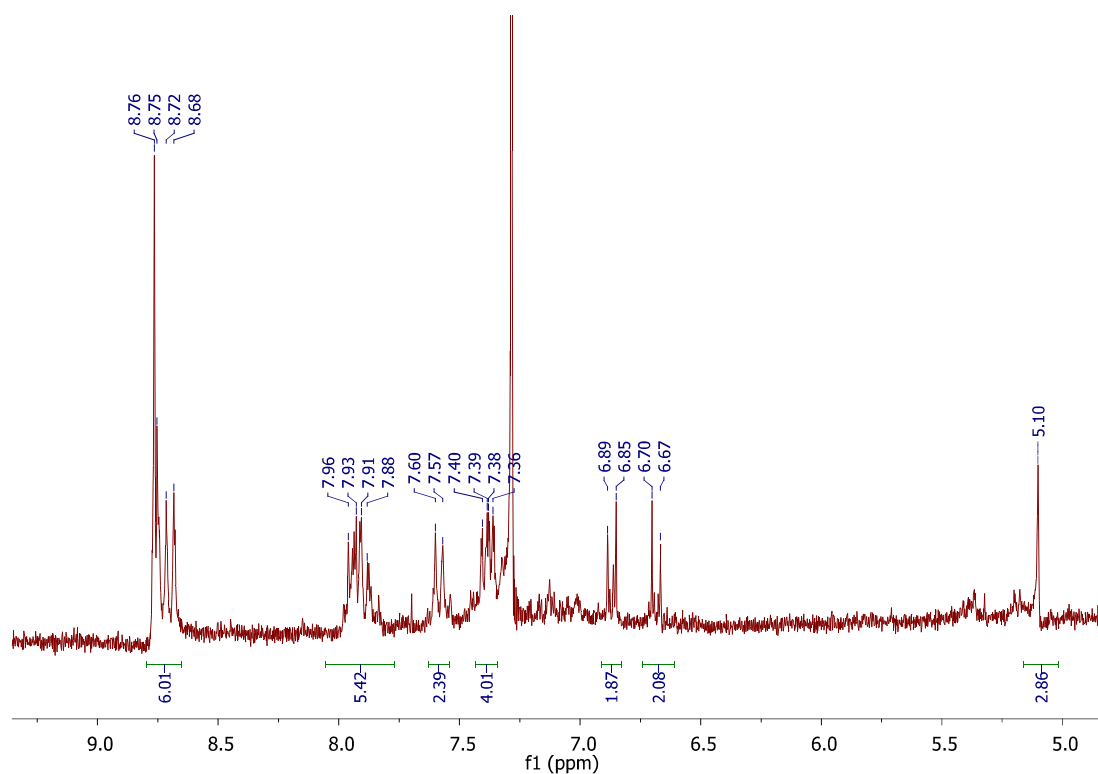


Figura S XXI: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L6

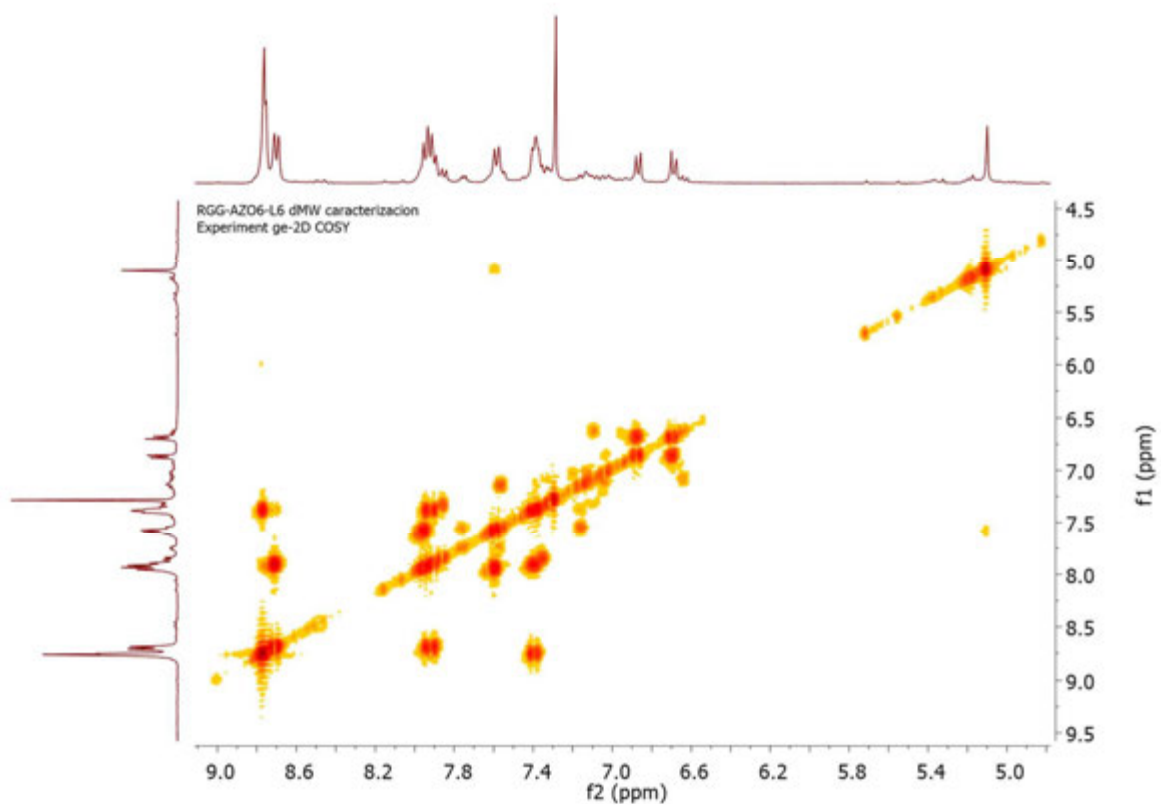


Figura S XXIII: Espectro 2D COSY (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L6



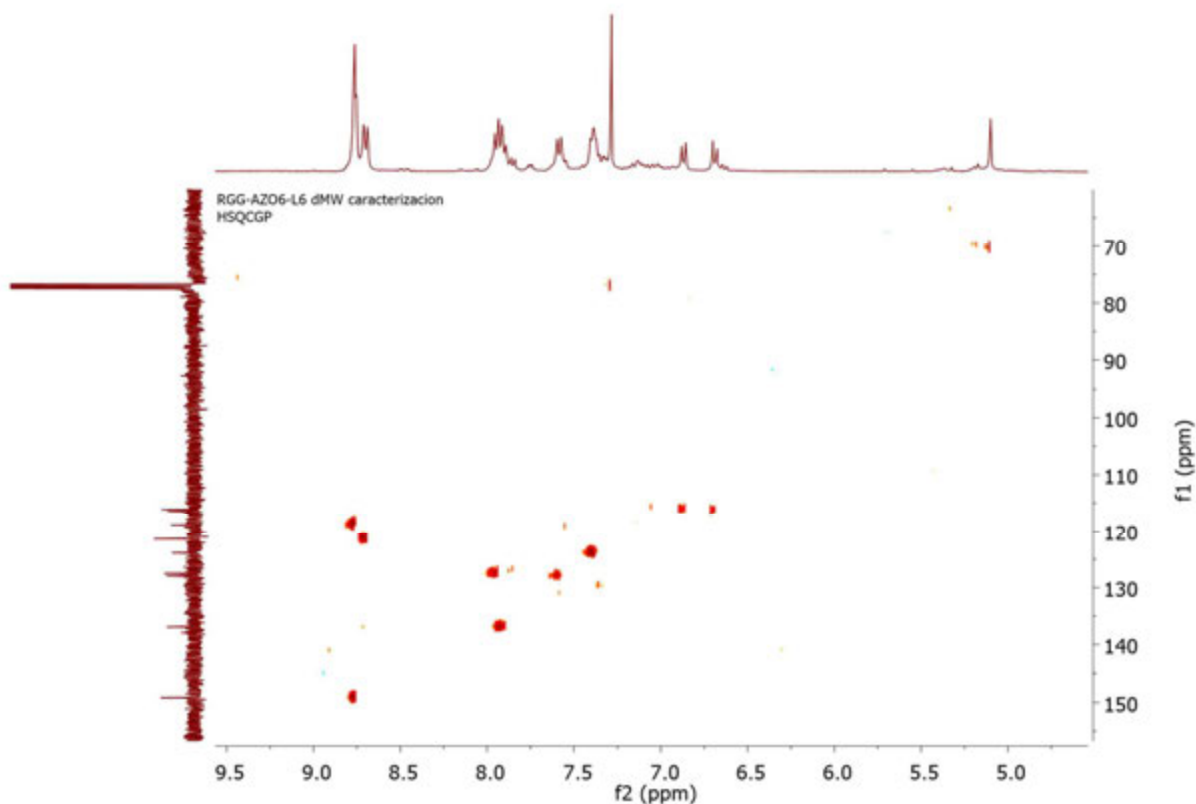


Figura S XXIII: Espectro  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HSQC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L6

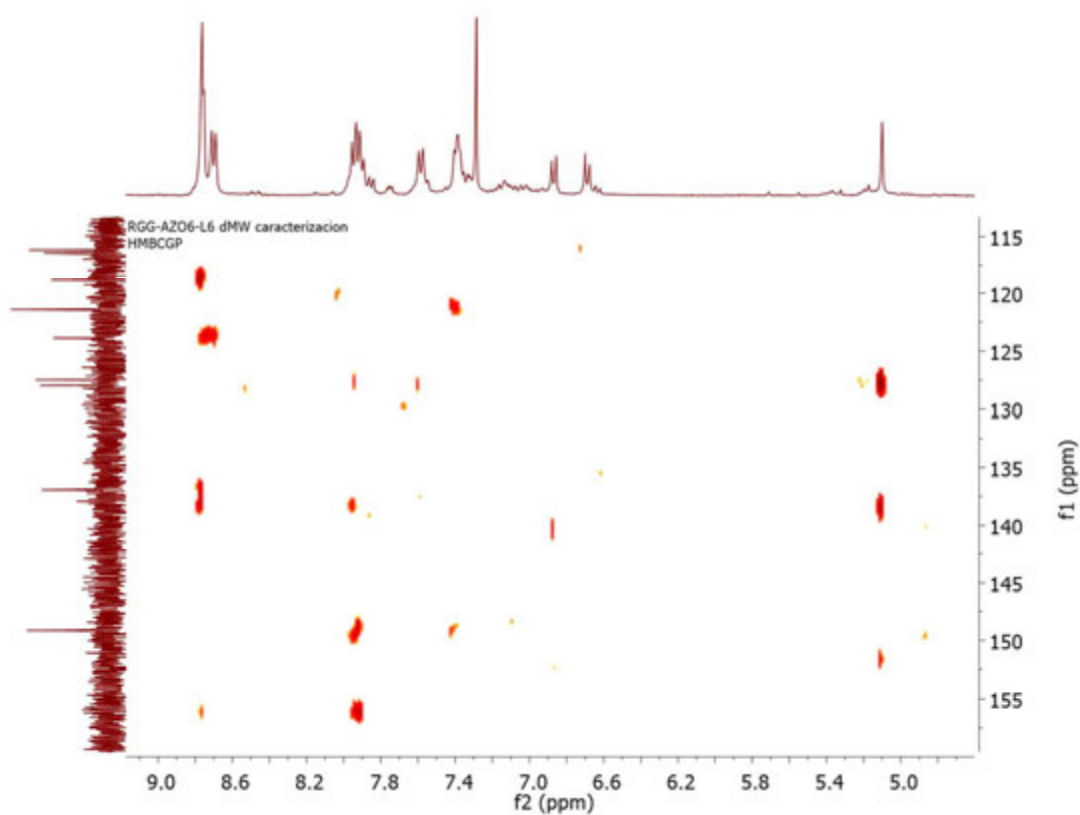


Figura S XXXVIII: Espectro 2D  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L6

RGG-AZO6-L6 dMW caracterizacion

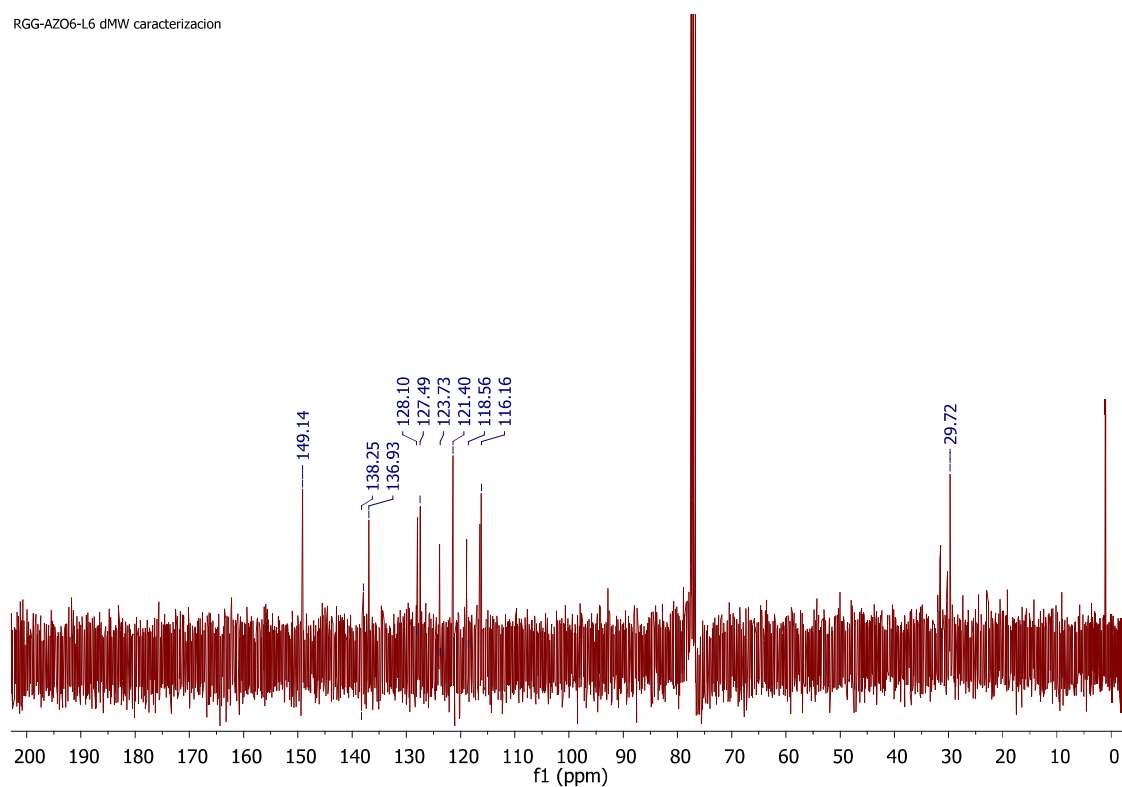
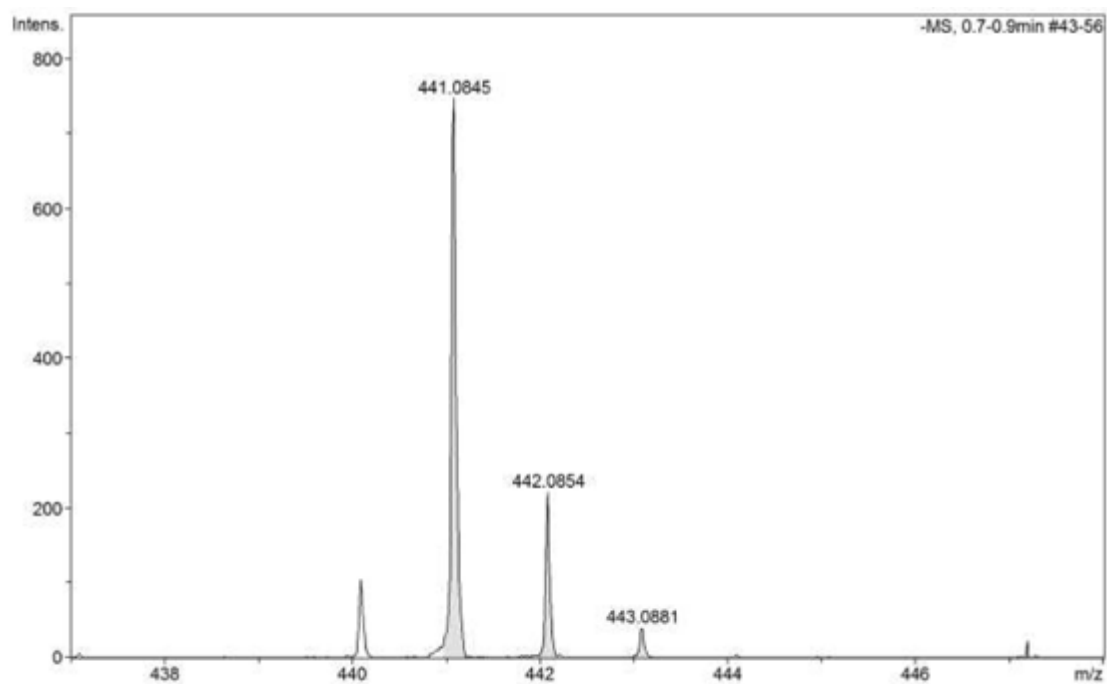


Figura S XXXIX: Espectro de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) del ligando L6

### 3.6.3 Espectroscopía de Masas ESI-MS

#### 3.6.3.1 ESI-MS de (4) (DMSO: MeOH 1:9)

##### Experimental



## Teórica

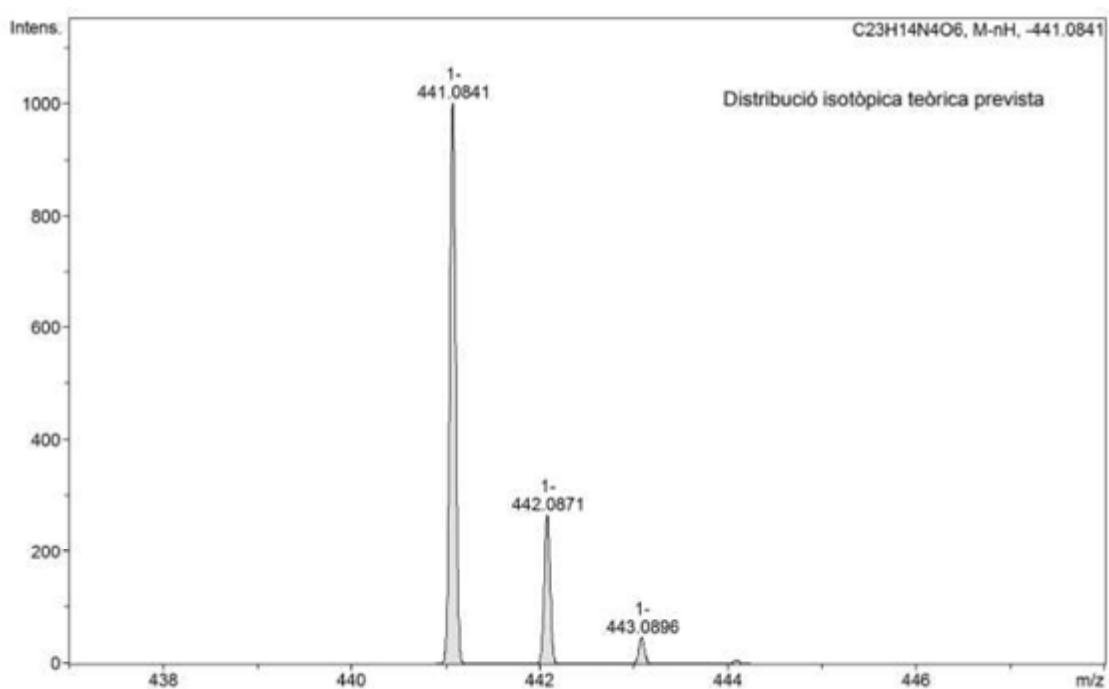
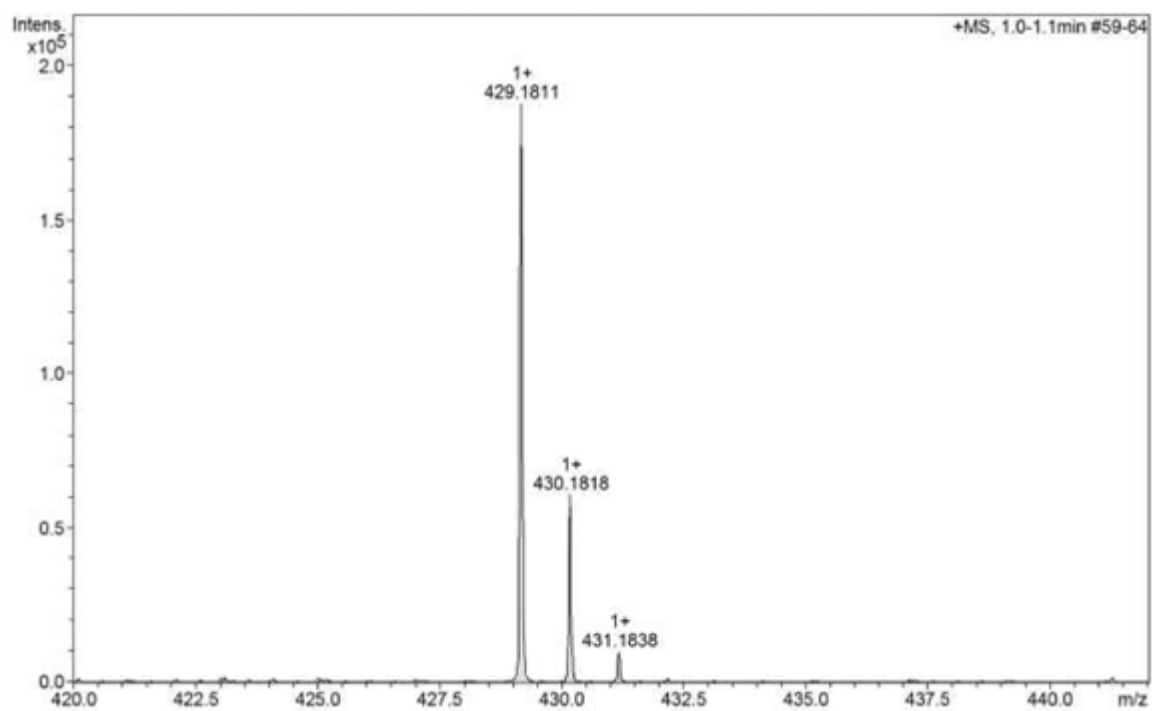


Figura S 1L: ESI-MS experimental y teórico del compuesto (4)

### 3.6.3.2 ESI-MS Ligando L3 (MeOH)

## Experimental



## Teórica

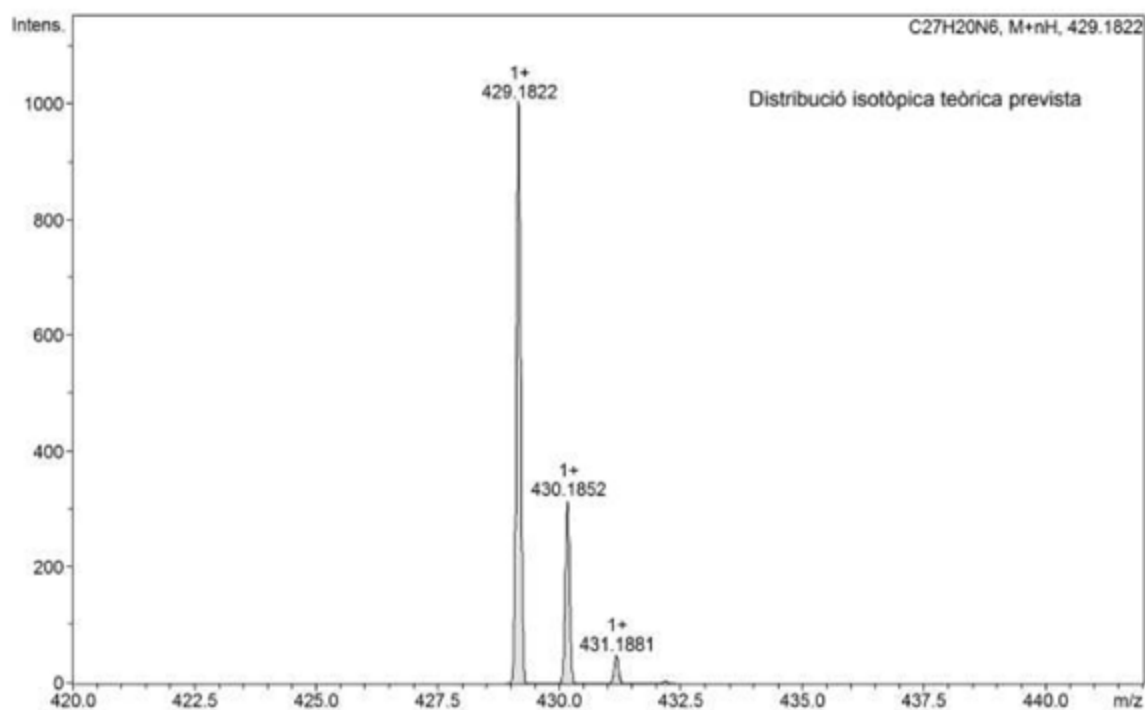
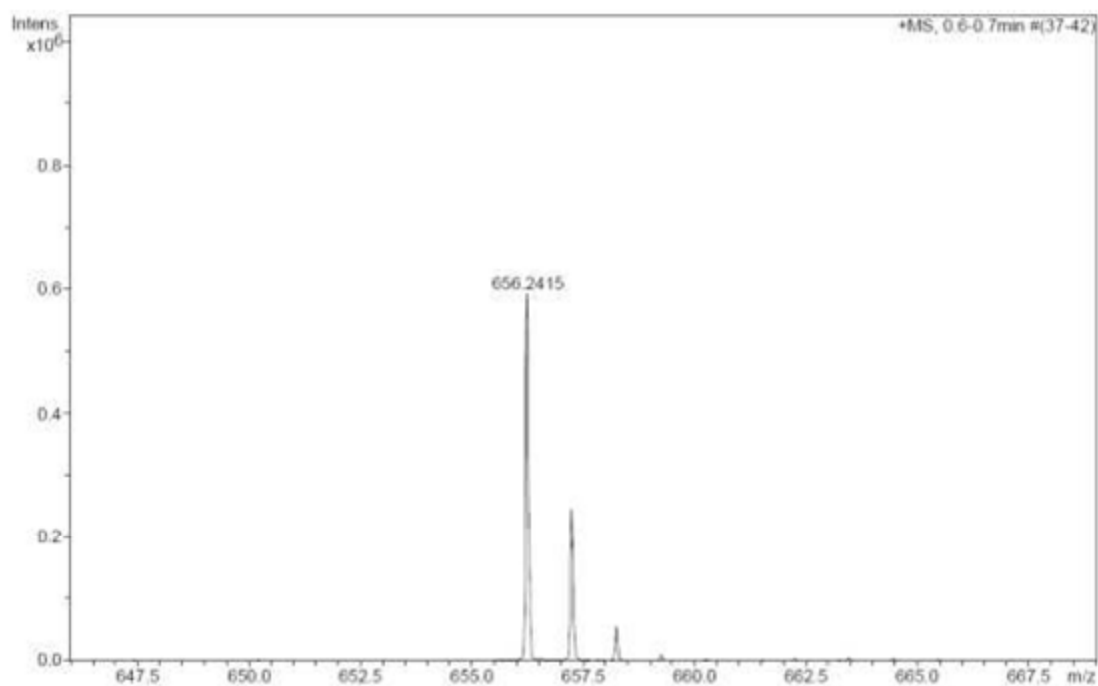


Figura S III: ESI-MS experimental y teórico del ligando L3

## 3.6.3.3 ESI-MS Ligando L5 (DCM:EtOH 1:40)

## Experimental



## Teórica

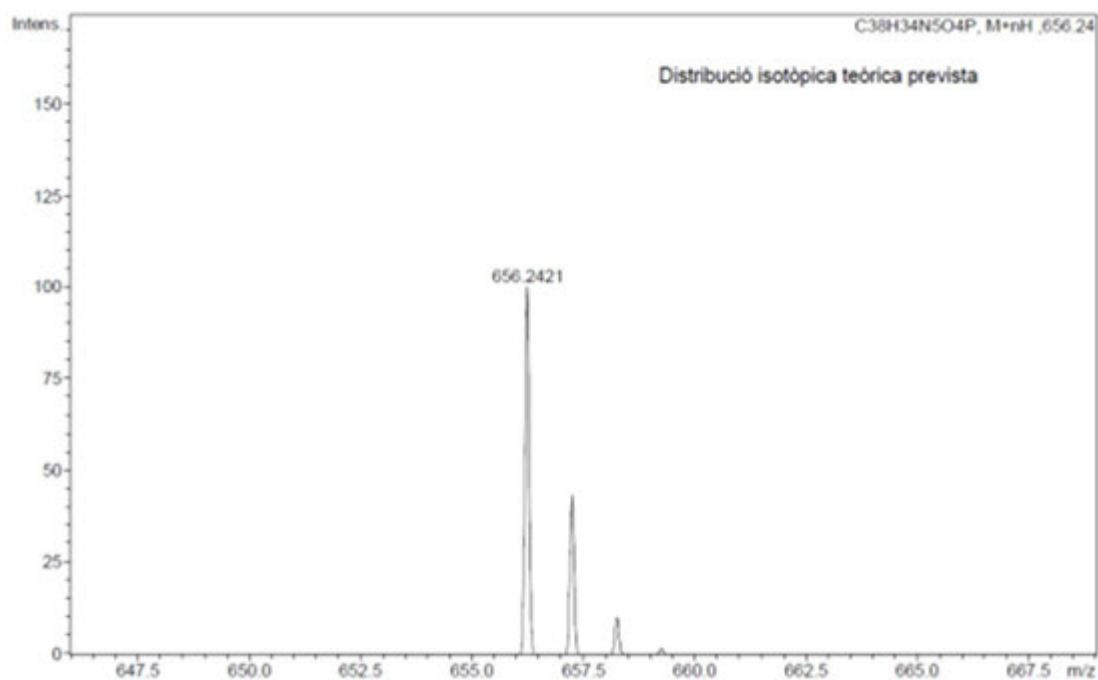


Figura S II: ESI-MS experimental y teòrico del ligando L5

### 3.6.4 Espectroscopía de Infrarojo IR (ATR)

#### 3.6.4.1 4'-aminofenil-2,2':6',2''-terpiridina (L1)

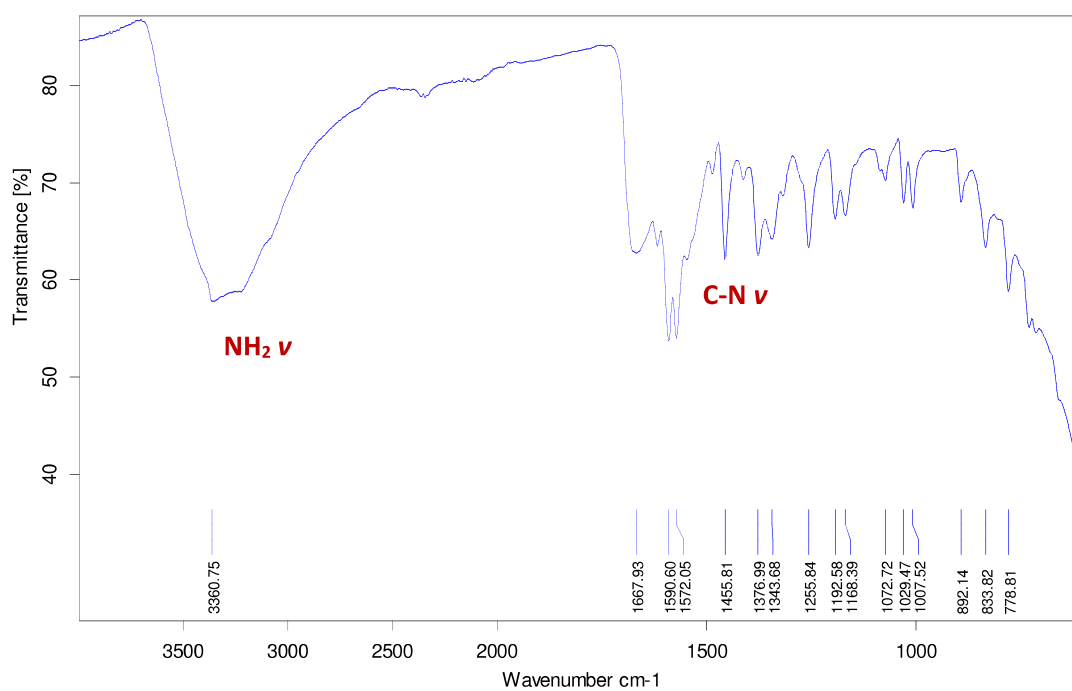


Figura S III: Espectro IR-ATR del ligando L1

## 3.6.3.2 Ácido 4'-(4-aminofenil)-[2,2':6',2''-terpiridina]-6,6''-dicarboxílico (L2)

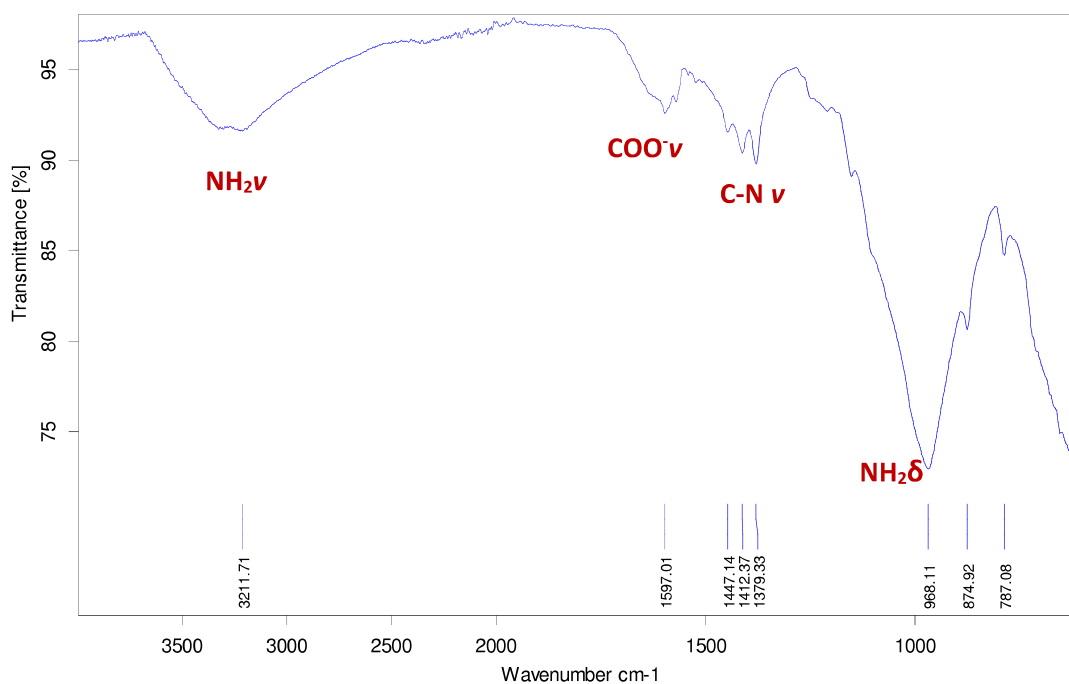


Figura S ILIV: Espectro IR-ATR del ligando L2

## 3.6.3.3 4'-((4-aminofenil)diazenil)phenil)-2,2':6',2''-terpiridina (L3)

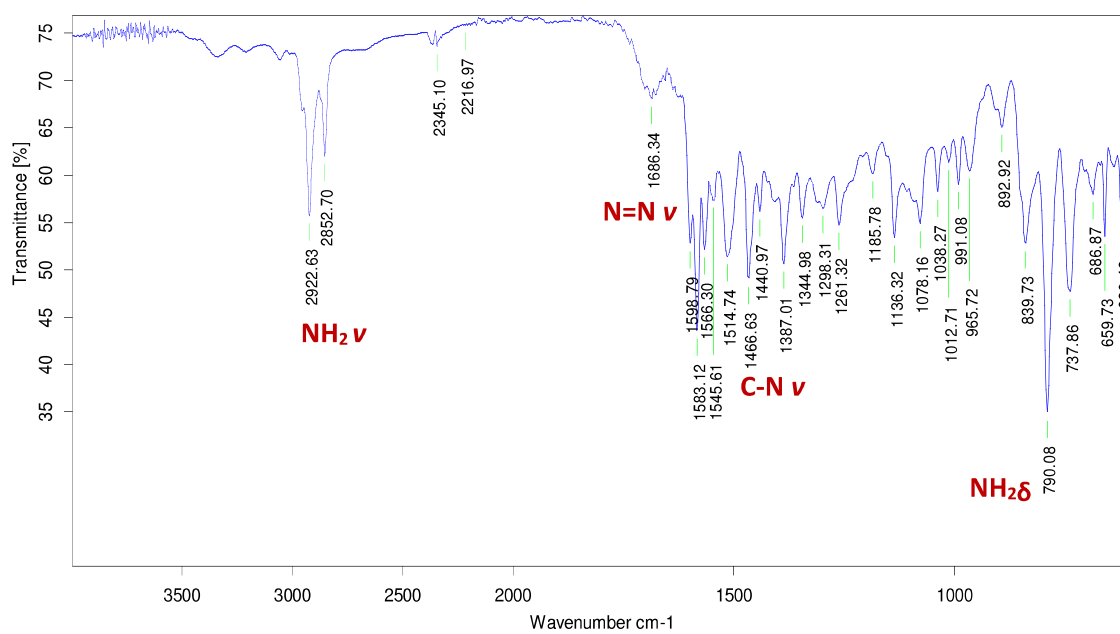


Figura S ILV: Espectro IR-ATR del ligando L3



### 3.6.3.4 4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)diazenil)fenil) dietil fosfonato (L4)

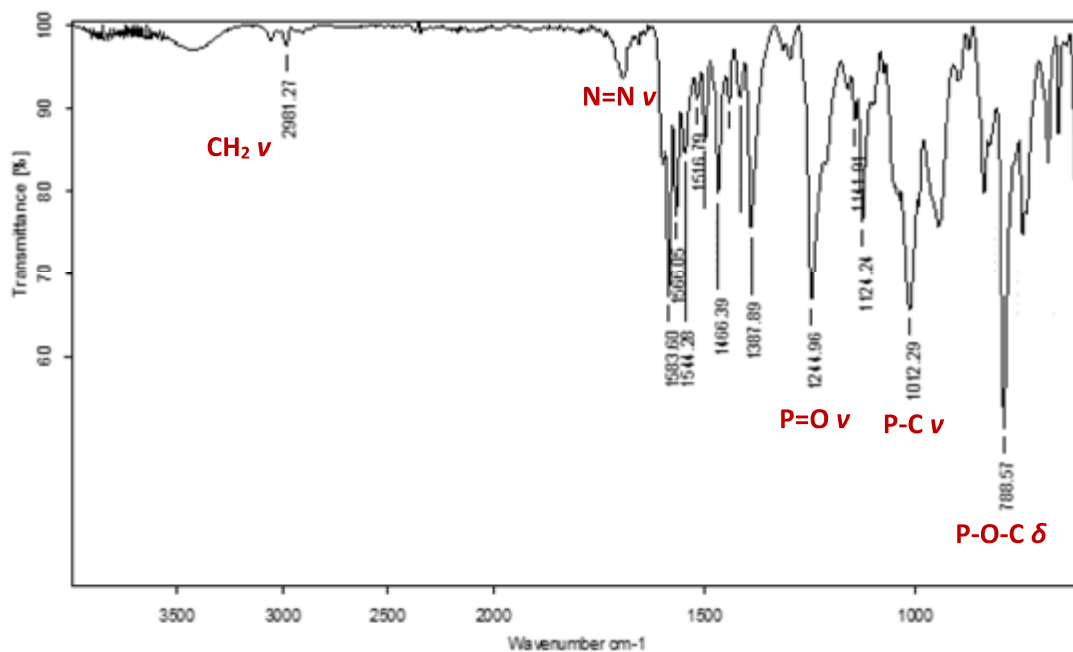


Figura S ILVI: Espectro IR-ATR del ligando L4

### 3.6.3.5 4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)benzil)oxi)fenil)diazenil)fenil) dietil fosfonato (L5)

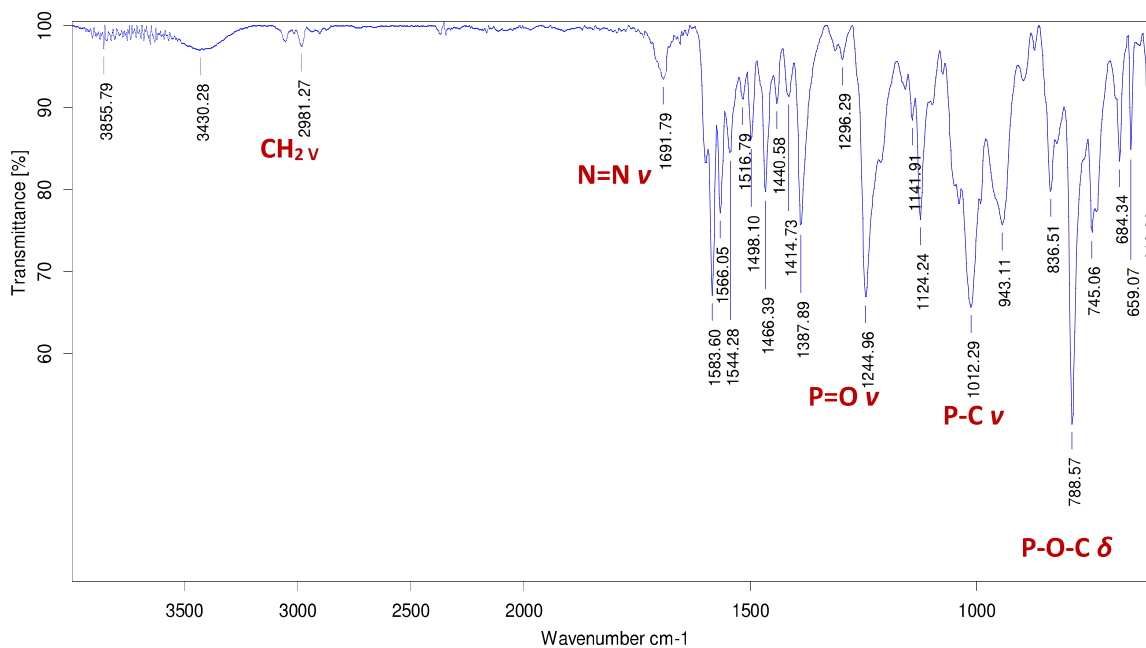


Figura S ILVII: Espectro IR-ATR del ligando L5

## 3.6.3.6 (E)-4-((4-((4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzyl)oxy)phenyl)diazenyl) aniline (L6)

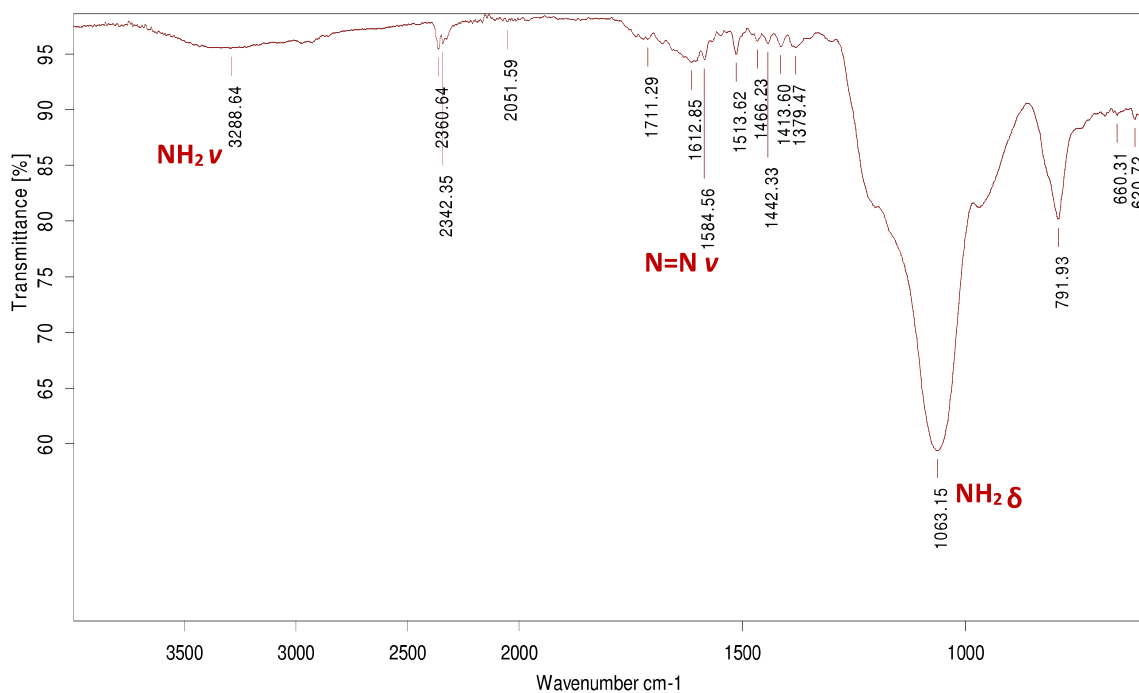
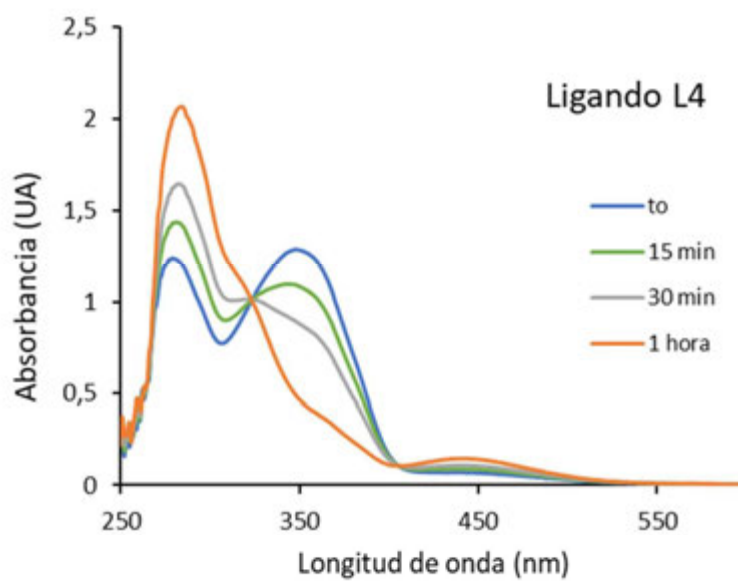


Figura S ILVIII: Espectro IR-ATR del ligando L6

3.6.5 Foto-isomerizaciones *cis* → *trans* de los ligandos L4 y L6

a)





b)

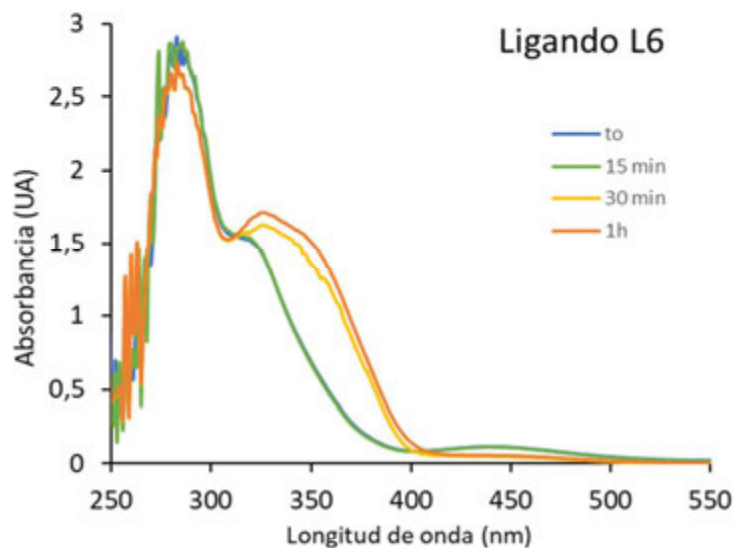
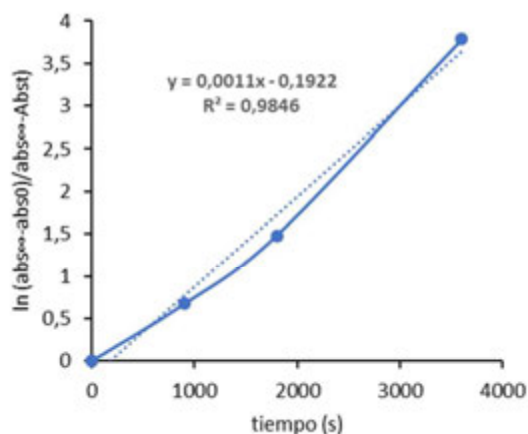


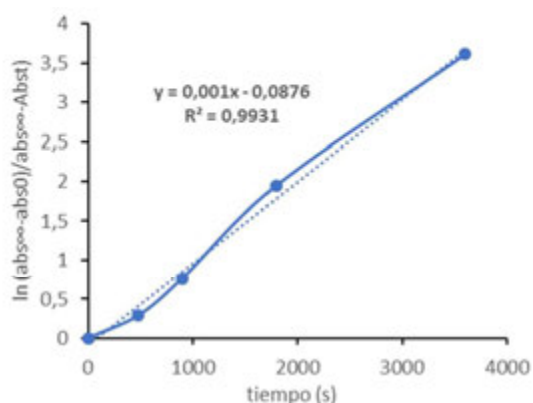
Figura S ILVIX: Evolución del espectro UV-Vis en la foto-isomerización *cis* → *trans* de los ligandos a) L4; b) L6

### 3.6.6 Estudio cinético de la foto-isomerización *cis* → *trans*

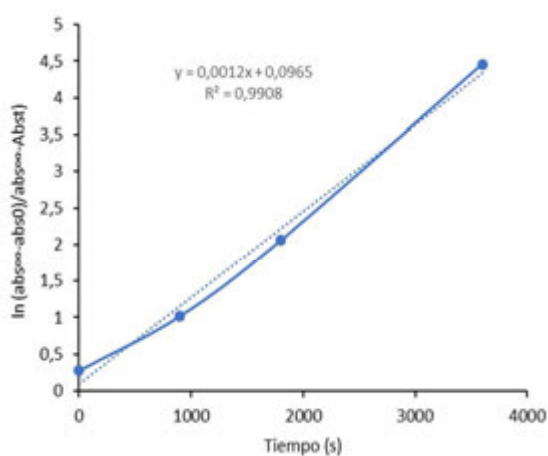
Para calcular la constante de velocidad del proceso ( $k$ ) se grafica la expresión  $\ln\left(\frac{Abs_{\infty}-Abs_0}{Abs_{\infty}-Abs_t}\right) = kt$ , donde  $Abs_{\infty}$  = Absorbancia en el infinito, es decir una vez no evoluciona más,  $Abs_0$  = Absorbancia inicial del proceso, y  $k$  es la pendiente de la recta. En la **Figura S 49** se muestran los datos y gráficas obtenidas para L4, L5 y L6.



LIGANDO 4		
Tiempo (s)	absorbancia	$\ln\left(\frac{abs_{\infty}-abs_0}{abs_{\infty}-Abs_t}\right)$
0	0,39	0
900	0,82	0,670674325
1800	1,07	1,481604541
3600	1,25	3,784189634



LIGANDO 5		
tiempo (s)	absorbancia	$\ln(\text{abs}_\infty - \text{abs}_0) / (\text{abs}_\infty - \text{Abs}_t)$
0	0,88	0
480	0,99	0,28768207
900	1,17	0,76310577
1800	1,54	1,95268984
3600	2,35	3,61091791



LIGANDO 6		
Tiempo (s)	absorbancia	$\ln(\text{abs}_\infty - \text{abs}_0) / (\text{abs}_\infty - \text{Abs}_t)$
0	0,62	0,279960026
900	0,96	1,020360092
1800	1,16	2,056452023
3600	1,47	4,454347296

Figura S ILIVIX: Gráficas obtenidas de primer orden y sus datos, del proceso de fotoisomerización *cis* → *trans* seguida por UV-Vis y evaluadas a  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .

Para la obtención de los datos de vida media del isómero *cis* en los ligandos L4-L6, al ser una cinética de primer orden se ha aplicado la siguiente expresión:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \ln 2; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Ligando	$t_{1/2}$
L4	630
L5	693
L6	577,5



