



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Síntesis de fenantrolinas funcionalizadas y complejos de cobre(I)

Autor: Martin Ivanov Efremov

Tutor: Juan A. Casares González

Contenido

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 4 |
| ABSTRACT | 5 |
| INTRODUCCIÓN | 6 |
| FENANTROLINA | 6 |
| POSICIONES DE LA FENANTROLINA | 7 |
| SÍNTESIS DE FENANTROLINAS | 8 |
| A PARTIR DE FENANTROLINAS HALOGENADAS | 8 |
| A PARTIR DE FENANTROLINAS OXIDADAS | 9 |
| ALQUILACIÓN DE FENANTROLINAS..... | 10 |
| COBRE EN FOTOCATÁLISIS | 10 |
| JUSTIFICACIÓN..... | 12 |
| OBJETIVOS | 13 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 14 |
| FUNCIONALIZACIÓN DE FENANTROLINAS | 14 |
| SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I) | 21 |
| CONCLUSIONES | 25 |
| MATERIALES Y MÉTODOS..... | 26 |
| INSTRUMENTACIÓN | 26 |
| MÉTODOS DE TRABAJO | 26 |
| REACTIVOS EMPLEADOS | 27 |
| SÍNTESIS DE LIGANDOS..... | 28 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-1..... | 28 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-2..... | 28 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-3..... | 29 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-4..... | 30 |

| | |
|--|----|
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-5..... | 31 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-6..... | 31 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-7..... | 32 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-8..... | 33 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-9..... | 33 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-10..... | 34 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-11..... | 34 |
| SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-12..... | 35 |
| SÍNTESIS DEL LIGANDO MI-13 | 35 |
| SÍNTESIS DEL LIGANDO MI-14 | 36 |
| SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I) | 37 |
| SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-15..... | 37 |
| SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-16..... | 37 |
| SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-17..... | 38 |
| BIBLIOGRAFÍA | 40 |
| ANEXO I | 43 |

RESUMEN

En este trabajo de fin de grado se exploran rutas de síntesis de ligandos fenantrolina con sustituyentes en diferentes posiciones y se sintetizan complejos de cobre con estos ligandos, con ello se busca activar las posiciones 2,9 y 4,7 del ligando bidentado fenantrolina, partiendo de la fenantrolina o de otros sustratos que nos lleven a ella.

ABSTRACT

In this final degree project, are explored synthesis routes of phenanthroline ligands with substituents at different positions and copper complexes are synthesized with these ligands, thereby seeking to activate positions 2.9 and 4.7 of the bidentate ligand phenanthroline, starting from phenanthroline or other substrate.

INTRODUCCIÓN

FENANTROLINA

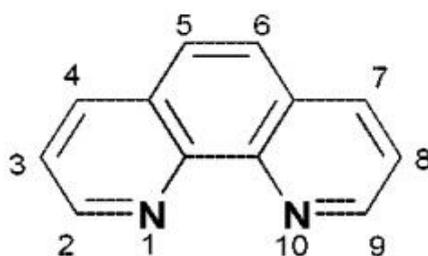


Figura 1. Ligando 1,10-fenantrolina.

La fenantrolina (Phen), es un ligando quelante bidentado clásico para metales de transición. Tanto la fenantrolina como sus derivados tienen un papel importante en la química de coordinación, siendo de considerable interés como material de partida versátil para la química orgánica, inorgánica y supramolecular.¹

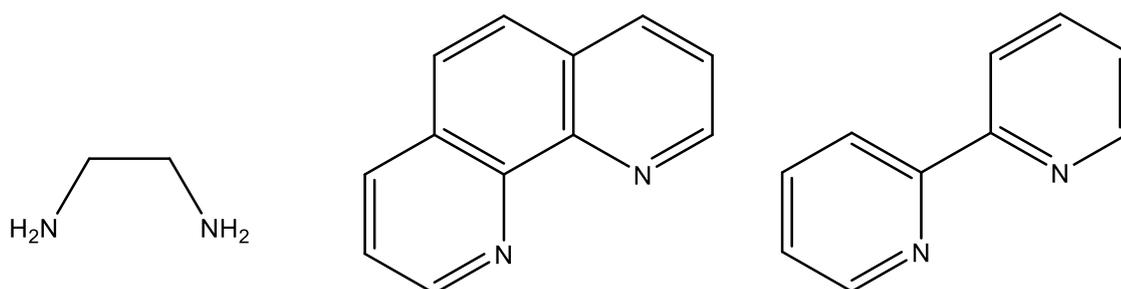


Figura 2. Ligandos etilendiamina (en), 1,10-fenantrolina (phen) y bipyridina (bpy).

Para apreciar la importancia de la fenantrolina como ligando bidentado N-N, se ha comparado experimentalmente la fenantrolina con otros de este tipo, como son la etilendiamina (en) y bipyridina (bpy), los cuales podemos observar en la Figura 2.¹

La comparación de los datos de la constante de estabilidad para complejos de Fe(II) con estos tres ligandos sigue el orden $phen > bpy > en$. Sin embargo, sobre la base de las energías calculadas HOMO, encontramos que el orden de la capacidad donante σ es opuesto a lo esperado de los datos de constantes de estabilidad ($en < bpy < phen$). Esta observación sugiere que para estos ligandos la afinidad de unión a iones metálicos se debe explicar sobre la base de interacciones adicionales como:¹

- La estabilización del quelato: las características estructurales de las geometrías optimizadas revelan que la restricción estérica sobre la rotación sobre el enlace NC-CN en *phen* ($\Delta(NCCN) = 0$) da como resultado una unión de quelato de *phen* entrópicamente favorecida en comparación con *en* y *bpy*.¹
- La retrodonación π : la presencia de orbitales LUMO bajos y la alta afinidad permite que la fenantrolina muestre mejor retrodonación π en comparación con los otros dos ligandos. El efecto de quelato favorable y su mejor retrodonación π compensan su mala σ donación.¹

En resumen, la fenantrolina es uno de los ligandos bidentados N-N más estables, (a pesar de ser de los menos σ dadores), debido a la mayor estabilización del quelato y a la mayor retrodonación π .¹

Ventajas de la fenantrolina como ligando

- Es un ligando bidentado, por lo que la afinidad de ligandos es mejor que para los no quelantes (monodentados).
- Tiene una mayor estabilidad que otros ligandos bidentados N-N.
- No es un ligando excesivamente caro.
- No es tóxico
- Se puede almacenar fácilmente.

POSICIONES DE LA FENANTROLINA

Para sintetizar complejos de Cu(I) con fenantrolinas, además de la fenantrolina normal se han activado diferentes posiciones de esta para suprimir la distorsión de aplanamiento que sufre el Cu.²

Al activar las posiciones los efectos estéricos tienen un impacto más fuerte, pues los sustituyentes voluminosos próximos al centro metálico aumentan la congestión estérica de la esfera de coordinación alrededor del cobre.³

En cuanto a las posiciones en las que colocar sustituyentes son de especial interés para este trabajo:⁴

- Las posiciones 2,9 puesto que tienen un gran impacto en las tasas y la longevidad del catalizador. Por ejemplo, el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia y la vida útil de la

luminiscencia de complejos como $[Cu(phen)_2]^+$ se elevan con el aumento del volumen de los sustituyentes 2,9 en diclorometano. Al ser las posiciones más cercanas al Cu los efectos estéricos que provocan influyen mucho.⁴

- Las posiciones 4,7. En particular se observó que los anillos de fenilo en las posiciones 4,7 de la fenantrolina dan lugar a una disminución de los niveles de energía LUMO, lo cual podría ser de interés.⁵

SÍNTESIS DE FENANTROLINAS

Funcionalizar las diferentes posiciones de la fenantrolina es de gran interés. Si bien muchas fenantrolinas están disponibles en proveedores comerciales, la síntesis de este ligando y de sus diversos precursores a menudo es necesario en la preparación de estructuras más elaboradas. La síntesis de fenantrolinas puede separarse en tres grandes grupos.⁴

A PARTIR DE FENANTROLINAS HALOGENADAS

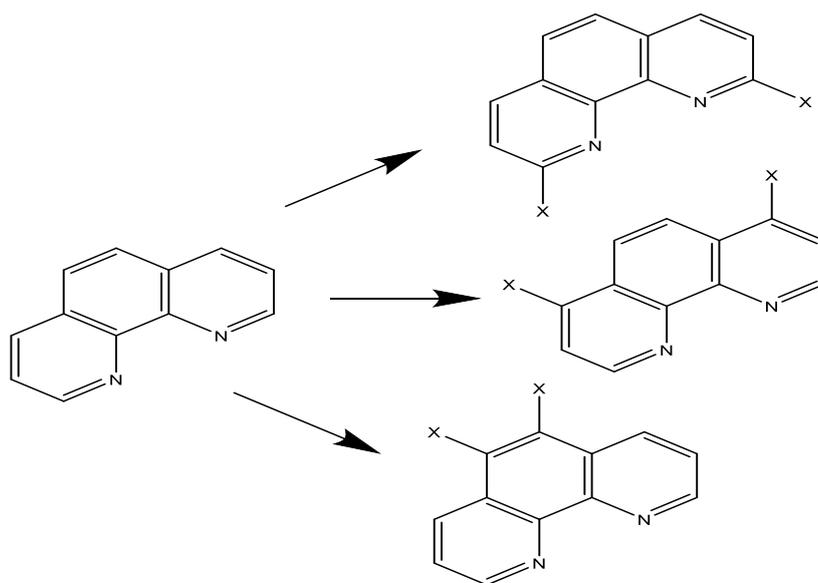


Figura 3. Halogenación de fenantrolinas.

Los derivados halogenados de la 1,10-fenantrolina son los reactivos de partida más comunes para la síntesis de más estructuras elaboradas. Las fenantrolinas bromadas son ligandos muy buenos para reacciones de acoplamiento de alquilos y arilos. En disoluciones de bromobenceno⁶ o nitrobenceno⁷, el bromo se incorpora a 1,10-fenantrolina en las posiciones 3 y 8 con un rendimiento del 25% tanto para el mono como para el producto dibromado. El tratamiento de 4,7-diona-1,10-fenantrolina con $POBr_3$ da 4,7-dibromo-1,10-fenantrolina.⁸ La bromación da

rendimientos muy altos a temperaturas elevadas. La reacción de la 1,10-fenantrolina con ácido hipocloroso conduce a la cloración en las posiciones 5 y 6. La cloración con pentacloruro de fósforo da el 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina.⁹

A PARTIR DE FENANTROLINAS OXIDADAS

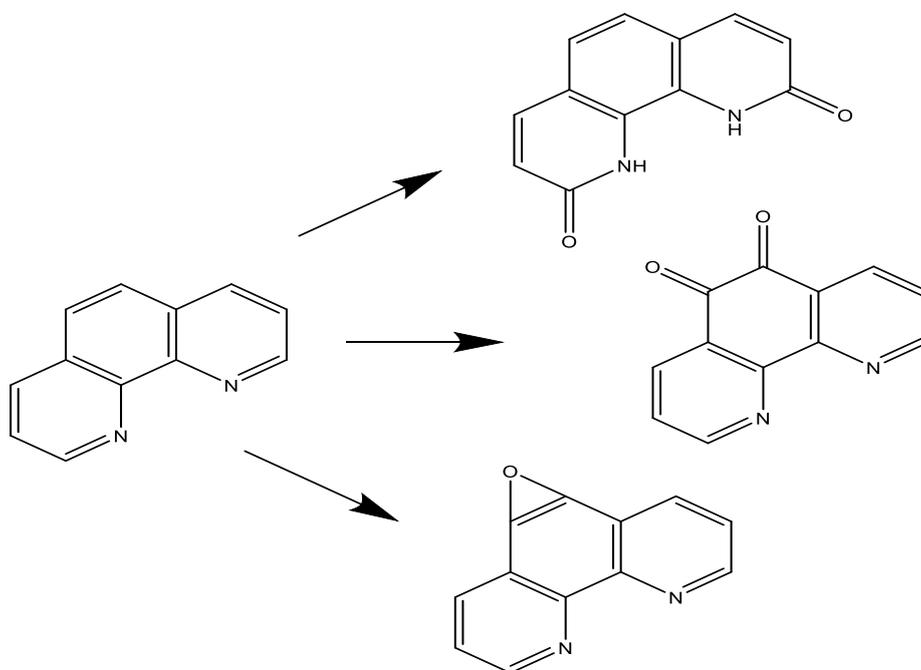


Figura 4. Oxidación de fenantrolinas.

Un precursor versátil de muchas otras fenantrolinas la 5,6-diona-1,10-fenantrolina se prepara fácilmente mediante el tratamiento de 1,10-fenantrolina con ácidos sulfúrico y nítrico en presencia de bromuro.¹⁰ La oxidación de 1,10-fenantrolina con lejía comercial (hipoclorito)¹¹ da el 5,6-epóxi-1,10-fenantrolina que es bastante versátil en la preparación de una variedad de fenantrolinas cuya posición 5 es fácilmente sustituida. También la posición 2,9 se puede pasar a 2,9-diona-1,10-fenantrolina haciendo reaccionar la fenantrolina con TBuOK, TBuOH y O_2 . Por otro lado La fenantrolina metilada se oxida comúnmente al aldehído con dióxido de selenio en dioxano, y luego al ácido carboxílico por tratamiento con ácido nítrico.¹²

ALQUILACIÓN DE FENANTROLINAS

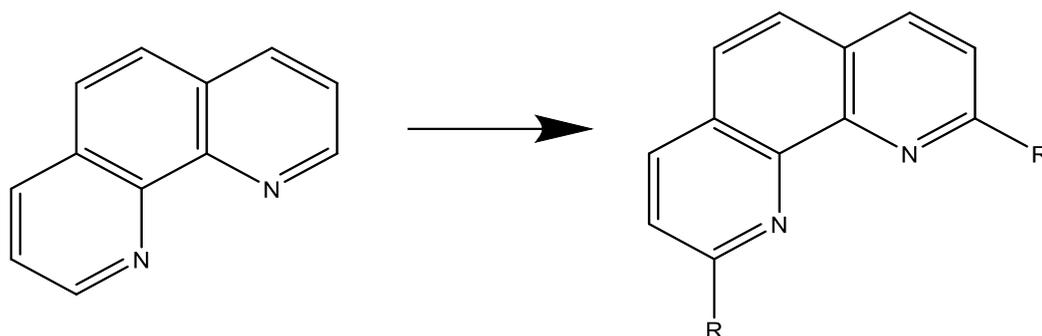


Figura 5. Alquilación de fenantrolinas.

La adición de grupos alquilo¹³ y arilo¹⁴ a las posiciones 2 y 9 de la 1,10-fenantrolina se hace comúnmente mediante el uso de reactivos de organolitio. También se logra la extensión de alquilo por litiación.¹⁵ Esto hace que estas reacciones sean de gran interés para crear ligandos voluminosos.

COBRE EN FOTOCATÁLISIS

Los complejos de Cu han atraído gran atención porque sus propiedades resultan similares o incluso rivales a las de los complejos Ru(II) e Ir(III): fuerte absorción en luz visible, estados excitados MLCT (transferencia de carga de metal a ligando) de larga duración, propiedades redox ajustables y alta luminiscencia con rendimientos cuánticos elevados. En particular, Cu(I) representa una opción prometedora debido a su configuración electrónica d^{10} de capa cerrada con una geometría D_{2d} pseudo-tetraédrica preferida. La capa electrónica externa completamente llena implica la ausencia de estados centrados en metal (MC).² No obstante, el desafío aquí se basa en los drásticos cambios geométricos que tienen lugar tras la fotoexcitación, se puede dar la pseudo-Jahn-Teller (el efecto Jahn-Teller se produce porque la ocupación desigual de orbitales con energías idénticas es desfavorable. Para evitar estas configuraciones electrónicas desfavorables, las moléculas se distorsionan, disminuyen su simetría, para hacer que estos orbitales ya no estén energéticamente degenerados) a una estructura más plana en el ión Cu(II) (aplanamiento geométrico). Estos cambios geométricos tienen efectos sustanciales sobre la estabilidad del estado excitado y pueden reducir considerablemente la energía almacenada en este estado excitado de larga duración.¹⁶

Para suprimir la distorsión de aplanamiento, una serie de complejos de cobre se han investigado con el objetivo de ajustar las propiedades del estado excitado mediante las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos coordinados, entre ellos el ligando fenantrolina.¹⁶

JUSTIFICACIÓN

Este trabajo de fin de grado aborda la síntesis de fenantrolinas activadas, como hemos visto tienen gran importancia para formar complejos de cobre con estos ligandos si las diseñamos de manera adecuada con diferentes sustituyentes en las posiciones 2,9 y 4,7. Sintetizar complejos de Cu(I) que puedan suprimir la distorsión de aplanamiento hace que estos complejos tengan utilidad en fotocatalisis.

OBJETIVOS

- Sintetizar fenantrolinas con sustituyentes en las posiciones 2,9 y/o 4,7 que sean de interés para formar complejos de Cu(I)
- Sintetizar complejos de Cu(I) con los ligandos de fenantrolina que tengan interés fotocatalítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado previamente el trabajo consiste en dos partes, la primera activar las posiciones de interés de la fenantrolina y la segunda sintetizar complejos de Cu(I).

FUNCIONALIZACIÓN DE FENANTROLINAS

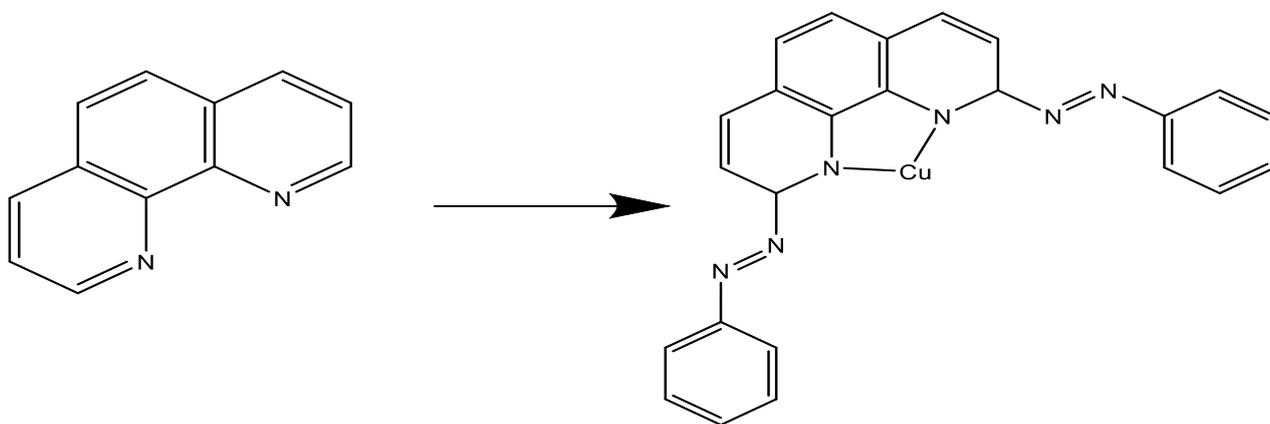


Figura 6. Idea principal de activación de la 1,10 fenantrolina en las posiciones 2,9.

La intención inicial es crear ligandos muy voluminosos en las posiciones 2,9 de la fenantrolina, como vimos antes este tipo de fenantrolinas son muy interesantes para utilizarlas como ligandos en complejos de cobre. Un azo derivado con sustituyentes R muy grandes, como puede ser un fenilo con algún sustituyente de tipo metilo sería ideal, como podría ser 2-arylazo-1,10-fenantrolina.¹⁷

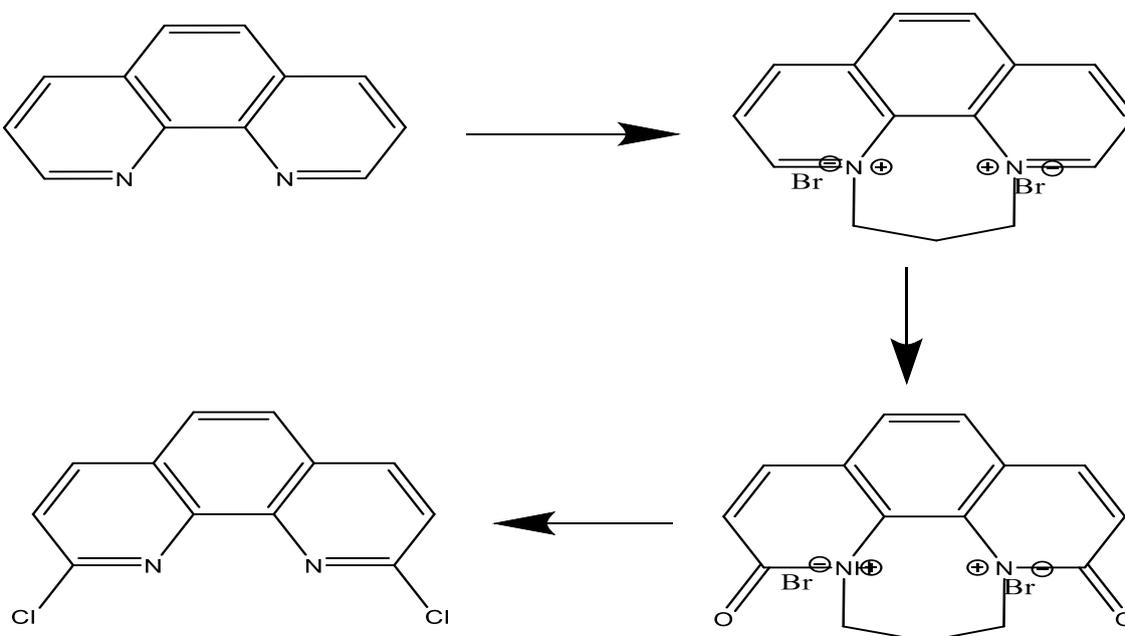


Figura 7. Ruta de síntesis para la cloración de las posiciones 2,9 de la fenantrolina.

Partiendo desde la fenantrolina inicialmente se hace reaccionar con 1,3-dibromopropano protegiendo así los dos átomos de nitrógeno de la formación de las cetonas en 2,9, estas cetonas se sustituyen por cloros, además de quitar la protección de los nitrógenos en el siguiente paso, obteniendo así la 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina.⁹ El objetivo es formar azo derivados en las posiciones 2,9, para ello en el compuesto 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina la idea es sustituir los cloros por aminas y pasar las aminas al azo derivado de interés.

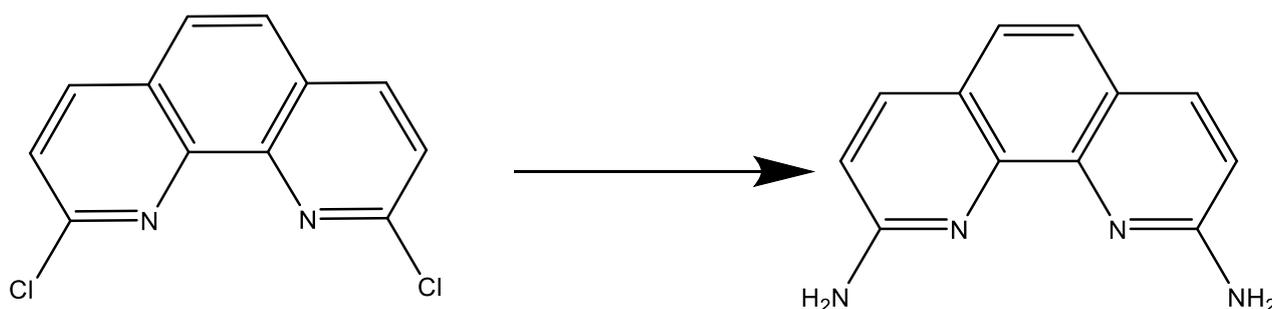


Figura 8. Ruta de síntesis del ligando 2,9-diamin-1,10-fenantrolina

La reacción de sustituir los cloros por aminas se intentó de muchas maneras y ninguna a buenos resultados, se probaron las siguientes maneras:

- 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina con K_2CO_3 y C_2H_5NO .¹⁸ Se realizó esta reacción siguiendo un artículo en el que se describe la aminación sobre la 2-cloroquinolina.¹⁸ Esta reacción no avanzó y lo único que se obtuvo fue producto de partida.
- 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina con $HCONH_2$ y NH_3 en atmósfera inerte.¹⁹ Esta reacción está descrita sobre fenilos y piridinas pero no sobre la fenantrolina, la reacción tampoco avanzó y se obtuvo producto de partida.
- 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina con NH_3 en un tubo de microondas en un microondas durante 2 horas a $120^\circ C$.²⁰ Esta reacción esta descrita para las posiciones 4,7 y no para las 2,9. Se obtuvo producto de partida (mayoritariamente) con la 2-amin-9-ol-1,10-fenantrolina y la 2,9-diamin-1,10-fenantrolina. Esta reacción se intentó varias veces, con más exceso de NH_3 y cambiando el tubo de microondas y el uso de microondas por utilizar un schlenk a vacío y calentando durante más tiempo.

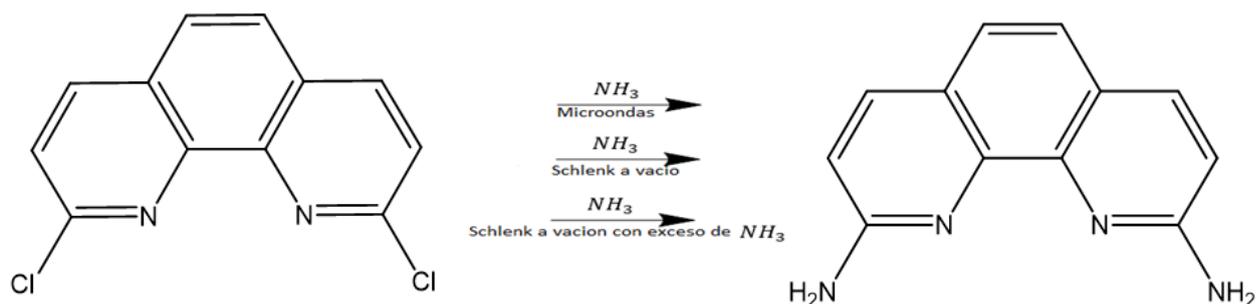


Figura 9. Rutas intentadas de síntesis del ligando 2,9-diamin-1,10-fenantrolina

Todas estas reacciones proporcionan una mezcla de compuestos del siguiente tipo.

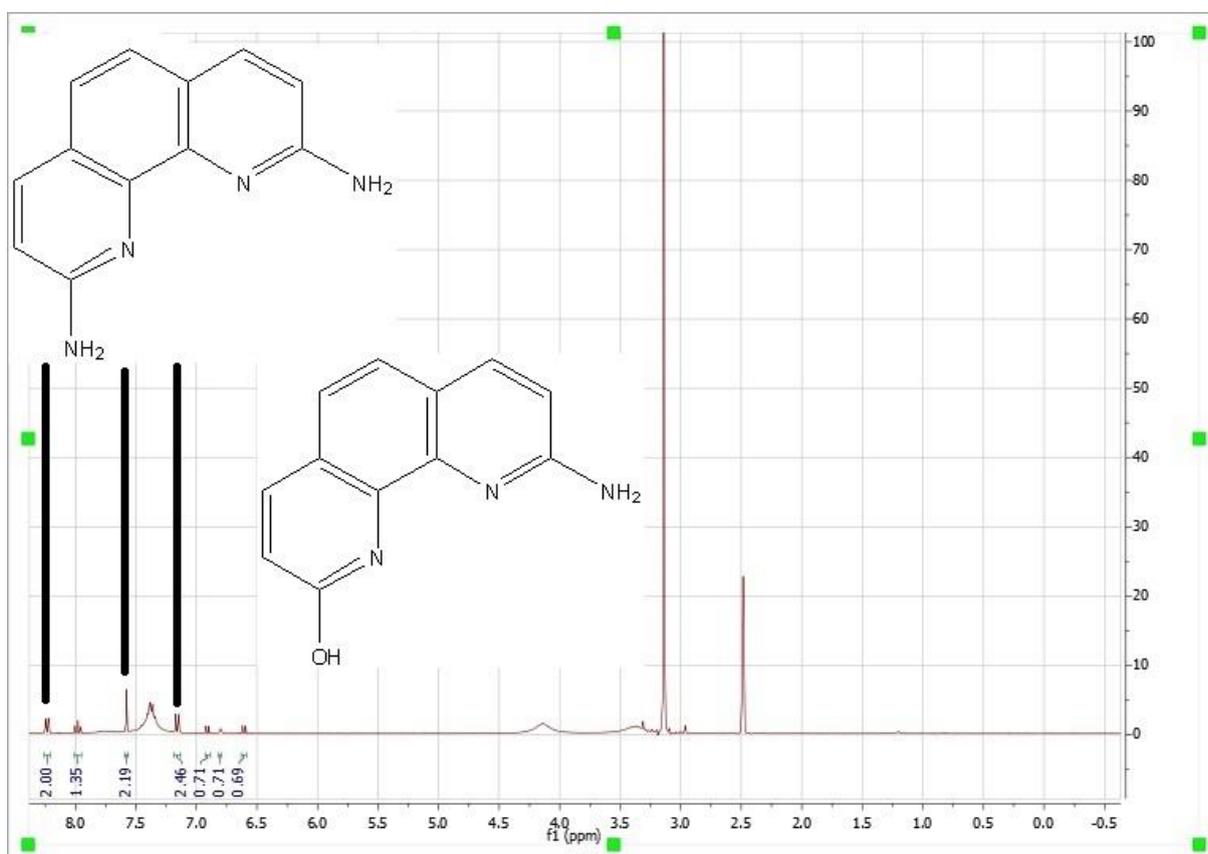


Figura 10. ^1H NMR (DMSO – d_6) de la síntesis de 2,9-diamin-1,10-fenantrolina.

Se consiguen observar las señales del compuesto de 2,9-diamin-1,10-fenantrolina, serían las de 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.58 (s, 2H) y 7.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), pues las tres señales que vemos con una línea negra encajan bien con las correspondientes de la 2,9-diamin-1,10-fenantrolina. Además, también hay otras señales que se corresponden a una fenantrolina asimétrica lo cual puede ser debido a que se sustituyen los dos cloros, pero en una de las

posiciones entra un grupo OH y no una amina, pues se utiliza NH_3 concentrado como reactivo, el cual contiene agua. Se realiza un espectro de masas para confirmar cual es el compuesto asimétrico y el espectro de masas nos indica que los cloros se han sustituido por un grupo amina y un grupo OH. De todas maneras, las cantidades obtenidas de ambos ligandos son mínimas debido a que un 90% del producto de partida no ha reaccionado. La causa de que no funcione esta reacción se puede deber a que al haber añadido dos grupos cloro que son extractores de carga hayan desactivado la fenantrolina frente a la aminación.

- Se plantea realizar la reacción partiendo de 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina con amiduro de sodio, el amiduro de sodio se sintetiza previamente partiendo de Na y NH_3 ²¹. Este compuesto nos da mezcla de compuestos entre el producto de partida, que se separa y mezcla de compuestos como en los casos anteriores, por ello se hace un espectro de masas.

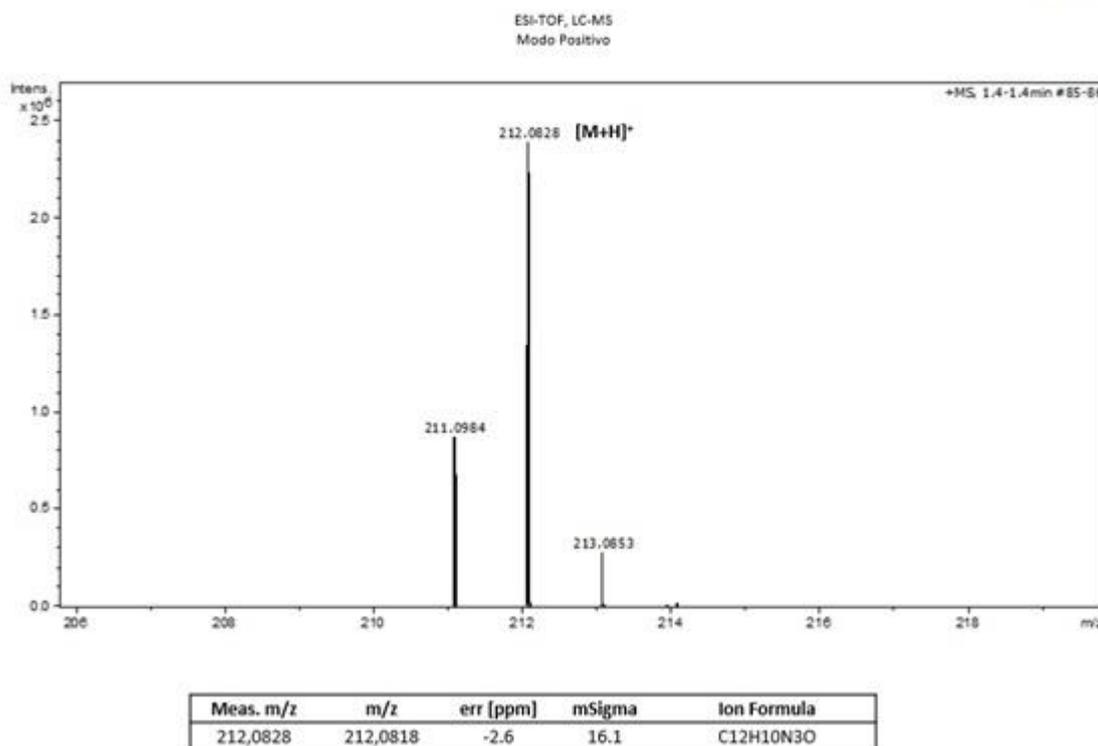


Figura 10. Espectro de masas del ligando MI-4

El espectro de masas nos indica que lo que se ha formado es una amina y un grupo OH, por lo que estamos ante la fenantrolina asimétrica. Debido a que en todas las reacciones las

cantidades de 2,9-diamin-1,10-fenantrolina y el ligando asimétrico son mínimas, ya que la mayor parte del producto de partida no reaccionó, se descarta esta ruta de síntesis.

Se plantea otra manera de sintetizar la amina, formando una amina terciaria.

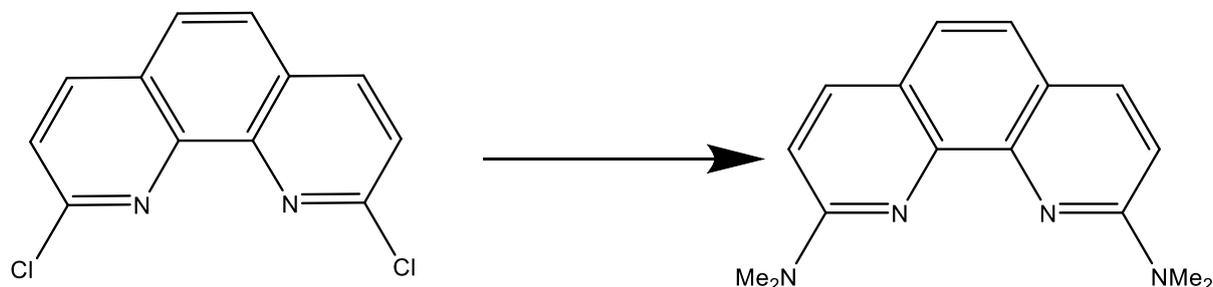


Figura 11. Ruta de síntesis del ligando 2,9-diamin-1,10-fenantrolina

Al ligando 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina se le añade dimetilformamida dejando la reacción a 160°C durante 24 horas. El RMN nos indica mezcla de productos, parecido a los casos anteriores, se pide un espectro de masas al laboratorio de técnicas de instrumentación

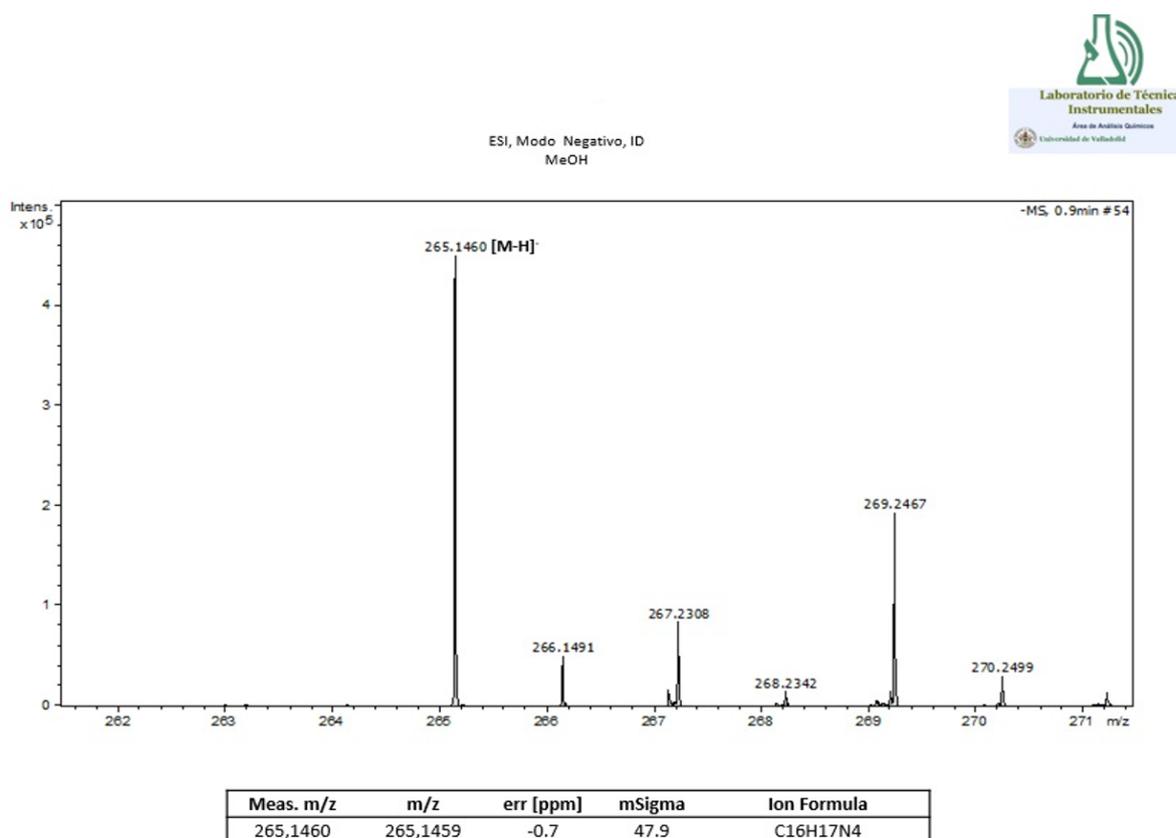


Figura 12. Espectro de masas del ligando MI-5

El espectro de masas nos indica que, si se han formado las aminas, sin embargo, la cantidad obtenida es mínima respecto a la que no ha reaccionado por lo que la reacción no ha proporcionado buenos resultados.

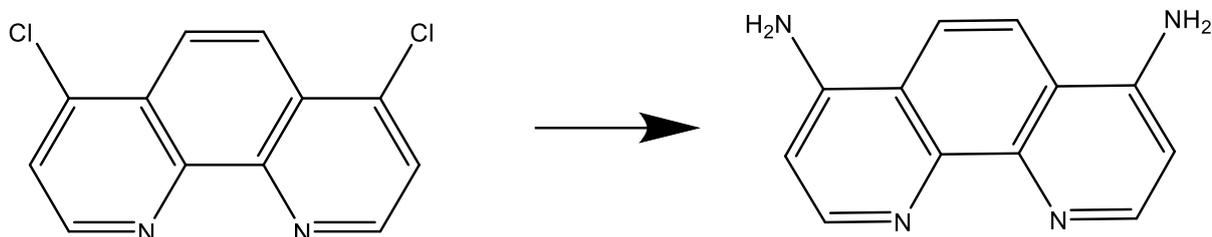


Figura 13. Ruta de síntesis de 4,7-diamino-1,10-fenantrolina a partir de la 4,7-dicloro-1,10-fenatrolina.

Se intenta realizar la misma reacción, en las posiciones 4,7 de la fenantrolina. Esta reacción tampoco avanzó, se obtuvo producto de partida con la 2-amin-9ol-1,10-fenantrolina, proporcionando un RMN similar a los anteriores. Por lo tanto, el motivo de que no funcione este paso de la vía sintética se atribuye a que los cloruros desactivan mucho la fenantrolina.

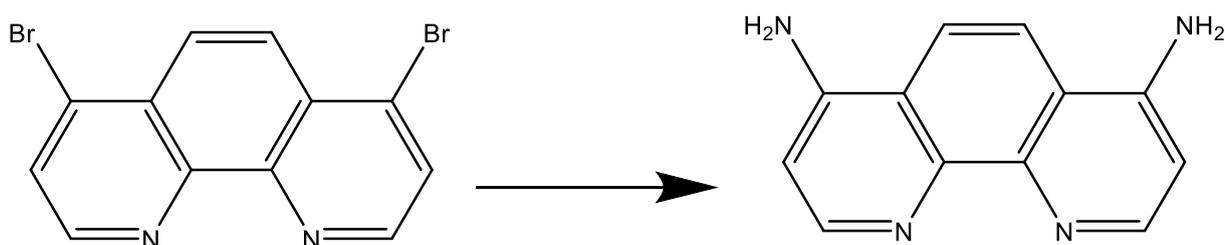


Figura 14. Ruta de síntesis de 4,7-diamino-1,10-fenantrolina a partir de la 4,7-dibromo-1,10-fenatrolina

Se plantea formar la diamina a partir del 4,7-dibromo-1,10-fenantrolina o a partir de la 2,9-dibromo-1,10-fenantrolina, en ambos casos, debido a que el bromo es mejor grupo saliente la reacción debería darse, pero aun así la reacción tampoco va, obteniendo el mismo resultado que con los cloros.

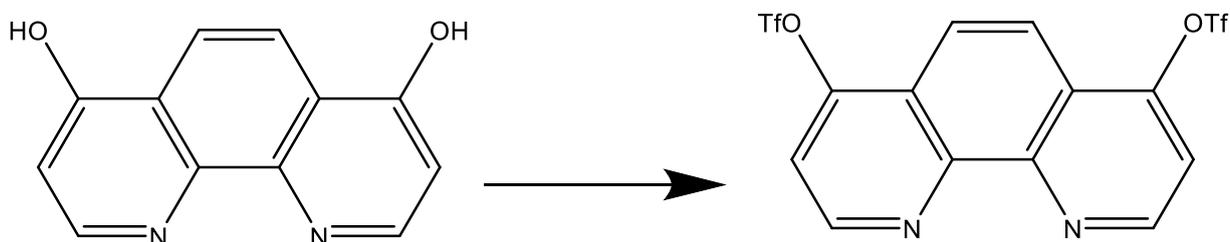


Figura 15. Ruta de síntesis para activar las posiciones 4,7 de la fenantrolina.

Se planteó activar las posiciones 4,7 para añadir dos metilos, el problema de esta vía es que al realizar la primera reacción con OTf_2 y piridina, se obtuvo un sólido amarillo, que aunque nos muestra el ^{19}F RMN la presencia de un singulete del grupo OTF seguramente sean impurezas del exceso de OTf_2 de partida, en protón no se aprecia nada en la zona aromática, llevándolo a pH extremos, $\text{pH}=14$ y se realiza el RMN en agua deuterada añadiendo HCL podemos apreciar muchas señales en la zona aromática de una mezcla de productos, seguramente porque el HCL vuelve al producto inicial volviendo a formar el alcohol, no se profundizó más en este ligando debido a los problemas que generó.²²

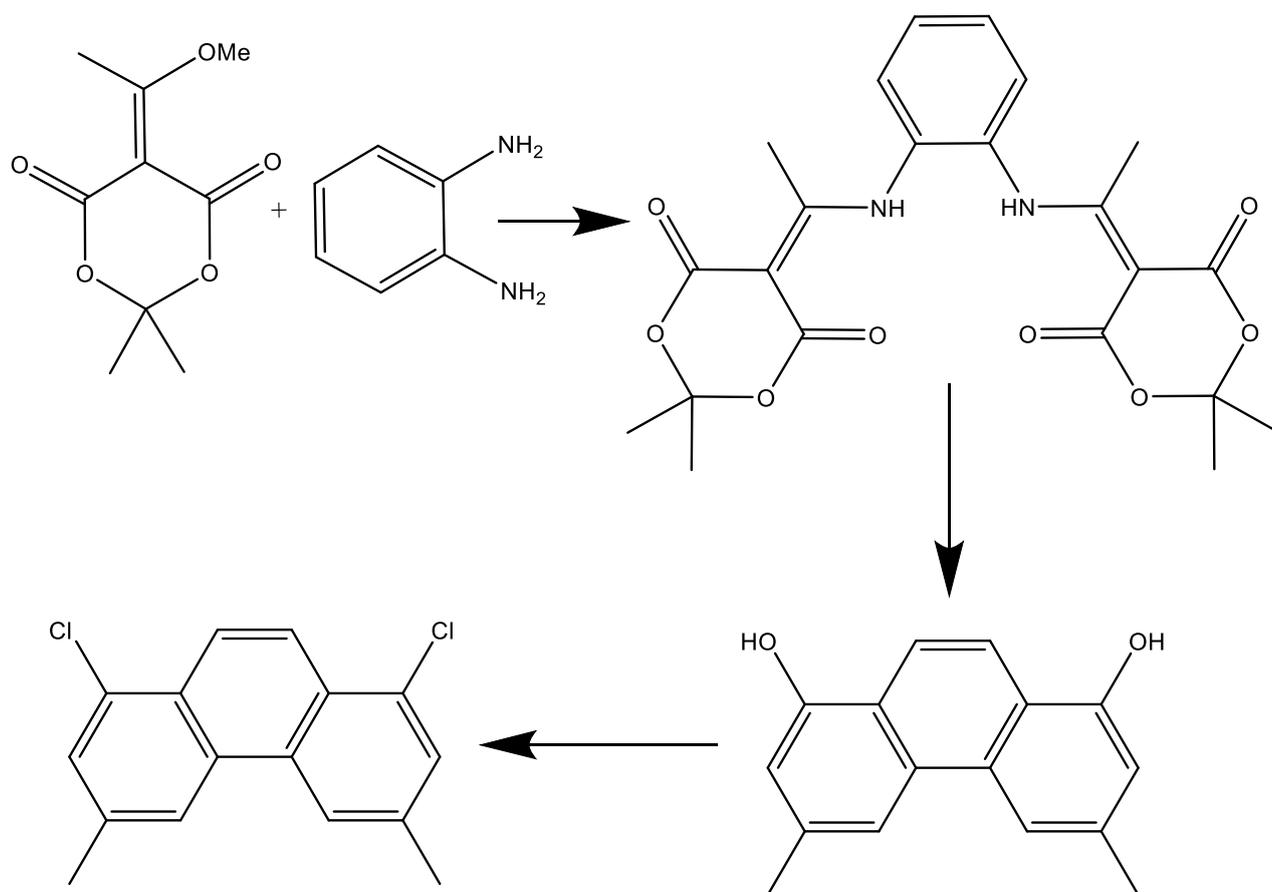


Figura 16. Ruta de síntesis para activar las posiciones 2,9 y 4,7 de la fenatrolina.

Se plantea otra ruta donde como vemos se obtiene un compuesto con dos metilos en las posiciones 2,9 que, aunque no sean ligandos muy voluminosos sí que presentan impedimento estérico, además tenemos las posiciones 4 y 7 también activas.¹²

La segunda etapa tiene un bajo rendimiento que presenta algún inconveniente pues el producto es muy soluble y precipita difícilmente lo cual hace que el rendimiento de esta etapa sea bajo. Días

después de tener las aguas madres en la nevera se observa que había precipitado más mejorando el rendimiento. Este ligando se etiqueta y guarda para formar complejos de Cu(I) con él.¹²

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I)

Como se han obtenido dos fenantrolinas de interés, 2,9-dibromo-1,10-fenantrolina y 4,7-dicloro-2,9dimetil-1,10-fenatrolina, ahora se buscará formar complejos de Cu(I) con estos ligandos que en un futuro puedan ser ensayados en fotocatalisis.

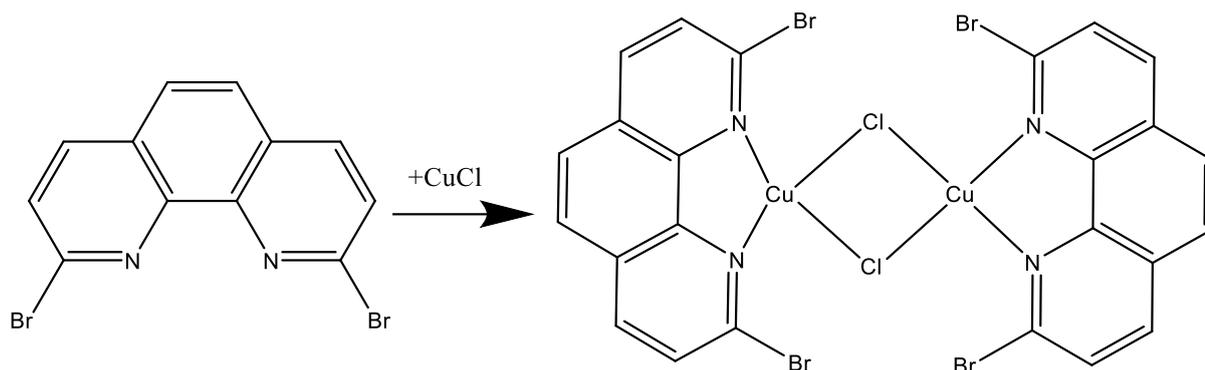


Figura 17. Ruta de síntesis del complejo dimero de Cu(I) con el ligando 2,9-dibromo-1,10-fenatrolina.

El primer complejo que se plantea es con cloruro de cobre(I) formando así un dimero, con dos cloros puentes y una fenantrolinas a cada lado. La caracterización de este complejo no ha sido posible debido a que no se ha disuelto en ningún disolvente, con la excepción de DMSO, donde da señales muy anchas (Figura 19). Este complejo se etiquetó como MI-15.

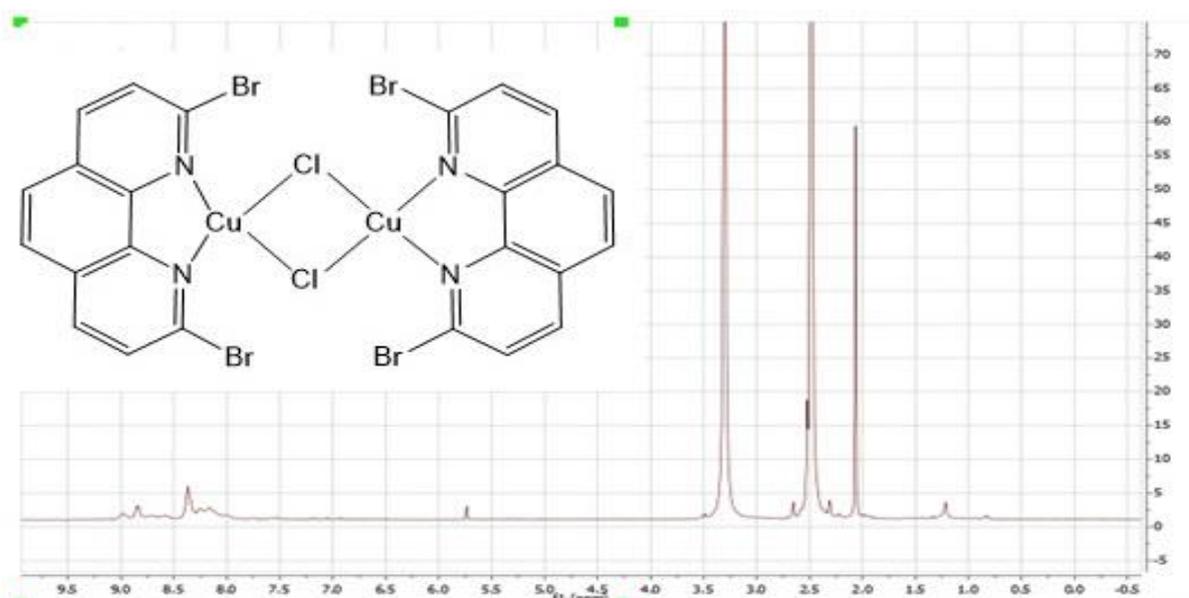


Figura 18. ^1H NMR (DMSO d_6) de la síntesis del complejo MI-15

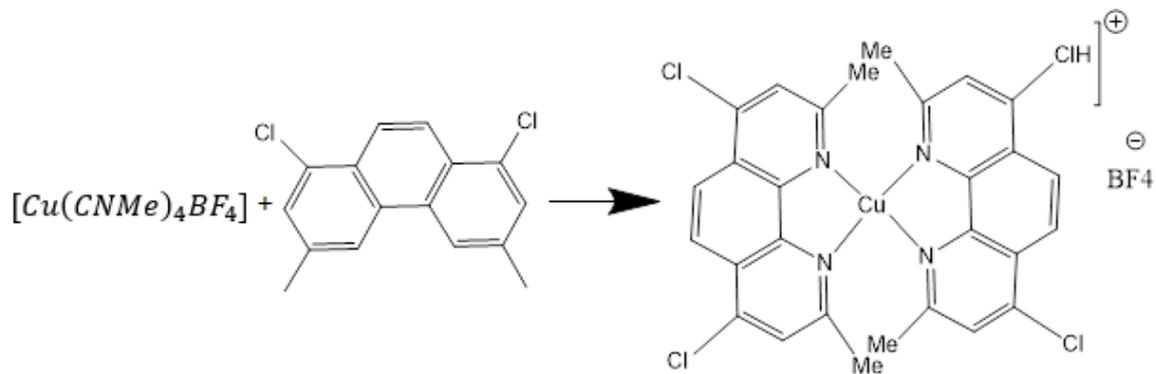


Figura 19. Reacción de síntesis de un complejo de Cu(I) con el ligando 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenatrolina.

El segundo complejo que se sintetiza es a partir de la 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenatrolina formando así un complejo de cobre con dos fenatrolinas activadas, el complejo es de color rojo y se caracteriza por RMN. Se guarda el complejo como MI-17.

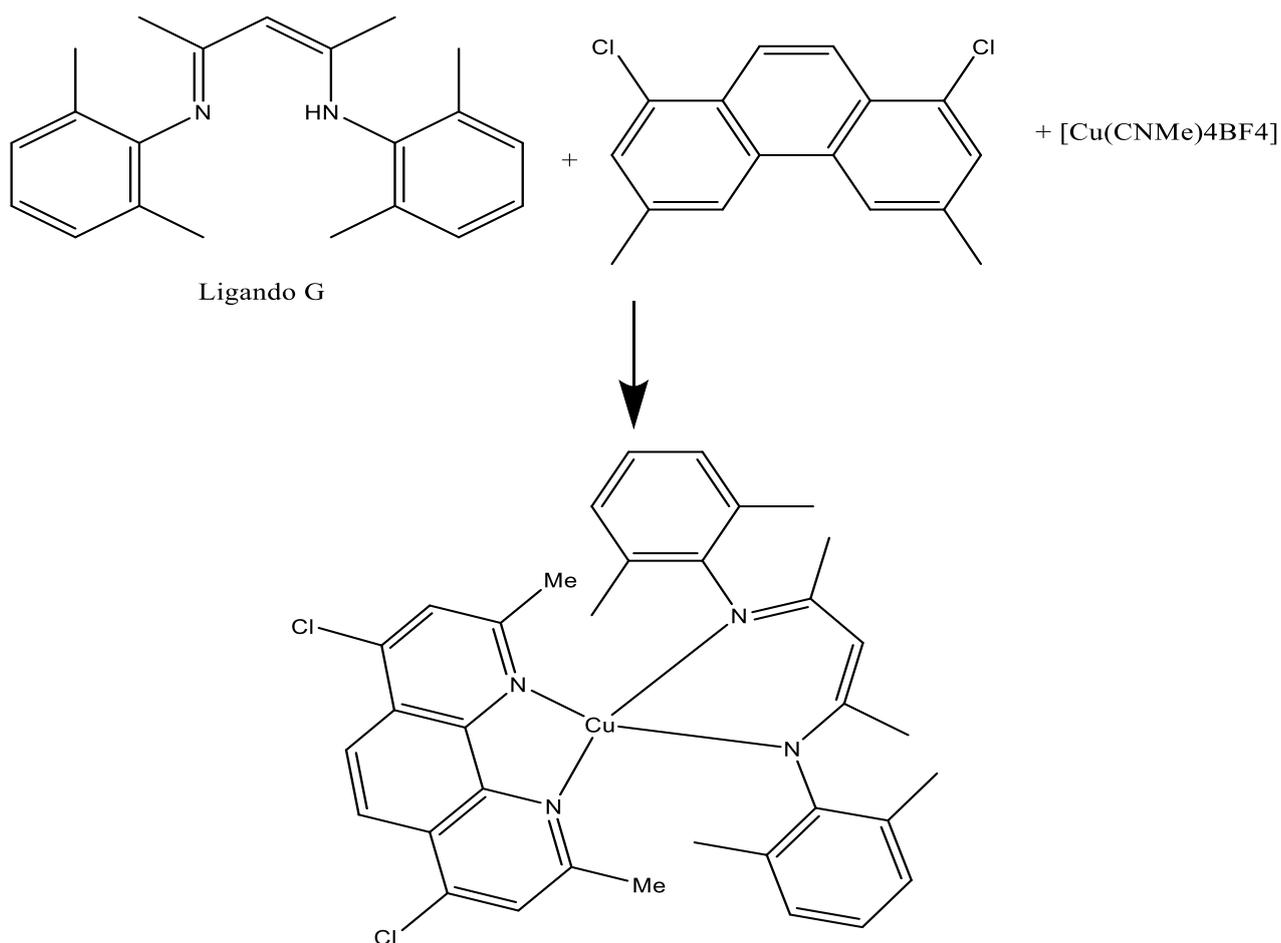


Figura 20. Reacción de síntesis de un complejo de Cu(I) a partir del ligando G desprotonado con el ligando 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenatrolina.

Se busca sintetizar un complejo neutro de Cu(I) por ello se parte de un ligando, ligando G, que se desprotona con una base, NatBuO, en disolución de THF, a la disolución amarilla se le añade el cobre, y a continuación se añade el ligando 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, el complejo tiene un color azul-verdoso. Se le hace un RMN a este complejo en acetona deuterada y a los ligandos para poder comparar las señales. Se observa el siguiente espectro.

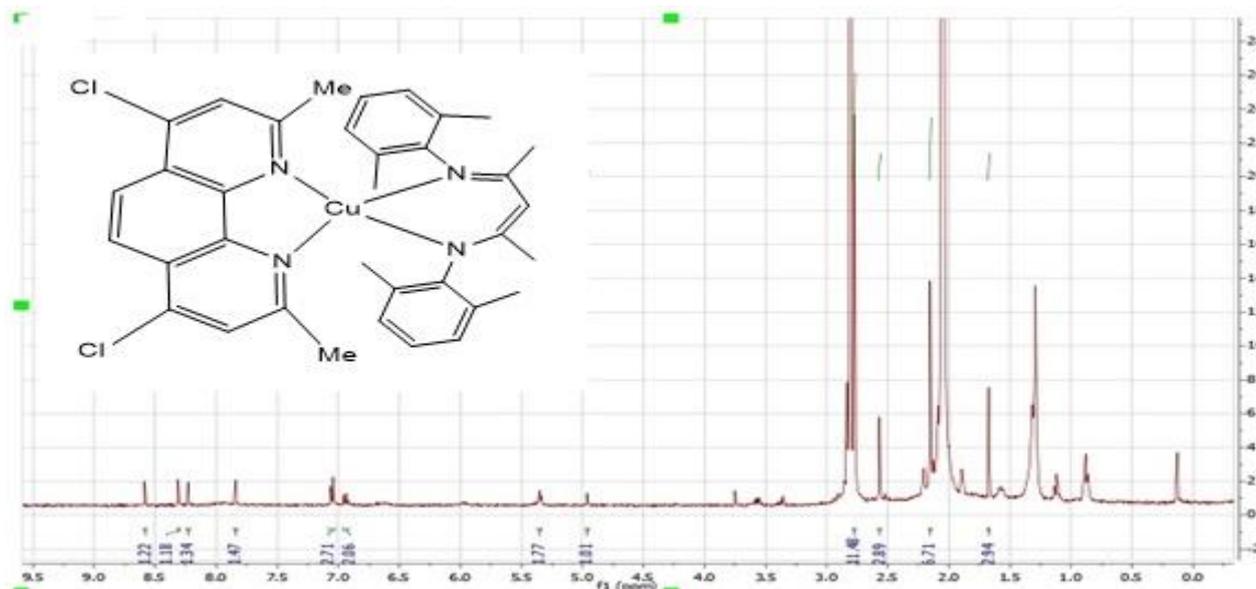


Figura 21. ^1H NMR (Acetone- d_6) de la síntesis del complejo MI-17.

Múltiples señales, comparándolas con los ligandos, se aprecia que están presentes ambos. En el caso del 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina vemos que sus protones aromáticos son asimétricos, así como ambos metilos, por lo que, en el seno de la reacción, uno de los cloros ha sido sustituido debido al exceso de base NatBuO, formándose NaCl. Para que esto ocurra solamente uno de los cloros se sustituye haciendo que el espectro sea asimétrico. Se plantea realizar la misma reacción, pero cambiando la base por otra más débil, K_2CO_3 . Vamos a introducir una variación al método que acabamos de ver añadiendo exceso de K_2CO_3 , se añade primero el ligando G y la base en THF para que se desprotona, después se añade el cobre y la fenantrolina, la diferencia esta vez es que el complejo final tiene un color rojo, pero no está disuelto en el THF, por lo tanto, se añade más THF para precipitarlo, obteniendo así un precipitado sólido en el fondo del tubo y una disolución de un color anaranjado, se separan ambas y se les hace un RMN. El sólido rojo no da el compuesto esperado sino da el complejo MI-16. Por lo tanto, la mitad del cobre ha

reaccionado prácticamente con toda la fenantrolina y por otro lado la disolución naranja da el siguiente espectro.

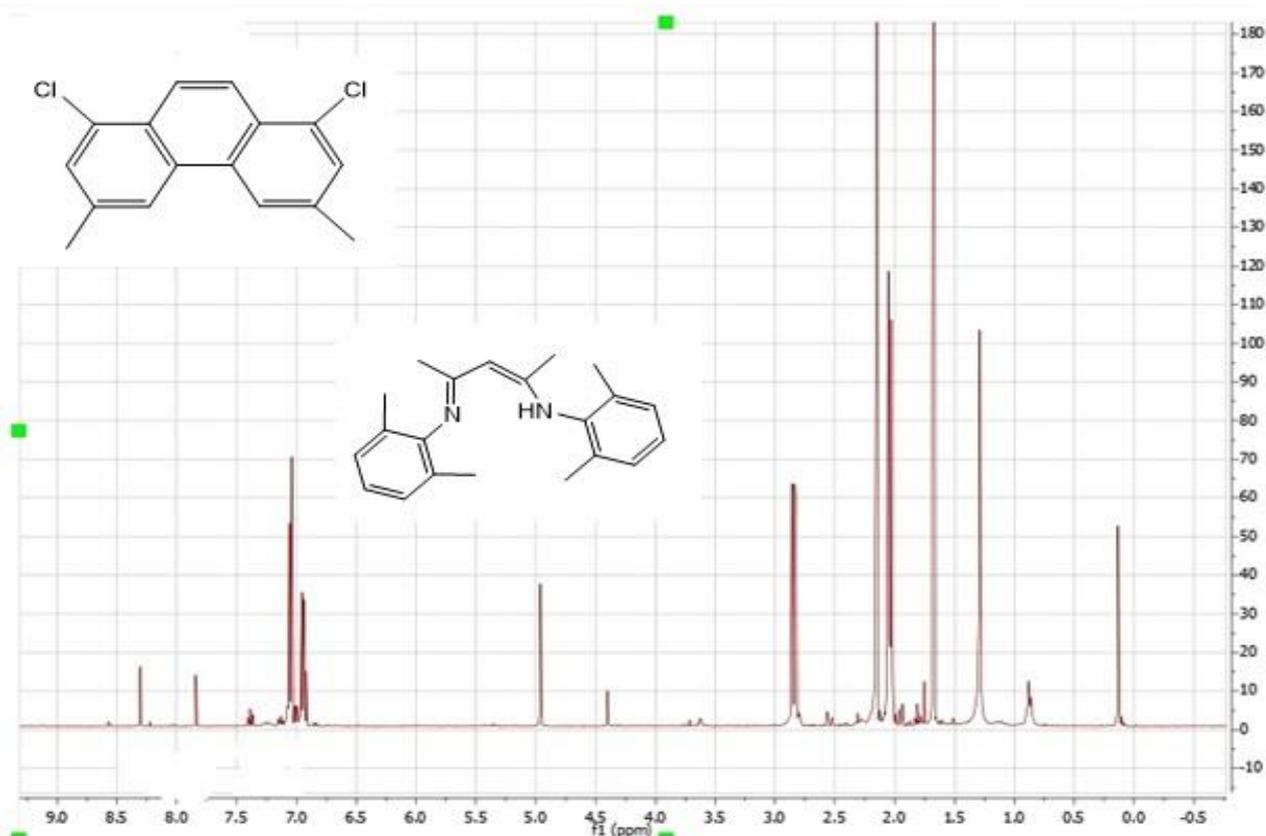


Figura 22. ^1H NMR (Acetone d_6) de la síntesis del complejo MI-17 con base débil.

Este espectro nos enseña varias cosas, señales muy intensas correspondientes al ligando G, por lo tanto, éste está libre y no se ha acoplado al cobre, después hay señales de la fenantrolina con otras muy poco intensas del ligando G, por lo tanto, se podría haber formado el complejo esperado, pero en unas cantidades mínimas, debido a que al ser la base tan débil no ha sido capaz de desprotonar al ligando G.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado en el laboratorio dos fenantrolinas de interés, conocidas, pero no accesibles comercialmente, la 2,9-dibromo-1,10-fenantrolina y la 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

Se han planteado 3 complejos de Cu(I) pero dos no pudieron ser caracterizados. Finalmente, se caracteriza un complejo de Cu(I) nuevo con dos ligandos 4,7-dicloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, que será probado en el futuro en fotocatalisis.

MATERIALES Y MÉTODOS

INSTRUMENTACIÓN

- Técnicas espectroscópicas de caracterización.

Todos los compuestos obtenidos han sido caracterizados por RMN de ^1H también ^{19}F y ^{13}C si procedía. La técnica más importante usada en el desarrollo del TFG ha sido la resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fueron registrados en los equipos Bruker Avance 400 Ultrashield, Varian 500 NMR y Varian 500/54 Premium Shielded. Se tomó como referencia para los espectros de ^1H y ^{13}C la señal de TMS, para ^{19}F las señales de lock a deuterio fueron calibradas respecto a CCl_3F . En las ocasiones en las que no se utilizó un disolvente deuterado, como CDCl_3 , se utilizó un capilar coaxial de acetona- d_6 para tomar la señal de lock a deuterio.

Para los espectros de masas se utilizaron el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo con ionización por desorción láser asistida por matrices (MALDI-TOF) Bruker Autoflex y el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (MS-TOF) Bruker Maxis Impact. El procesamiento de los datos se empleó el programa informático Mestrenova.

La bibliografía se ha recopilado mediante el buscador SciFinder. Los esquemas y dibujos se han realizado con el programa ChemDraw. En el Anexo I se pueden observar los espectros obtenidos tanto para la identificación como para la caracterización de los distintos ligandos y complejos.

MÉTODOS DE TRABAJO

- Atmósfera inerte de N_2

De manera general se ha llevado a cabo la síntesis y manejo de los compuestos de interés (pesar, filtrar con kieselgur, evaporar disolventes...) así como las cinéticas de RMN, bajo atmósfera de N_2 , debido a la sensibilidad de alguno de los reactivos y productos al aire (O_2). Para ello fue necesario una línea de vacío y la instalación de una columna de zeolitas / Catalizador de Cu (hidruro de Cu) / zeolitas / Cu_2SO_4 anhidro, para purificar el N_2 y retener las trazas de H_2O y O_2 restantes ya que los complejos de Cu I son muy sensibles a concentraciones bajas de agua y oxígeno. También se utilizaron materiales de vidrio esmerilado (schlenk, matraces...).

- Desoxigenación y secado de disolventes

Los disolventes secos se obtienen de la máquina de secado de disolventes SPS (Solvent Purification System).²³ El disolvente tetrahidrofurano (THF) se ha secado de manera adicional mediante el siguiente procedimiento: A un schlenk de 500 ml donde tenemos el disolvente se le añaden alúmina y zeolitas y se deja agitando durante 3 días. Destilamos el THF a otro schlenk de 500 ml seco a la llama y se transfiere el disolvente mediante una cánula a un schlenk de llave Young de 500 ml donde se almacena sobre zeolitas. Por último, desoxigenamos y etiquetamos. Este disolvente fue el utilizado para todas las pruebas en las que estaban presentes complejos organometálicos de Cu(I).

- Trabajo a baja temperatura

En la mayoría de las síntesis, sobre todo en las que se han empleado sodio metálico, ha sido necesario ajustar la temperatura a valores muy bajos, aproximadamente -78°C . Para cumplir con estos requerimientos se utilizaron baños de isopropanol y N_2 líquido.

REACTIVOS EMPLEADOS

CuCl y $[\text{Cu}(\text{CNMe})_4\text{BF}_4]$ se han utilizado muestras que habían sido previamente preparadas en el laboratorio. El resto de los reactivos utilizados se han obtenido de fuentes comerciales y se han usado sin posterior purificación.

SÍNTESIS DE LIGANDOS

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-1

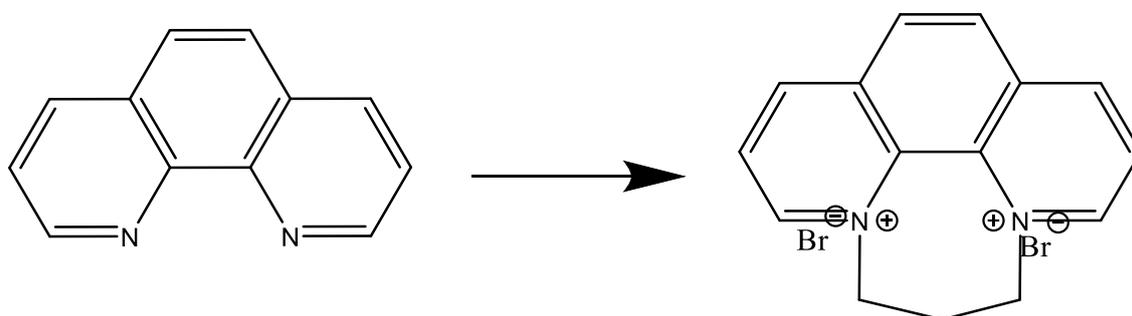


Figura 23. Reacción de síntesis del ligando MI-1

Se coge un matraz de 3 bocas, donde se añaden 5,309 g (29.4 mmol) de 1,10 fenantrolina y 40 ml (389.9 mmol) de nitrobenzono, se coloca un imán y se deja a agitación hasta la completa disolución de la fenantrolina (10 minutos aproximadamente). Después se coloca un tubo de refrigeración a la boca central del matraz, en otra boca se pone un embudo de adición y la última boca del matraz se tapa. En el embudo de adición se añaden 15,5 ml (152.9 mmol) de 1,3-dibromopropano. Se añaden al matraz gota a gota, una vez añadido todo se calienta a 130°C durante 5 horas, se observa la formación de un precipitado, una vez pasado el tiempo se deja a temperatura ambiente hasta el día siguiente. El precipitado se filtra y se lava con hexano (3 veces con 15 ml) después se deja secar con CaCl₂ anhidro. Se obtienen 10.991g (28.0 mmol) de un sólido amarillo con un 94,30% de rendimiento. El compuesto se comprueba por RMN para confirmar que es el producto deseado.⁹

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-2

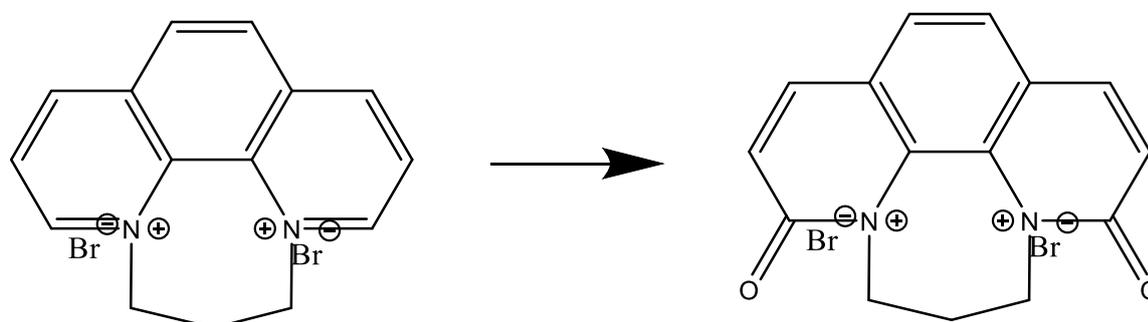


Figura 24. Reacción de síntesis del ligando MI-2

En un matraz de dos bocas se añaden 10,991 g (28.0 mmol) de MI-1 además de un imán magnético, 12,3 g (109.6 mmol) de TBuOK y 180 ml (1.90 mol) de TBuOH. Al matraz se le tapa

una de sus bocas y en la otra se pone un tubo de refrigeración, la reacción se pone a reflujo durante 16 horas. Una vez pasado el tiempo se quita del reflujo enfriándolo a temperatura ambiente y se burbujea O_2 , el O_2 se coge con un globo, al globo se le añade una llave de paso con Parafilm para que no pierda el O_2 y esta llave se conecta al matraz en una de sus bocas, se deja la llave abierta muy poco para que vaya entrando poco a poco el oxígeno sobre el compuesto. La reacción se para cuando no se consume más O_2 . Se extrae la fase orgánica con cloroformo, además de añadirle NaCl saturado para separar las fases, el cloroformo se decanta, se seca con $MgSO_4$ y se evapora en el rotavapor. Se hace un RMN para comprobar que el compuesto obtenido es el que se busca. Se obtienen 6,353 g, un 84,14% de rendimiento.⁹

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-3

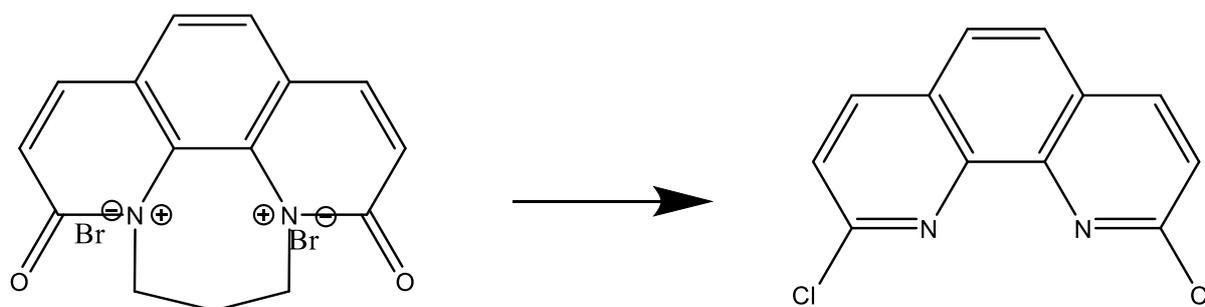


Figura 25. Reacción de síntesis del ligando MI-3

En un matraz de tres bocas se añade un agitador magnético, 6,353g (25,2 mmol) de MI-2, 10,540g de $POCl_5$ (50,6 mmol) y 100 ml de $POCl_3$ (1,07 mol). La reacción se pone a $145^\circ C$ durante 16 horas. Una vez pasado el tiempo se quita el exceso de $POCl_3$ por destilación y neutralizando con NH_3 a pH 7. El producto se extrae con diclorometano lavándolo 4 veces con 15 ml, se le añade NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el diclorometano se evapora en el rotavapor y se obtienen 3,699 gramos de MI-3, un rendimiento del 59%. El compuesto se confirma por RMN.⁹

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-4

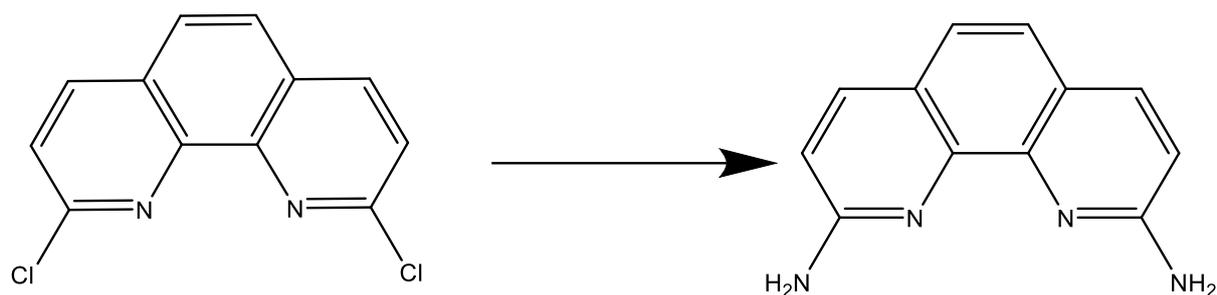


Figura 26. Reacción de síntesis del ligando MI-4.

Esta reacción se intentó de varias maneras, se engloban todas ellas en este apartado.

- En un matraz de dos bocas se añaden 3,699 g (14,9 mmol) de MI-3 con 10,267 g de K_2CO_3 (74,3 mmol) y 17,550 g (297,1 mmol) de C_2H_5NO . La reacción se pone con un agitador magnético a 200°C durante 24 horas, transcurrido el tiempo se realiza una cromatografía de capa fina del producto de partida y del producto final. Se observa que la reacción no ha avanzado, se extrae el compuesto de partida con diclorometano, lavándolo 4 veces con 15 ml, se le añade NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el diclorometano se evapora en el rotavapor.
- Se intenta realizar la misma reacción (MI-4), pero con otros reactivos, a un matraz se le añaden 0.700 g (2.8 mmol) de MI-3 con 10 ml de $HCONH_2$ (251,7 mmol) y 50 ml (535,8 mmol) de NH_3 en atmosfera inerte. La reacción se pone a 175°C durante 24 horas, transcurrido el tiempo se observa el mismo color de disolución que de entrada se extrae el compuesto con cloroformo, lavándolo 4 veces con 15 ml, se le añade NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el cloroformo se evapora en el rotavapor. Mediante RMN se observa que el compuesto obtenido es MI-3 y que la reacción no ha avanzado.
- Debido a que las reacciones para este ligando (2,9-diamin-1,10-fenatrolina) no están funcionando se trabaja con pequeñas cantidades de MI-3 para no perder producto. En un tubo de microondas se añaden 0,308 g de MI-3 (1,2 mmol) y 50 ml (535,8 mmol) de NH_3 , el tubo se mete en el microondas durante 2 horas a 120°C. Al finalizar la reacción se observa que las aguas de la reacción tienen un color amarillo a diferencia del color de entrada que era incoloro, además de un precipitado negro. Se lava el producto con NH_3 al 5% y con P_2O_5 , evaporando las aguas en el rotavapor se obtiene un sólido amarillo, se realiza un RMN y se observa mezcla de productos donde esta tanto la 2,9-

diamin-1,10-fenantrolina como el producto asimétrico con una amina y un alcohol. Del precipitado negro se obtiene que es MI-3.

- En un tubo de schlenk donde se añaden 0,25 g de MI-3 (1,0 mmol) con 30 ml (321,48 mmol) de NH_3 , el schlenk se calienta a $120^{\circ}C$ a vacío y se deja 2 horas la reacción, transcurrido el tiempo se obtiene el mismo resultado que en la reacción anterior, se plantea que el compuesto amarillo es mezcla de 2,9-diamin-1,10-fenantrolina con el compuesto monosustituido. Esta reacción se repite añadiendo 120 ml en lugar de 30 ml de NH_3 aumentando el exceso para desplazar el equilibrio de la reacción, pero se obtiene el resultado no cambia, compuesto de partida con una disolución amarilla que resulta ser mezcla de compuestos. Se intento también dejando la reacción más tiempo, 24 horas, pero el resultado fue el mismo.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-5

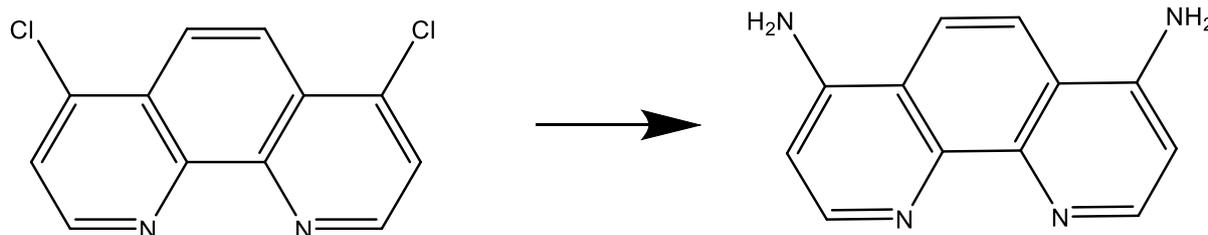


Figura 27. Reacción de síntesis del ligando MI-5

Se parte del Ligando MCC-1 del cual se añaden 0,501 g (2,0 mmol) en un Schlenk con 100 ml (1071.6 mmol) de NH_3 y se calienta a $120^{\circ}C$ durante 2 horas. Al finalizar la reacción se observa que las aguas de la reacción tienen un color amarillo a diferencia del color de entrada que era incoloro, además de observarse un precipitado negro. El resultado es parecido a las reacciones anteriores pero esta vez en las posiciones 4,7 de la fenantrolina y no en las 2,9.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-6

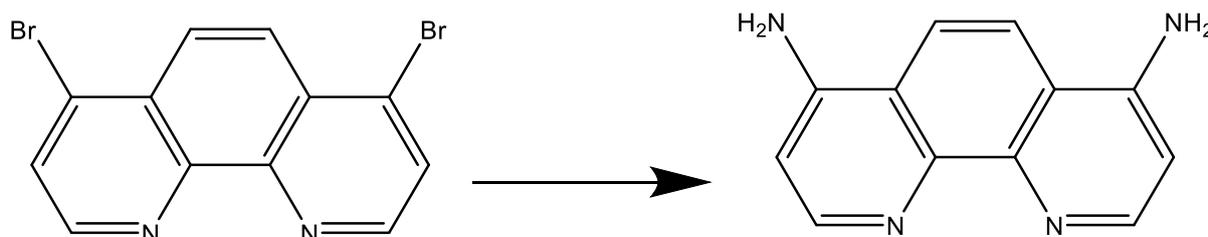


Figura 28. Reacción de síntesis del ligando MI-6

Se parte del Ligando MCC-2 del cual se añaden 0,512 g (1.5 mmol) en un schlenk con 100 ml (1071.6 mmol) de NH_3 y se calienta a 120°C durante 2 horas. Al finalizar la reacción se observa el mismo resultado que en la anterior reacción precipitado marrón (como el producto de partida) y aguas amarillas, que se separan y evaporan para obtener el mismo resultado, el precipitado da producto de partida mientras que de las aguas se obtiene mezcla de compuestos.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-7

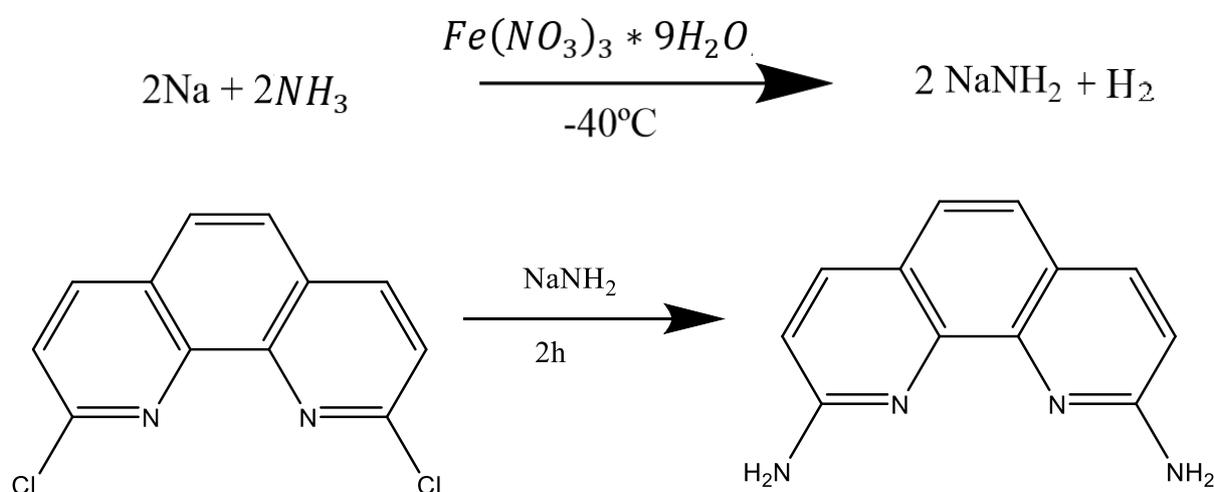


Figura 29. Reacción de síntesis del ligando MI-7

Se plantea realizar la aminación con amiduro de sodio, debido a que el reactivo no lo hay se prepara previamente. Se prepara un schlenk donde se añaden 0,199 g de Na (8.62 mmol) y 0.05 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, al schlenk se le coloca un septum con una aguja que se conecta a una bombona de NH_3 para burbujear el NH_3 . La reacción se deja 16 horas, una vez finalizada se abre la llave del schlenk para que salga el hidrogeno formado y el NH_3 en exceso que haya. Una vez purificado el amiduro de sodio se añaden 0,300 g (1,2 mmol) de MI-3 con THF (20 ml) y se calienta a reflujo, a 70°C durante 16 horas. El producto obtenido vuelve a ser una mezcla de compuestos.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-8

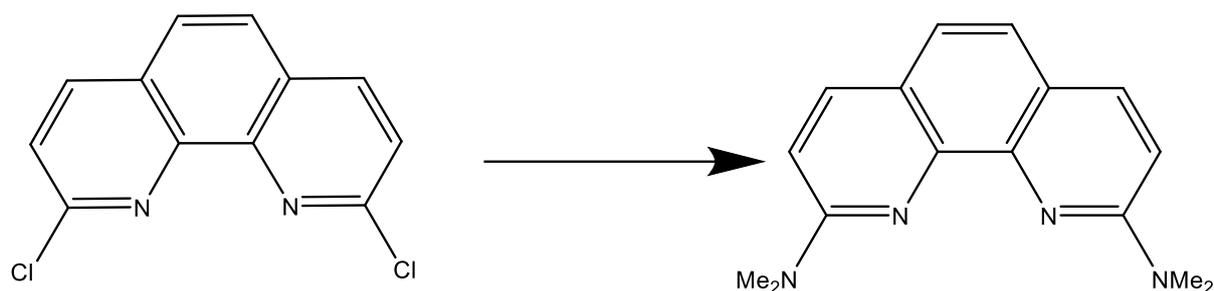


Figura 30. Reacción de síntesis del ligando MI-8

Se añaden a un matraz 0,505 g (2,0 mmol) de MI-3 y 20 ml (258,3 mmol) de dimetilformamida dejando la reacción a 160°C durante 24 horas. Al día siguiente se observa un precipitado negro, que vuelve a ser producto de partida y un líquido amarillo, que se extrae con cloroformo lavándolo 4 veces con 15 ml, se le añade NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el cloroformo se evapora en el rotavapor. El RMN nos indica mezcla de productos.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-9

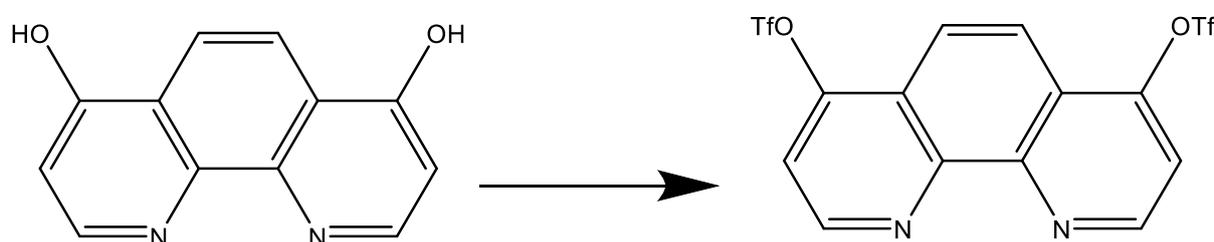


Figura 31. Reacción de síntesis del ligando MI-9

En un matraz se añaden 2,013g (9,4 mmol) del ligando MCC-3 con 20 ml (258,3 mmol) de dimetilformamida y 2 ml (24,8 mmol) de piridina, con la ayuda de un embudo de adición se añaden 2 ml (11,9 mmol) de OTf_2 disueltos en otros 5 ml de dimetilformamida (6,2 mmol) que se adición gota a gota en el matraz donde se agrega un imán. La disolución se deja 1,5 horas con agitación a temperatura ambiente. El compuesto se extrae con éter etílico se lleva a pH=7 con HCl, se lava con 10 ml de $NaHCO_3$ y con 10 ml NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el éter se evapora en el rotavapor.

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-10

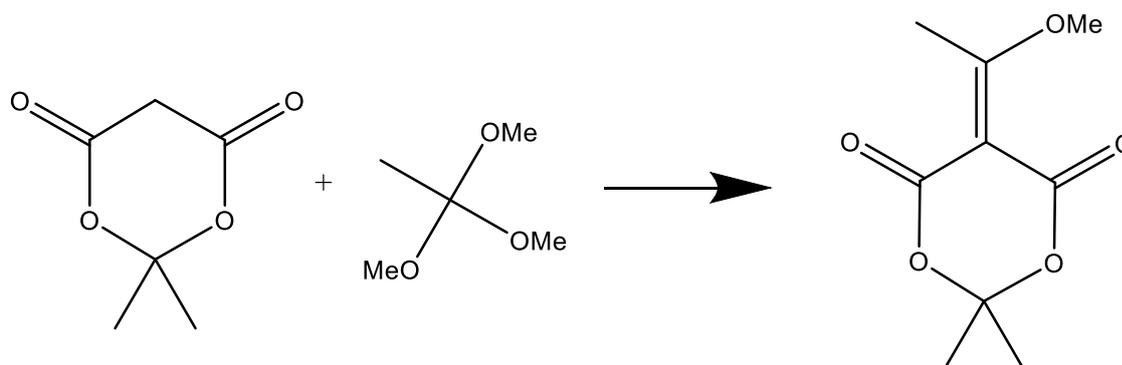


Figura 32. Reacción de síntesis del ligando MI-10

En un matraz se añaden 35 ml (268,1 mmol) de ortoformiato de trimetilo y 6,330 g (44,0 mmol) de ácido de Meldrum, la reacción se pone a reflujo durante 2 horas a 120°C. Se observa como al acabar la reacción la disolución se ha vuelto amarilla, la siguiente reacción se hace directamente sobre esta.¹²

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-11

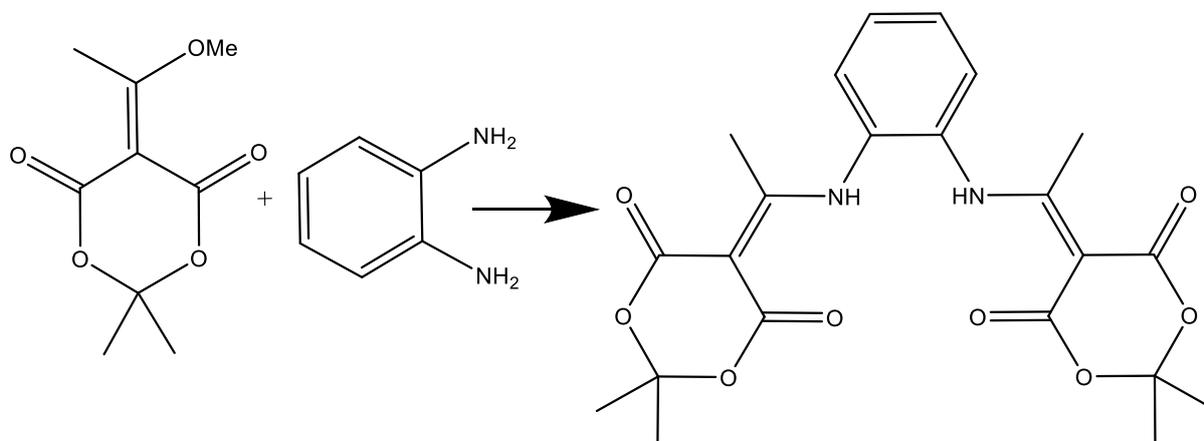


Figura 33. Reacción de síntesis del ligando MI-11

Sobre la reacción anterior se añaden 2,021 g (18,7 mmol) de fenildiamina y se calienta a 120°C durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo y una vez a temperatura ambiente se obtiene un sólido blanco que se filtra lavándolo con acetona fría, debido a que es muy soluble se obtiene un rendimiento muy bajo de 22% (1,990 g), las aguas de la reacción se dejan en la nevera un día, al día siguiente se observa más precipitado y se vuelve a filtrar obteniendo en total 3,65 g, un 40,6% de rendimiento. Se realiza un RMN para confirmar el compuesto.¹²

SÍNTESIS DEL PRECURSOR MI-12

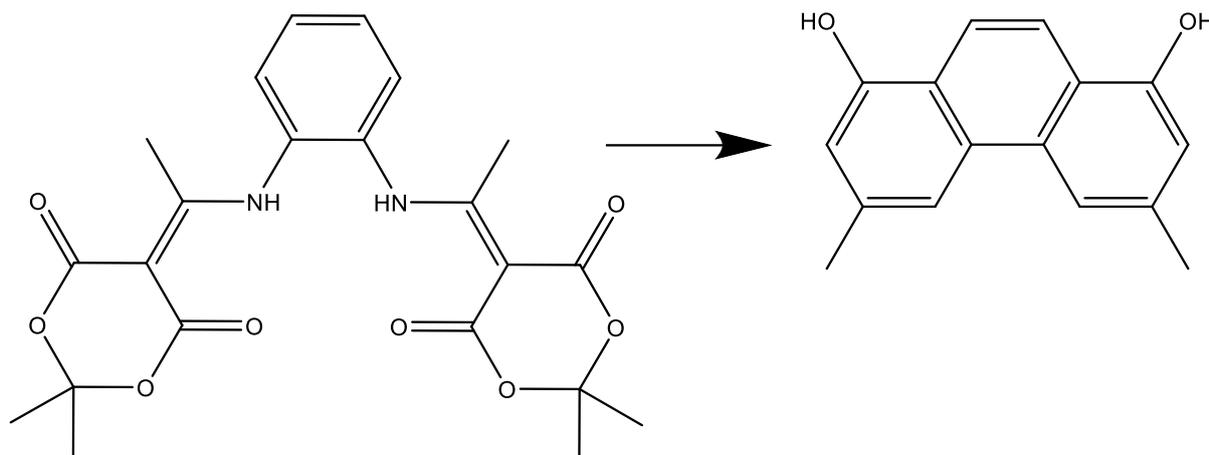


Figura 34. Reacción de síntesis del ligando MI-12

Se añade en un matraz 3,651 g (8,22 mmol) de MI-14 y 60 ml de fenil éter (361,6 mmol) poco a poco en atmosfera inerte. La reacción se pone a 240°C durante 30 minutos. Pasado ese tiempo de reacción, la reacción se enfría y se observa la formación de un sólido negro que se filtra lavándolo con acetona 2 veces con 20 ml, con hexano otras 2 veces con 20 ml y con éter 2 veces con 20 ml. Se seca y se obtienen 1,57 g del producto final un 79,49% que se confirma el compuesto por RMN.¹²

SÍNTESIS DEL LIGANDO MI-13

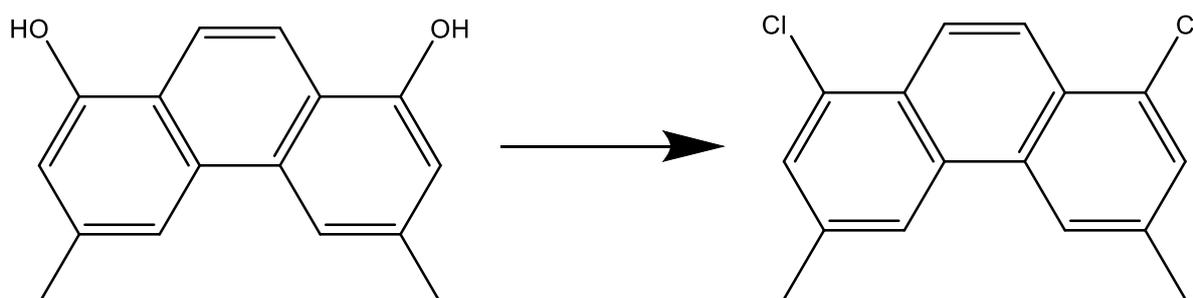


Figura 35. Reacción de síntesis del ligando MI-13.

En un matraz se añaden 1,57 g de MI-15 (6,5 mmol) y 50 ml (534,8 mmol) de POCl_3 , se pone la reacción a 40°C durante 3 horas y media. Pasado ese tiempo se destila y neutraliza el exceso de POCl_3 , al matraz se le añaden 40 ml de cloroformo y 10 ml NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con MgSO_4 , el cloroformo se evapora en el rotavapor. Se obtienen 1,45 g un 80,8% de rendimiento. Se caracteriza el compuesto por RMN.¹²

SÍNTESIS DEL LIGANDO MI-14

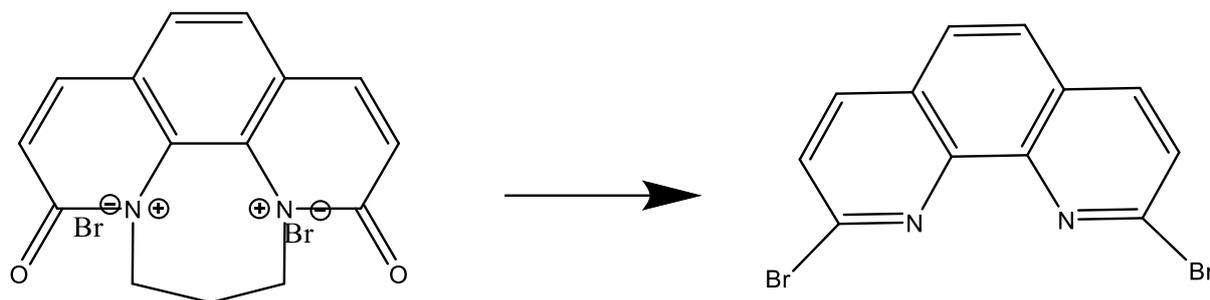


Figura 36. Reacción de síntesis del ligando MI-14

Se repiten las condiciones de síntesis del ligando MI-3 pero se cambia en este caso los reactivos, se añaden 5,012 g de MI-3 (19,9 mmol) con 21,501 g (50,1 mmol) de PBr_5 y 14,334 g (50,2 mmol) de $POBr_3$.

La reacción se pone a 145°C durante 16 horas. Una vez pasado el tiempo se quita el exceso de $POBr_3$ por destilación y neutralizando con NH_3 a PH 7. El producto se extrae con diclorometano lavándolo 4 veces con 15 ml, se le añade NaCl saturado, la fase orgánica se decanta y se lava con $MgSO_4$, el diclorometano se evapora en el rotavapor y se obtienen 3,699 g de MI-14, un rendimiento del 59%. El compuesto se confirma por RMN.⁹

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I)

SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-15

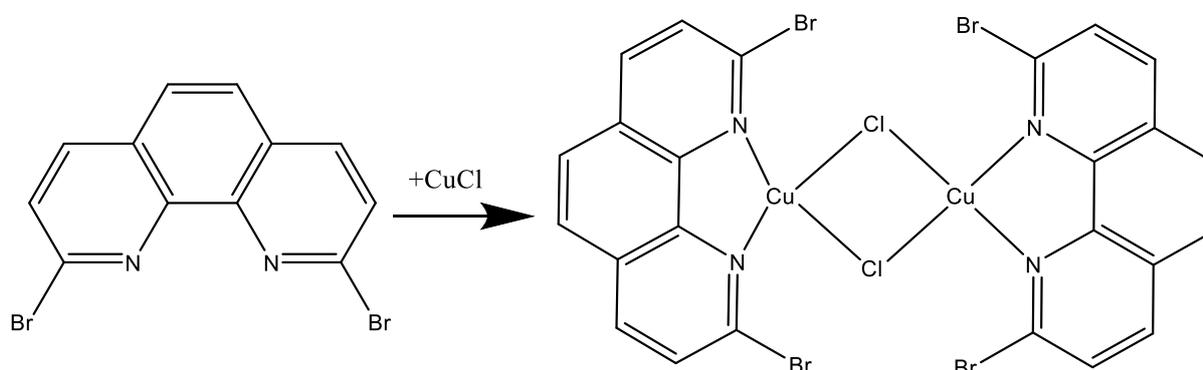


Figura 37. Reacción de síntesis del complejo MI-15

Se prepara un schlenk donde se añaden 0.031 g (0.3 mmol) de CuCl y 0,104 g (0.3 mmol) de MI-14 con 15 ml de diclorometano como disolvente, la reacción se deja con agitación a temperatura ambiente 2 horas. Pasado el tiempo se observa que la disolución ha pasado a un color rojo, se destila el diclorometano y se lava el complejo con éter, 3 veces con 5 ml.

SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-16

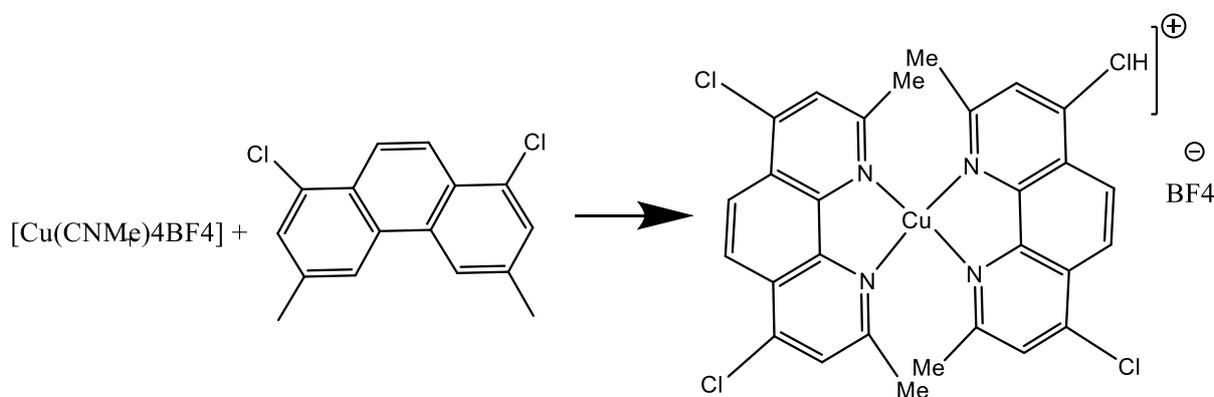


Figura 38. Reacción de síntesis del complejo MI-16

En un schlenk se añaden 0,061 g (0.2 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CNMe})_4\text{BF}_4]$ y 0.101 g (0,4 mmol) de MI-13. Se añade diclorometano como disolvente y se deja la reacción con agitación a temperatura ambiente durante hora y media, después se lava 3 veces con 5 ml de éter, una vez lavado el compuesto que ahora es un sólido rojo se caracteriza por RMN.

SÍNTESIS DEL COMPLEJO MI-17

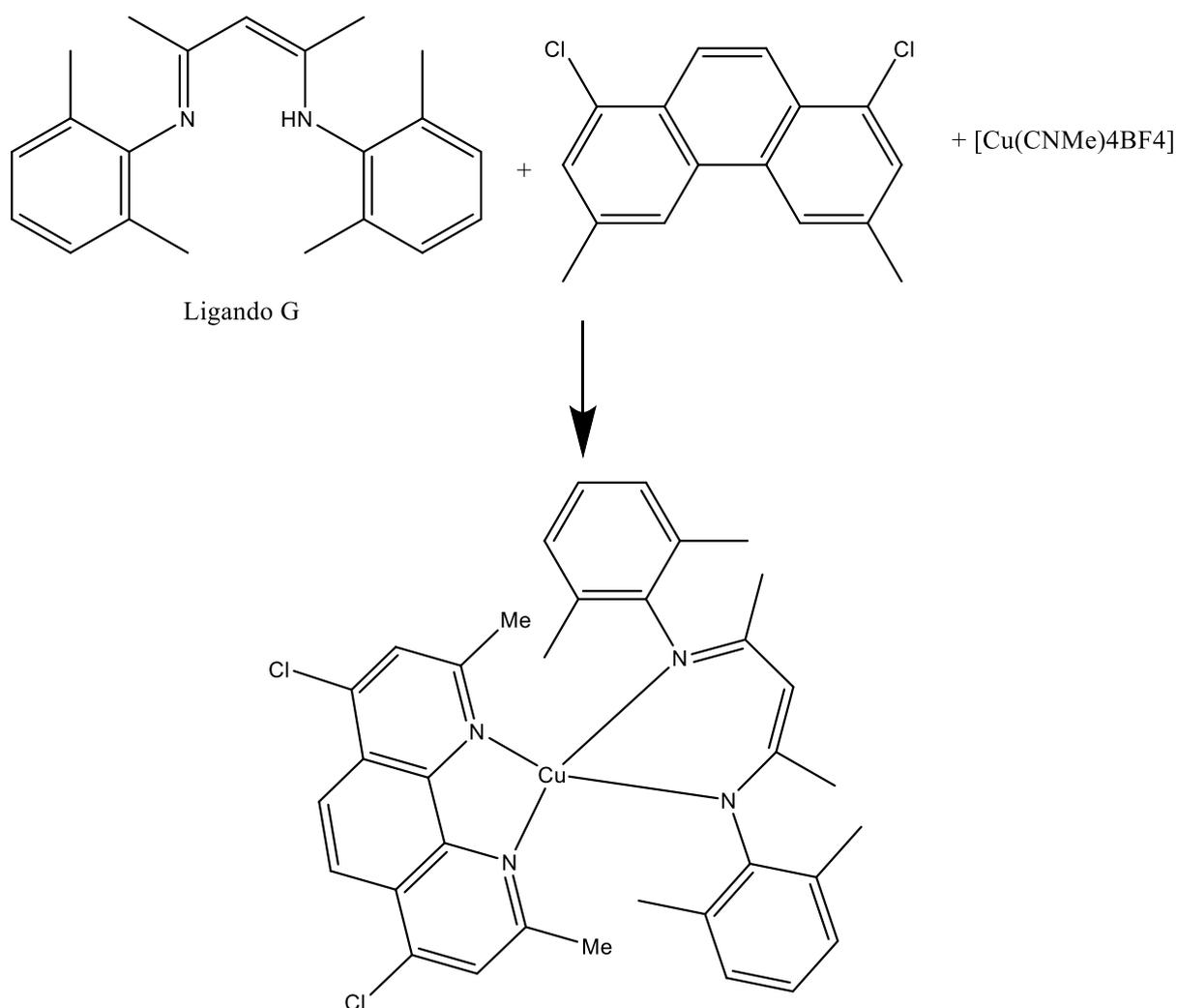


Figura 39. Reacción de síntesis del complejo MI-17

En un schlenk se ponen 0,097 g (0.3 mmol) del ligando G y se añaden 0,171 g (1,7 mmol) de NatBuO con 5 ml de THF y un imán, la reacción se deja con agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después se añaden 0.098 (0,3 mmol) de [Cu(CNMe)₄BF₄] y la reacción se deja con agitación a temperatura ambiente otros 15 minutos. Transcurrido ese tiempo se observa que ahora la disolución es amarilla donde se le añaden 0,112 g (0,3mmol) de MI-13. Se deja reaccionar durante otros 15 minutos donde la disolución coge un color azul-verdoso y se evapora a sequedad, se lava el complejo con éter, 3 veces con 5 ml. Se realiza un RMN para caracterizar el complejo.

Se repite la reacción sustituyendo la base por K₂CO₃ de la cual se añade en exceso también añadiendo 0,101 g (0,7 mmol). En este caso la diferencia es que el complejo final tiene un

color rojo, pero no está disuelto en el THF, por lo tanto, se añade más THF para precipitarlo, obteniendo así un precipitado sólido en el fondo del tubo y una disolución de un color anaranjado, se separan ambas mediante cánula y se les hace un RMN.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Maqsood, S. R.; Islam, N.; Bashir, S.; Khan, B.; Pandith, A. H. Sigma Donor and Pi Acceptor Characteristics of Certain NN-Bidentate Ligands: A DFT Study. *J. Coord. Chem.* **2013**, *66* (13), 2308–2315. <https://doi.org/10.1080/00958972.2013.800866>.
- (2) Takeda, H.; Monma, Y.; Sugiyama, H.; Uekusa, H.; Ishitani, O. Development of Visible-Light Driven Cu(I) Complex Photosensitizers for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Front. Chem.* **2019**, *7* (JUN), 1–12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00418>.
- (3) Scaltrito, D. V.; Thompson, D. W.; O’Callaghan, J. A.; Meyer, G. J. MLCT Excited States of Cuprous Bis-Phenanthroline Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 243–266. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00309-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00309-X).
- (4) McCleverty, J. a. Jon A McCleverty. *Transition* **2003**, *1*, 97–115.
- (5) Wang, B.; Shelar, D. P.; Han, X. Z.; Li, T. T.; Guan, X.; Lu, W.; Liu, K.; Chen, Y.; Fu, W. F.; Che, C. M. Long-Lived Excited States of Zwitterionic Copper(I) Complexes for Photoinduced Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (3), 1184–1190. <https://doi.org/10.1002/chem.201405356>.
- (6) Sun, J.; Loehr, T. M.; Wilks, A.; de Montellano, P. R. O. Identification of Histidine 25 as the Heme Ligand in Human Liver Heme Oxygenase. *Biochemistry* **1994**, *33* (46), 13734–13740. <https://doi.org/10.1021/bi00250a026>.
- (7) Minagawa, J.; Mogi, T.; Gennis, R. B.; Anraku, Y. Identification of Heme and Copper Ligands in Subunit I of the Cytochrome Bo Complex in Escherichia Coli. *J. Biol. Chem.* **1992**, *267* (3), 2096–2104. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(18\)46057-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(18)46057-7).
- (8) Mitchell, D. M.; Aasa, R.; Adelroth, P.; Brzezinski, P.; Gennis, R. B.; Malmstrom, B. G. *FEBS Lett.* **1995**, *374*, 371–374.
- (9) Engl, S.; Reiser, O. Supporting Information Copper Makes the Difference : Visible-Light-Mediated Atom Transfer Radical Addition (ATRA) Reactions of Iodoform with Olefins
Table of Contents 1 General Information.
- (10) Nicholson, H.; Anderson, B. F.; Bland, T.; Shewry, S. C.; Tweedie, J. W.; Baker, E. N.

- Biochemistry 1997, 36, 341–346.
- (11) Guo, J.; Giedroc, D. P. Biochemistry 1997, 36, 730–742.
- (12) Larsen, A. F.; Ulven, T. Supporting Information Efficient Synthesis of 4,7-Diamino Substituted. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, 1–21.
- (13) Marino, S. F.; Regan, L. Chem. Biol. 1999, 6, 649–655.
- (14) Sarma, S.; DiGate, R. J.; Goodin, D. B.; Miller, C. J.; Guiles, R. D. Biochemistry 1997, 36, 5658–5668.
- (15) Toney, M. D.; Kirsch, J. F. Science 1989, 243, 1485–1488.
- (16) Zhang, Y.; Schulz, M.; Wächtler, M.; Karnahl, M.; Dietzek, B. Heteroleptic Diimine–Diphosphine Cu(I) Complexes as an Alternative towards Noble-Metal Based Photosensitizers: Design Strategies, Photophysical Properties and Perspective Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 356, 127–146. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.016>.
- (17) Sinha, S.; Das, S.; Sikari, R.; Parua, S.; Brandaõ, P.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Paul, N. D. Redox Noninnocent Azo-Aromatic Pincers and Their Iron Complexes. Isolation, Characterization, and Catalytic Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (22), 14084–14100. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02238>.
- (18) Korodi, F. A Simple New Synthetic Method for the Preparation Of 2-Aminoquinolines. *Synth. Commun.* **1991**, 21 (18–19), 1841–1846. <https://doi.org/10.1080/00397919108021774>.
- (19) Gary, L. (la) 9 L-4 3a R = H DR = i-Pr b R = Me e R = t-Bu CR = Et f R = Br a . AcOH-Pyr b . PhI (OgCH &. **1987**, 43 (21).
- (20) Nielsen, M. C.; Borch, J.; Ulven, T. Design, Synthesis and Evaluation of 4,7-Diamino-1,10-Phenanthroline G-Quadruplex Ligands. *Bioorganic Med. Chem.* **2009**, 17 (24), 8241–8246. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.09.055>.
- (21) Fay, D. L. 濟無No Title No Title No Title. *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952. **1967**,

, 128–135.

- (22) Goossen, L. J.; Linder, C.; Rodríguez, N.; Lange, P. P. Biaryl and Aryl Ketone Synthesis via Pd-Catalyzed Decarboxylase Coupling of Carboxylate Salts with Aryl Triflates. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (37), 9336–9349. <https://doi.org/10.1002/chem.200900892>.
- (23) Perrin, D.D.; Armarego, W.F.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ed,; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1988.

ANEXO I

En este anexo se aportan los RMN de todos los ligandos y complejos sintetizados.

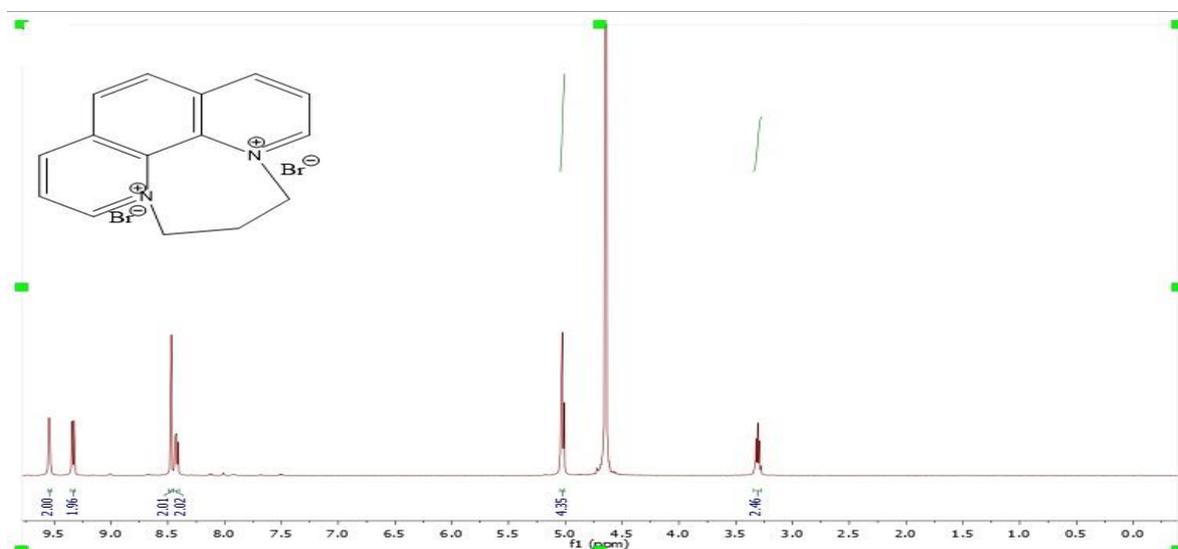


Figura 40. ^1H NMR (D_2O) de la síntesis del ligando MI-1.

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ = 9.70 (dd, J = 5.8, 1.3 Hz, 2H), 9.49 (dd, J = 8.4, 1.3 Hz, 2H), 8.63 (s, 2H), 8.58 (dd, J = 8.4, 5.7 Hz, 2H), 5.19 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 3.47 (p, J = 7.0 Hz, 2H).

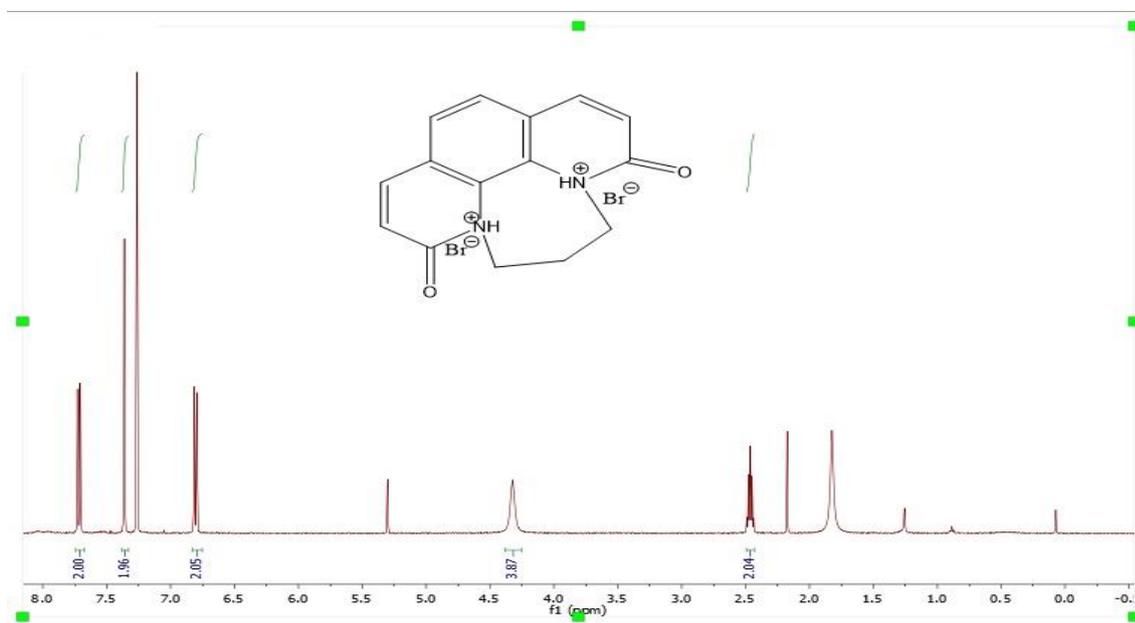


Figura 41. ^1H NMR (CDCl_3) de la síntesis del ligando MI-2.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.70 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 6.78 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 4.30 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 2.44 (p, J = 6.6 Hz, 2H).

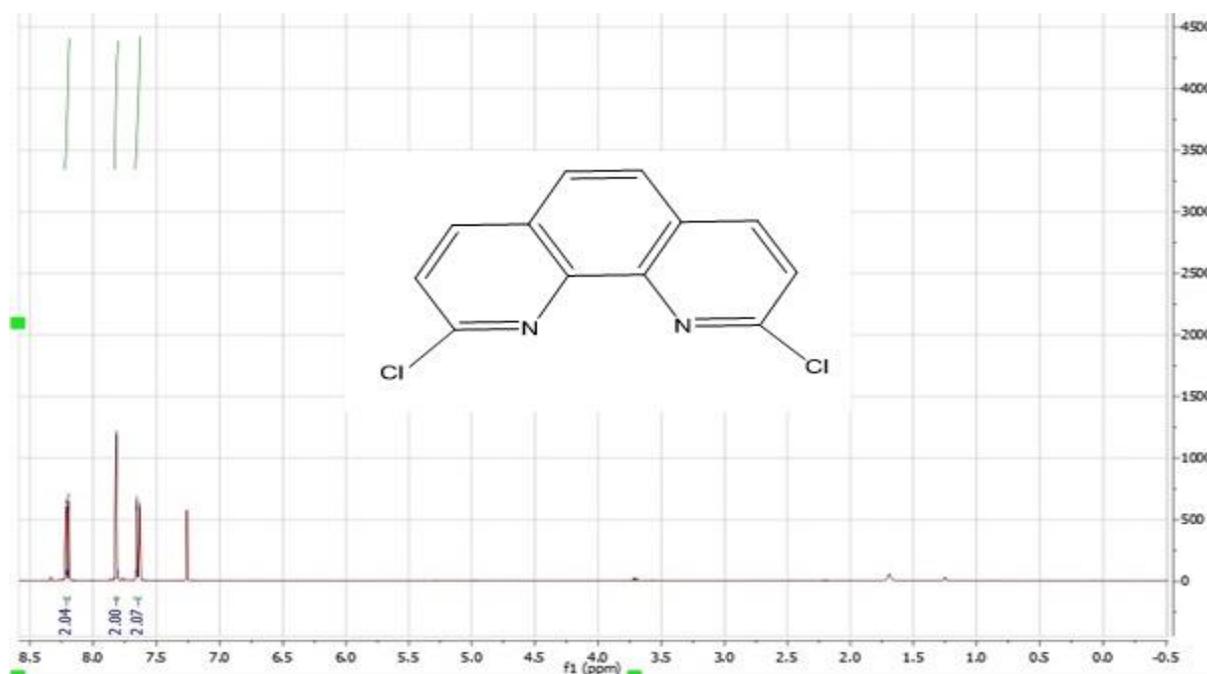


Figura 42. ^1H NMR (CDCl_3) de la síntesis del ligando MI-3.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.21 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 0.7$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Hz, 2H).

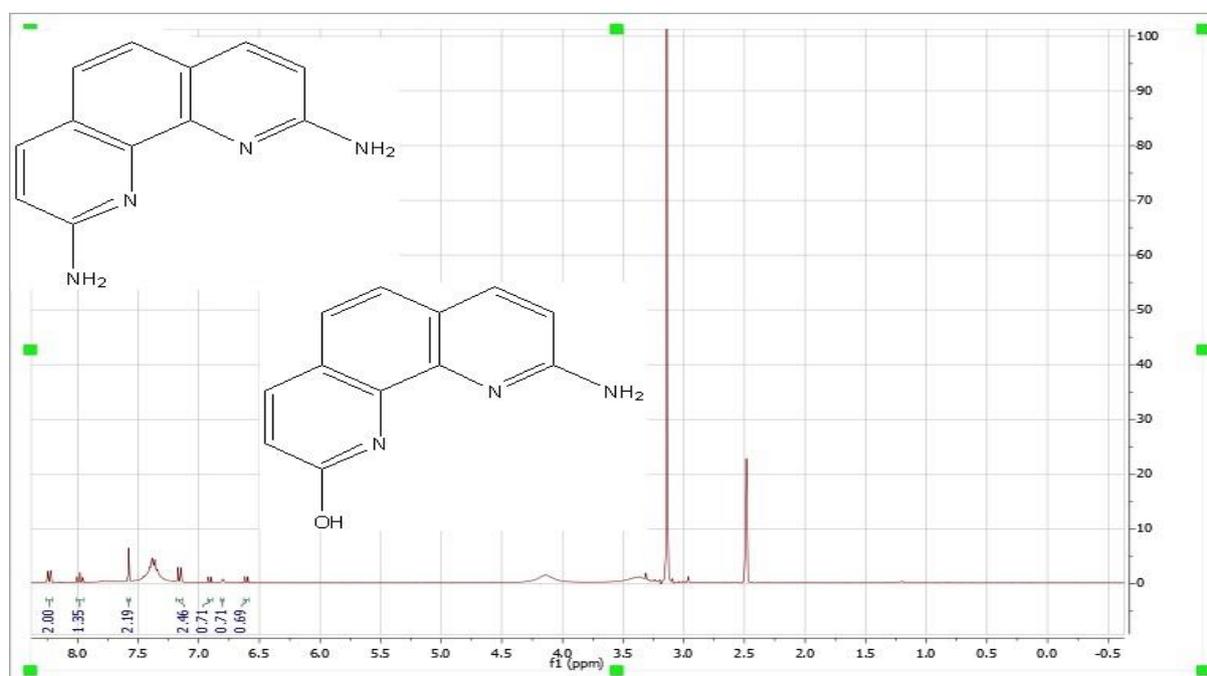


Figura 43. ^1H NMR (D_2O) de la síntesis del ligando MI-4.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.98 (dd, $J = 9.9, 8.8$ Hz, 1H), 7.58 (s, 2H), 7.46 – 7.30 (m, 28H), 7.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H).

Las señales de la 2,9-diamin-1,10-fenantrolina serían las de 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.58 (s, 2H) y 7.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H). El resto de las señales se atribuyen al ligando asimétrico donde algunas quedan solapadas lo cual hace que sea difícil identificar todas las señales.

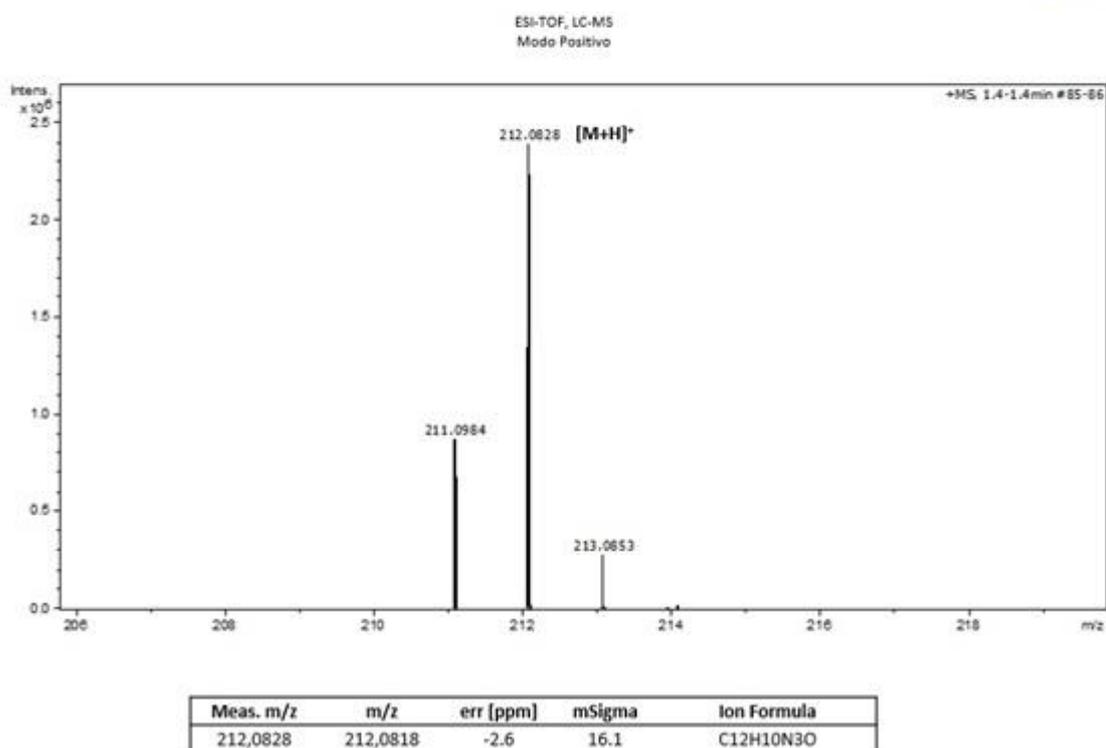


Figura 44. Espectro de masas del ligando MI-4

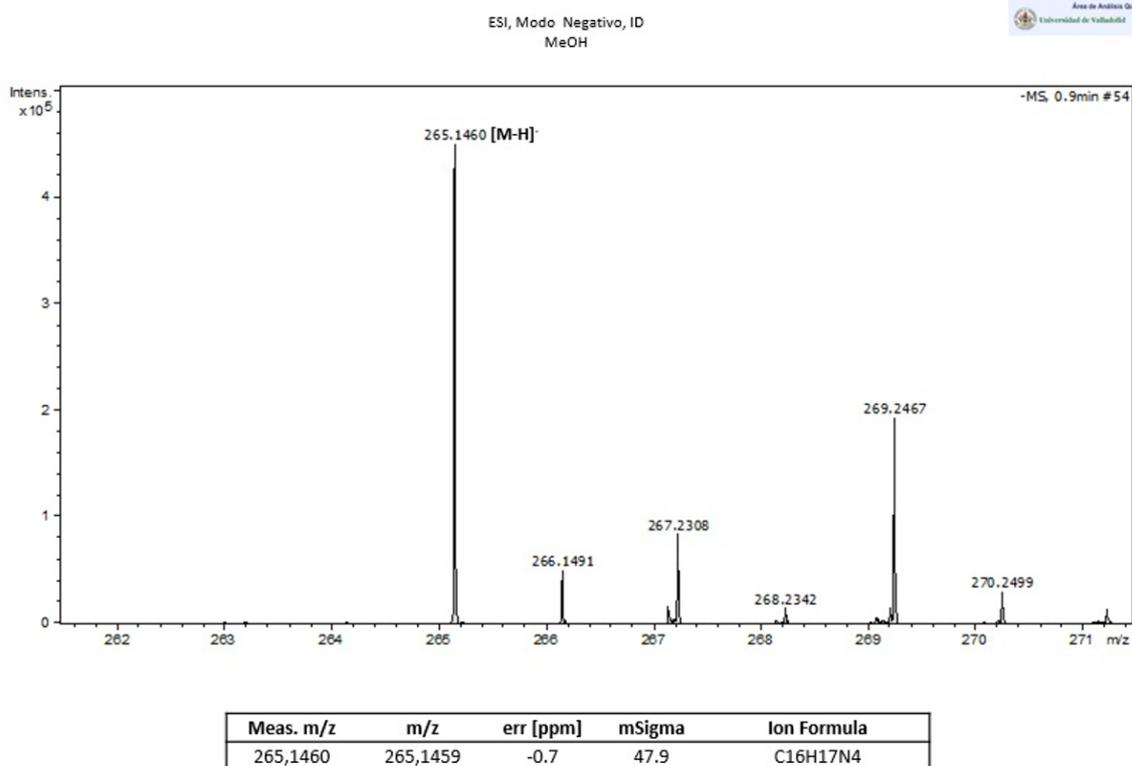


Figura 45. Espectro de masas del ligando MI-5

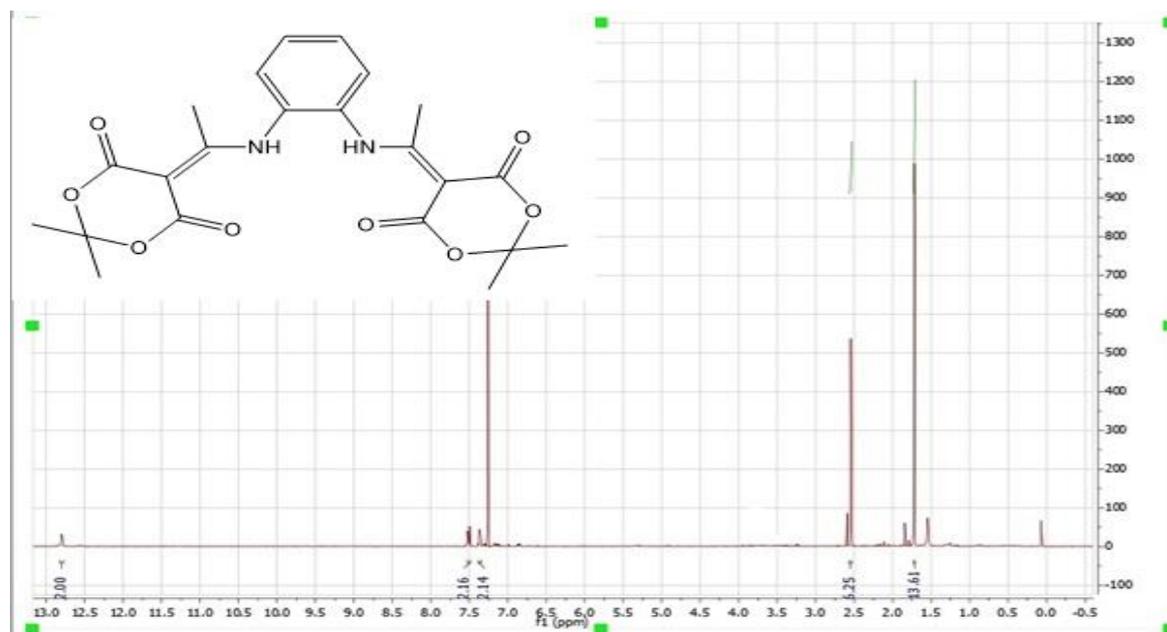


Figura 46. ^1H NMR (CDCl_3) de la síntesis del ligando MI-11.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 12.77 (s, 2H), 7.50 (dd, $J = 5.8, 3.6$ Hz, 2H), 7.35 (dd, $J = 5.8, 3.6$ Hz, 2H), 2.52 (s, 6H), 1.70 (s, 12H)

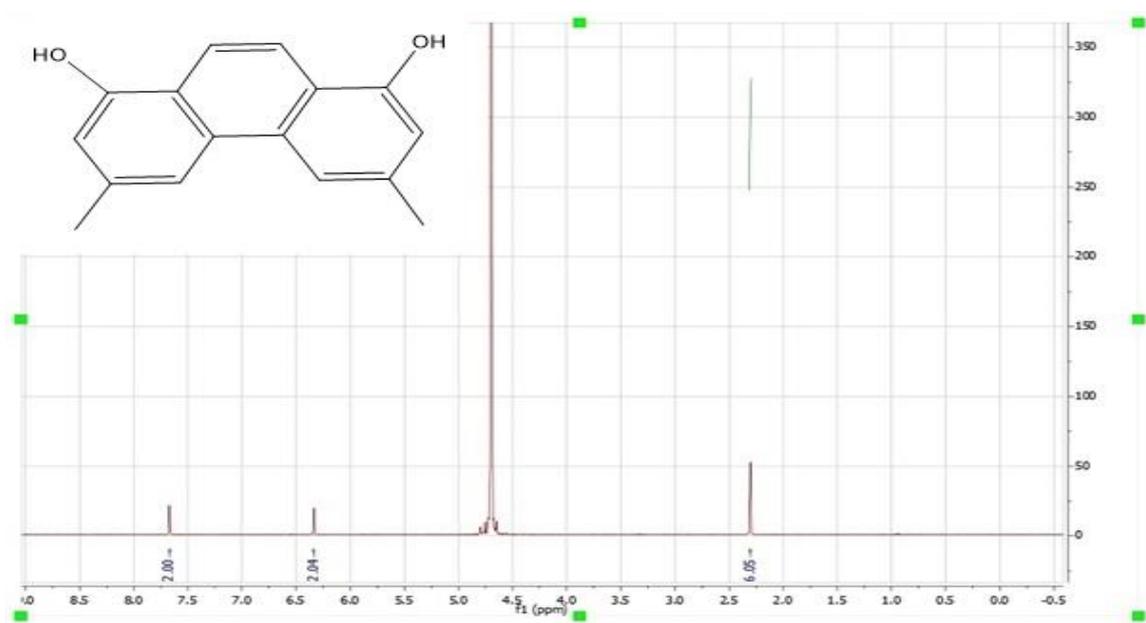


Figura 47. ^1H NMR (NaOH in D_2O) de la síntesis del ligando MI-12.

^1H NMR (400 MHz, NaOH in D_2O) δ 7.63 (s, 2H), 6.22 (s, 2H), 2.28 (s, 6H).

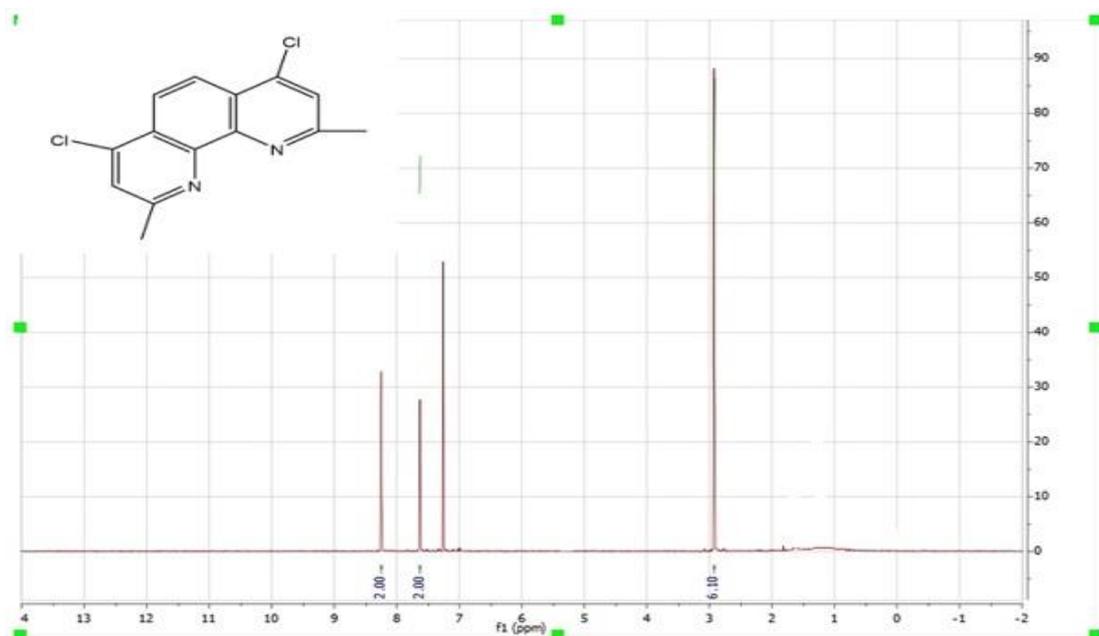


Figura 48. ^1H NMR (CDCl_3) de la síntesis del ligando MI-13.

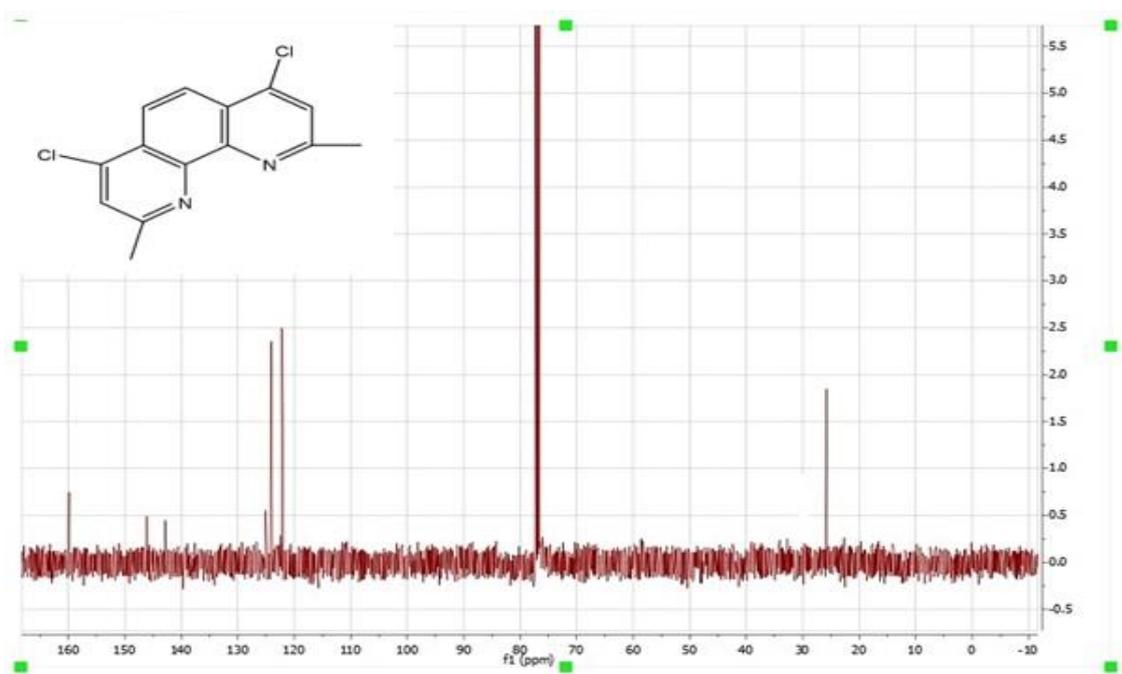


Figura 49. ^{13}C NMR (CDCl_3) de la síntesis del ligando MI-13.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.24 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 2.93 (s, 6H);

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160.0, 146.2, 143.0, 125.2, 124.3, 122.3, 26.0

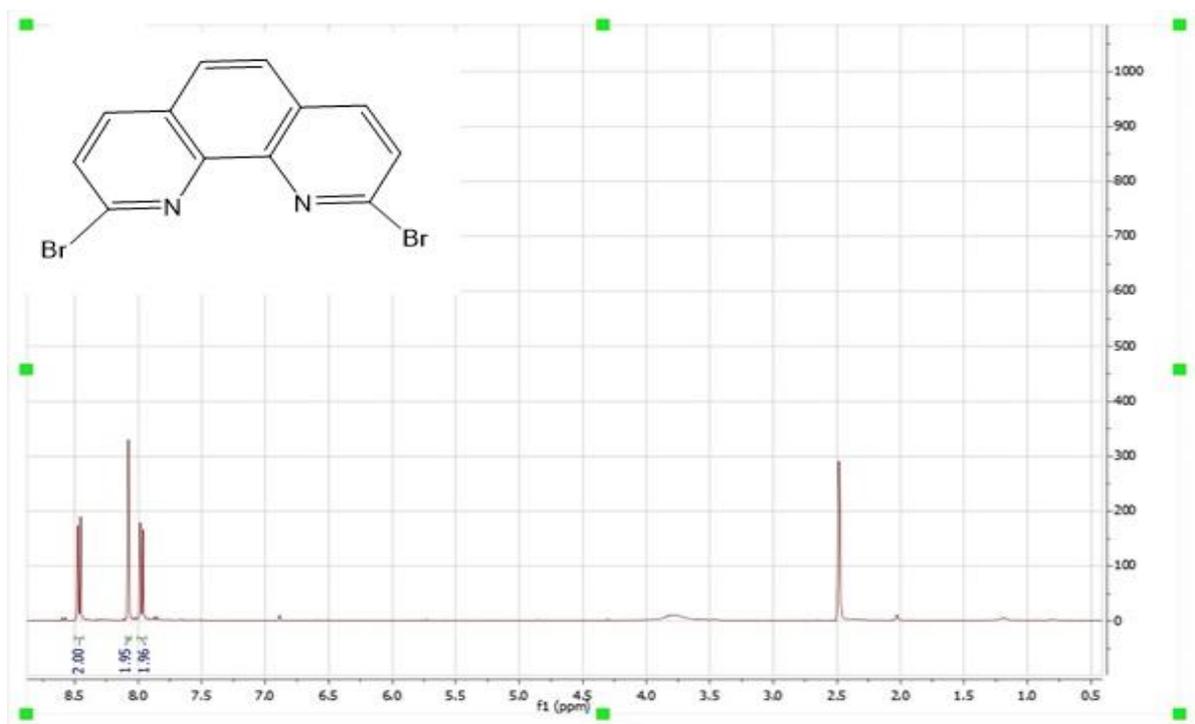


Figura 50. ^1H NMR (DMSO-d_6) de la síntesis del ligando MI-14.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H).

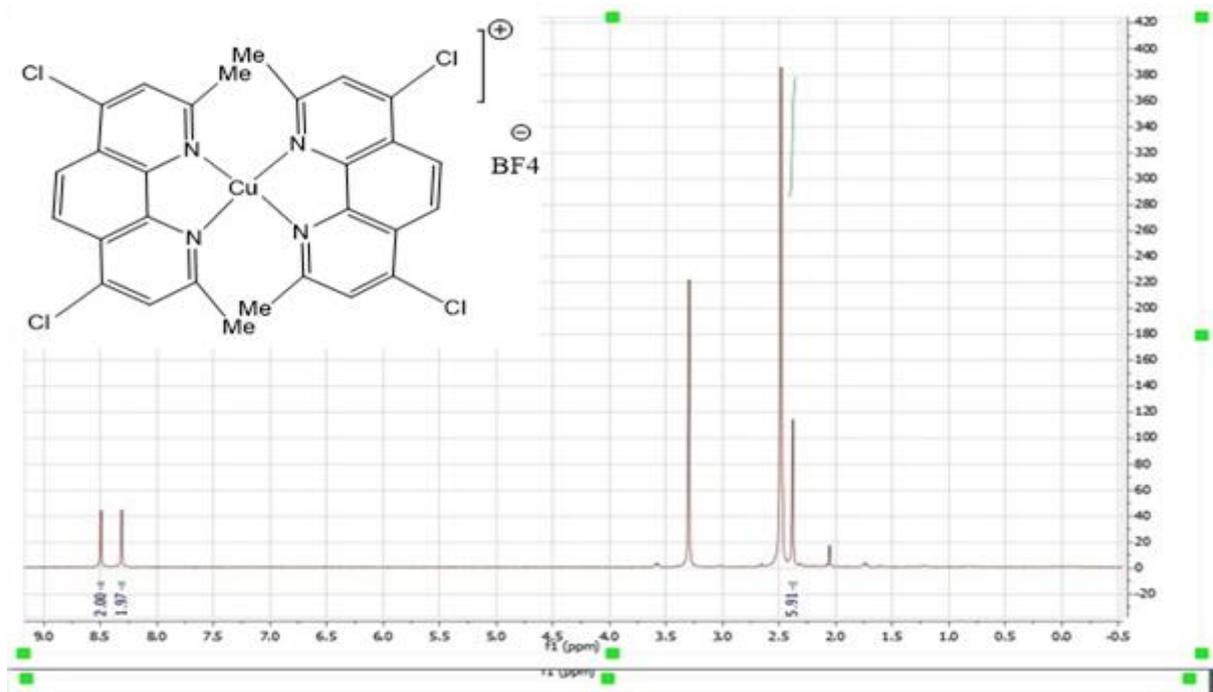


Figura 51. ^1H NMR (DMSO- d_6) de la síntesis del complejo MI-16.

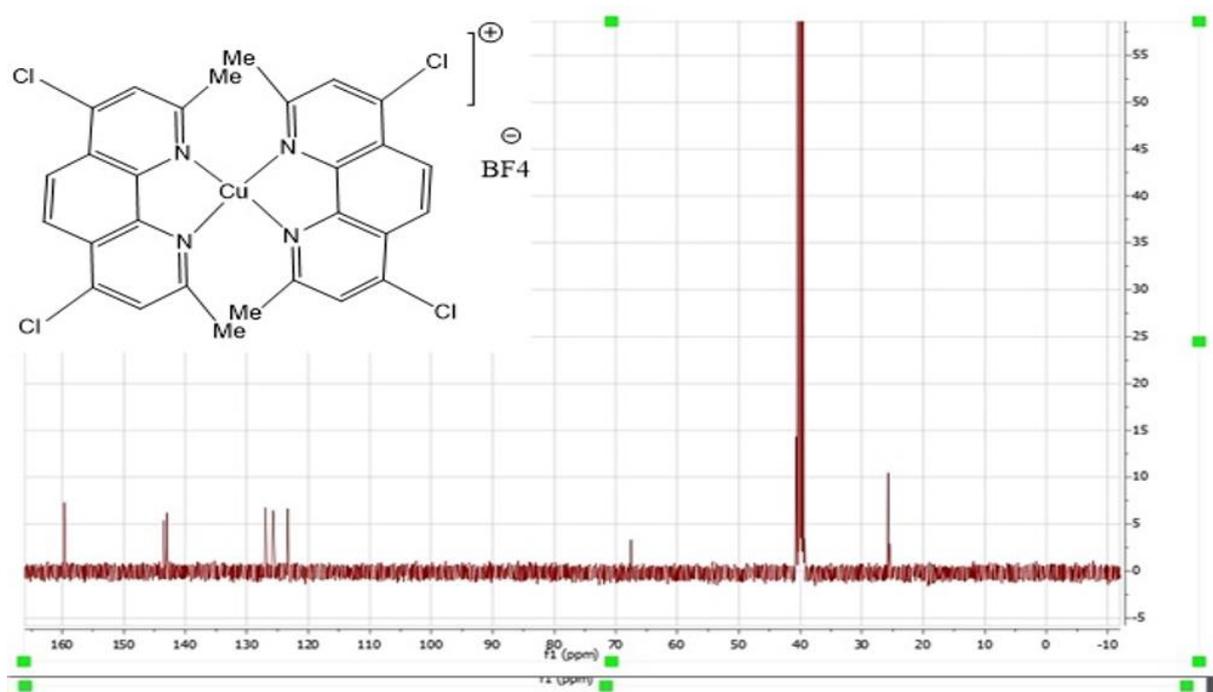


Figura 52. ^{13}C NMR (DMSO- d_6) de la síntesis del complejo MI-16.

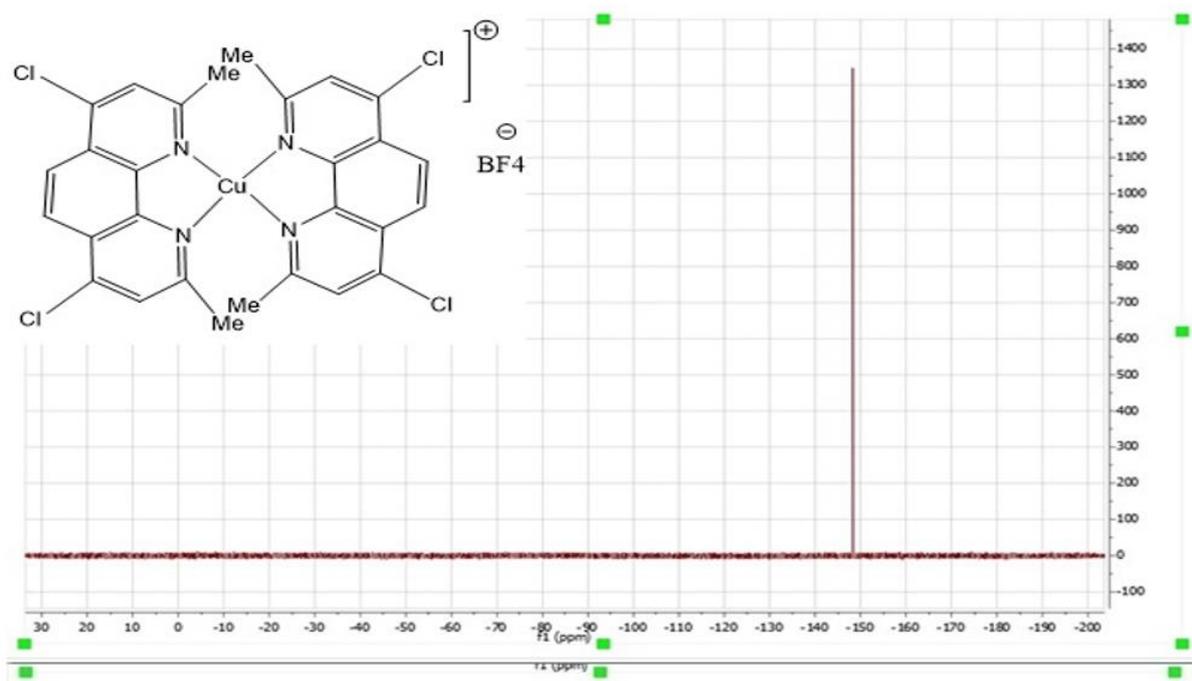


Figura 53. ^{19}F NMR (DMSO- d_6) de la síntesis del complejo MI-16.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.49 (s, 2H), 8.31 (s, 2H), 2.38 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 159.63, 143.49, 142.90, 126.94, 125.75, 123.32, 67.46, 25.75.

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -148.28.

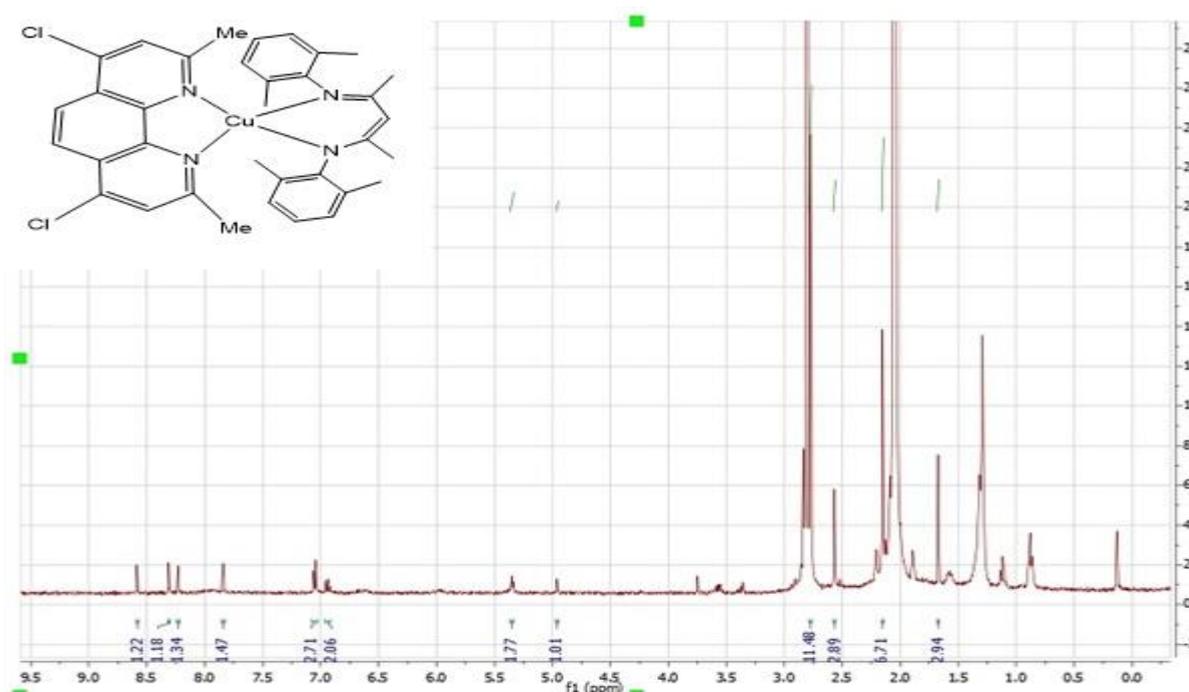


Figura 54. ^1H NMR (acetone- d_6) de la síntesis del complejo MI-17.

