



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Química Sintética e Industrial

Complejos de rutenio(II) con ligandos pirazolilamidino

Autor: Daniel Sanz Pastor

Tutores: Héctor Barbero Sanz Juan

Alberto Díez de la Varga

*Agradecimientos a mi profesor Fernando Villafañe, por su ayuda y visión desde que
entré en el MIOMet, y a Elena Cuéllar, por enseñarme a andar en el laboratorio,
cuando yo solo sabía gatear.*

ÍNDICE

1 Resumen del trabajo	6
1.1 Resumen	6
1.2 Abstract	6
2 Introducción	8
3 Objetivos y plan de trabajo	10
4 Parte experimental	12
4.1 Comentarios generales y metodología empleada	12
4.1.1 Espectroscopía de RMN	12
4.1.2 Difracción de rayos X de monocristal.....	13
4.2 Métodos preparativos y caracterización de los complejos sintetizados	14
4.2.1 <i>trans</i> -[Ru(NCMe) ₄ (pzH) ₂](PF ₆) ₂ , 1a	14
4.2.2 <i>trans</i> -[Ru(NCMe) ₄ (indzH) ₂](PF ₆) ₂ , 2a	15
4.2.3 <i>trans</i> -[Ru(NCMe) ₄ (dmpzH) ₂](PF ₆) ₂ , 3a	15
4.2.4 <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 2a	15
4.2.5 <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)indz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 2b ...	16
4.2.6 <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 2c	17
4.2.7 <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3a	17
4.2.8 <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)indz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3a	18
4.2.9 <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3c	18
4.2.10 <i>mer</i> -[Ru(NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₃](PF ₆) ₂ , 4a	19
5 Discusión de resultados	20
5.1 Complejos con ligandos pirazol coordinados.	20
5.1.1 Caracterización cristalográfica de <i>trans</i> - [Ru(NCMe) ₄ (dmpzH) ₂](PF ₆) ₂	20
5.2 Complejos con ligandos pirazolilamidino	22
5.2.1 Síntesis de complejos con ligandos pirazolilamidino	22
5.2.2 Síntesis de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² - N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 2c	22

5.2.3 Caracterización de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 2c	24
5.3 Procesos de fotoisomerización	32
5.3.1 Espectros de absorción y emisión de 1c , 2a y 2b	32
5.3.1.1 Espectros de absorción	32
5.3.1.2 Espectros de emisión	34
5.3.2 Fotoisomerización de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz*- κ^2 -N,N) ₂](PF ₆) ₂	36
5.3.3 Caracterización de los fotoisómeros	37
5.3.3.1 Caracterización en disolución de <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3a	37
5.3.3.2 Caracterización cristalográfica de <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3b	42
5.3.3.3 Caracterización de <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) ₂](PF ₆) ₂ , 3c	44
5.4 Reactividad de los compuestos sintetizados	50
5.4.1 Caracterización de <i>mer</i> -[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) ₃](PF ₆) ₂ , 4a ..	50
5.5 Estudios computacionales	61
6 Conclusiones	63
7 Listado de Tablas y Figuras	64
8 Bibliografía	70
9 Anexos.....	72

Listado de abreviaturas

En general

pzH	pirazol
indzH	indazol
dmpzH	3,5-dimetilpirazol
MeCN	acetonitrilo
h	horas
min	minutos
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
COSY	COrrelarion SpectroscopY
TOCSY	TOtal Correlation Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser SpectroscopY

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear:

s	singlete
d	doblete
t	triplete
m	multiplete
Hz	Hercios
ppm	Partes por millón

1 Resumen del trabajo

1.1 Resumen

En este trabajo se sintetizan los complejos con dos pirazoles coordinados *trans*- $[\text{Ru}(\text{pz}^*\text{H})_2(\text{NCMe})_4]^{2+}$ (pz^*H = pirazol, indazol, dimetilpirazol). A partir de ellos se obtienen los correspondientes complejos pirazolilamidino *cis,trans,cis*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2]^{2+}$, como resultado de la inserción del triple enlace carbono-nitrógeno del acetonitrilo en el enlace N-H del pirazol. Estos complejos *cis,trans,cis* se someten a irradiación con luz tanto visible como UV, obteniéndose los fotoisómeros *trans,trans,trans*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2]^{2+}$.

Uno de los objetivos últimos del trabajo es acceder a complejos con tres ligandos bidentados nitrógeno-dadores del tipo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Para ello, se estudia la reactividad de los complejos sintetizados frente a pirazoles, lo que ha permitido obtener el compuesto *mer*- $[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_3]^{2+}$.

Tras el proceso de síntesis de los complejos se procede a su determinación estructural, tanto en disolución como en estado sólido. Los complejos sintetizados en este trabajo han sido caracterizados por RMN y en algunos casos por difracción de rayos-X de monocristal.

1.2 Abstract

Complexes with two coordinated pyrazoles *trans*- $[\text{Ru}(\text{pz}^*\text{H})_2(\text{NCMe})_4]^{2+}$ (pz^*H = pyrazol, indazol, dimethylpyrazol) are herein synthesized and characterized. The corresponding pyrazolilamidino complexes *cis,trans,cis*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2]^{2+}$ are obtained from them, as a result of the insertion of the carbon-nitrogen triple bond of acetonitrile into the N-H bond of pyrazole. This *cis,trans,cis* complexes are irradiated with electromagnetic radiation, both visible and UV, yielding the photoisomers *trans,trans,trans*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2]^{2+}$.

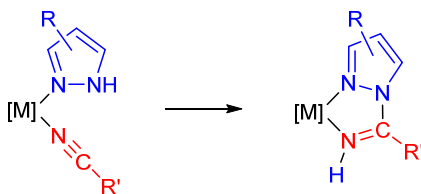
One of the final objectives of this work is obtaining complexes with three bidentate, nitrogen-donor ligands, similar to $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ species. For that matter, the reactivity of the synthesized complexes toward pyrazoles has been explored, leading to the complex *mer*- $[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_3]^{2+}$.

After the synthesis of the complexes, the structural determination is carried out, both in solid state and in solution. All the complexes synthesized in this work have been characterized by NMR and in several cases by monocristal X-Ray diffraction.

2 Introducción

Los primeros complejos pirazoliloamidino de rutenio(II) fueron descritos hace más de 30 años y los precedentes publicados desde entonces son relativamente escasos.¹⁻⁵ Nuestro grupo ha descrito recientemente diversos complejos pirazolilamidino de rutenio(II) que presentan propiedades físicas y químicas de interés, como su luminiscencia, su actividad fotocatalítica o sus propiedades citotóxicas.^{6,7}

Los complejos pirazolilamidino se obtienen *in situ* por acoplamiento de un nitrilo con un pirazol previamente coordinados a un fragmento metálico (Esquema 1). El método permite la obtención sencilla e inmediata de una amplia variedad de ligandos pirazolilamidino con diferentes características electrónicas y estéricas, lo que constituye una evidente ventaja frente al uso de otros ligandos quelato bidentados nitrógeno-dadores más tradicionales del tipo 2,2'-bipiridilo (bipy), en los que la introducción de sustituyentes requiere complicados y largos procesos sintéticos. Nuestro grupo ha publicado un estudio demostrando que la síntesis de ligandos pirazolilamidino es un proceso intramolecular, reversible, y está catalizado por bases.⁸



Esquema 1: Reacción de acoplamiento intramolecular entre un pirazol y un nitrilo coordinados para obtener un ligando pirazolilamidino.

Otra característica interesante de los ligandos pirazolilamidino se basa en las diferentes propiedades dadoras de los dos nitrógenos coordinados y en la deslocalización electrónica que se extiende por todo el ligando, lo que permite que puedan tener aplicaciones en procesos de transferencia electrónica y en fenómenos de fotoluminiscencia. Hay que recordar que los compuestos del tipo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ han sido profusamente estudiados durante las últimas décadas debido a estas y a otras propiedades de interés, como su actividad en células solares, como biosensores, o como catalizadores, por ejemplo.⁹⁻¹⁴

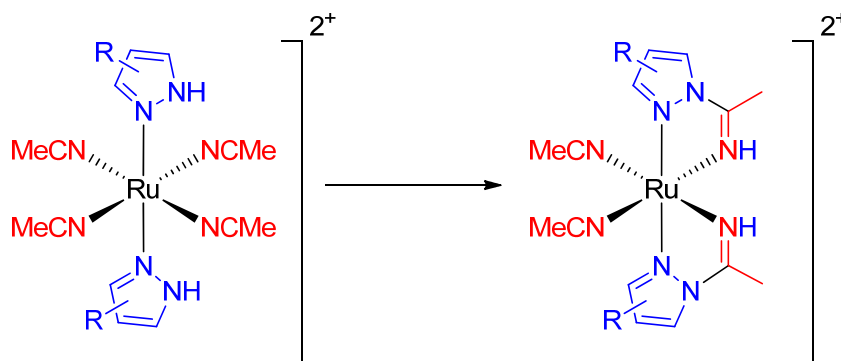
Como se deduce del Esquema 1, la síntesis de complejos pirazolilamidino se ve facilitada si se dispone de los complejos precursores que contienen coordinados a la vez un ligando pirazol y un ligando nitrilo, y esta ha demostrado ser la estrategia de síntesis más adecuada.^{7,8,15,16} De ahí el interés de los procesos sintéticos para obtener complejos de rutenio(II) con ligandos pirazol, que generalmente requieren calentamientos a altas temperaturas, a menudo con largos tiempos de reacción, dada la inercia química característica de la configuración d^6 para metales de transición del segundo y tercer periodo. Una de las mejores vías alternativas al calentamiento convencional se basa en el uso de la radiación microondas (MW), debido a su menor consumo energético y su alta selectividad.^{17,18}

En un trabajo de nuestro grupo⁷ hemos obtenido algunos resultados preliminares que nos han permitido acceder a la síntesis de compuestos pirazolilamidino del tipo *cis,trans,cis*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2](\text{PF}_6)_2$ (pz^* = pirazolil, indazolil) (Esquema 2). Sin embargo, algunos de los procesos de síntesis no estaban optimizados y la caracterización de algunos complejos no pudo completarse. En el presente trabajo se completan los estudios anteriores, y además se estudian los procesos de fotoisomerización de la familia de complejos *cis,trans,cis*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2](\text{PF}_6)_2$.

3 Objetivos y plan de trabajo

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Máster son:

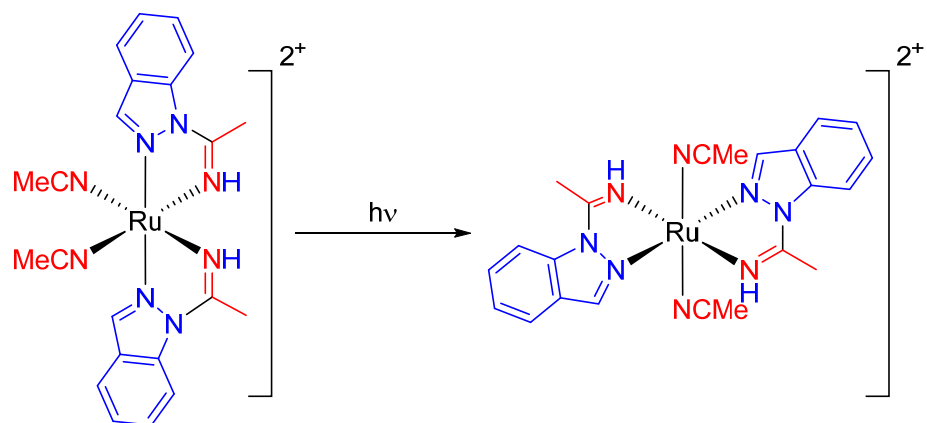
1) Síntesis y caracterización de la familia completa de los complejos *cis,trans,cis*-bis(pirazolilamidino) (Esquema 2).



Esquema 2: Síntesis de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz^{*}-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (pz^{*} = pz (**2a**), indz (**2b**), dmpz (**2c**)).

2) Estudio de la reactividad de los complejos *cis,trans,cis*-bis(pirazolilamidino) en dos procesos:

- a) Reacciones de fotoisomerización. Esta opción se basa en un proceso de isomerización recientemente detectado en nuestro grupo de investigación con el grupo indazolilo,⁷ en el que el compuesto *cis,trans,cis*-bis(pirazolilamidino) representado en el Esquema 2 se isomeriza en presencia de luz visible al isómero *trans,trans,trans* (Esquema 3). El objetivo concreto es extender este proceso al resto de compuestos sintetizados y caracterizar al completo los productos finales.



Esquema 3: Fotoisomerización del complejo *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2b**).

- b) Reacciones de sustitución de los ligandos acetonitrilo por ligandos pirazol. El objetivo final es acceder a diferentes especies como las representadas en la Figura 1, que contienen coordinados tres pirazolilamidino (Figura 1).

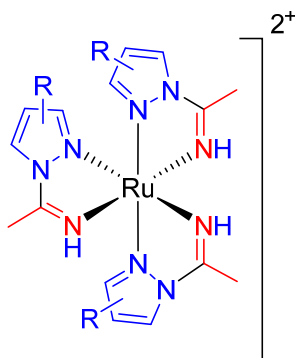


Figura 1: Complejo con tres ligandos pirazolilamidino objetivo final del trabajo (se representa el isómero *mer*).

4 Parte experimental

4.1 Comentarios generales y metodología empleada

Las reacciones descritas en el presente trabajo utilizando métodos convencionales se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk. Se ha evitado en lo posible el contacto de las disoluciones de los compuestos con el aire y la humedad atmosférica. Los disolventes se han purificado de acuerdo con los procedimientos convencionales y se desoxigenaron antes de ser empleados haciendo pasar una corriente de N₂ o mediante sucesivos ciclos vacío-nitrógeno. Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación previa, excepto el DMSO, que se secó con zeolitas y se destiló bajo N₂ en presencia de CaH₂ antes de su uso. Las reacciones que requieren tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños de parafina controlando la temperatura mediante un termopar.

Las reacciones asistidas por radiación microondas fueron llevadas a cabo en un reactor *Anton Para Monowave 300* que alcanza temperaturas de hasta 200 °C y opera a presiones entre 3 y 10 bares, usando viales acondicionados para tal fin de 10 mL. Estas reacciones se llevaron a cabo sin exclusión de aire.

Las operaciones para aislar los sólidos finales (centrifugado, decantación, filtración, lavados, etc) se realizaron sin exclusión de aire.

Los productos de partida *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄]¹⁹ y *trans*-[RuCl₂(NCMe)₄]²⁰ fueron preparados según métodos bibliográficos.

4.1.1 Espectroscopía de RMN

Los espectros de RMN se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid, en el espectrómetro *MR 400* de *Agilent* (400 MHz, 2 canales) con una sonda OneNMR a temperatura ambiente y el espectrómetro *Agilent DDR2 500 MHz* equipado con una sonda fría. En todos los casos se empleó la señal de deuterio para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético ("lock"). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan por partes por millón (*ppm*), siendo valores positivos los que indican desplazamientos a

frecuencias mayores o campos más bajos. Todos los espectros están referidos al pico del disolvente residual interno para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Los espectros de ^{13}C se han efectuado con desacoplamiento total de protón, lo que se expresa como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. La asignación de los datos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y ^1H RMN se han llevado a cabo mediante la realización de experimentos 2D homo y heteronucleares, principalmente, TOCSY, NOESY, HSQC y HMBC, y teniendo en cuenta las intensidades relativas de las señales de resonancia.

En la Figura 2 se recoge la numeración de los átomos de carbono e hidrógeno de los fragmentos (a) pzH (b) indzH y (c) dmpzH utilizada en las asignaciones de las señales.

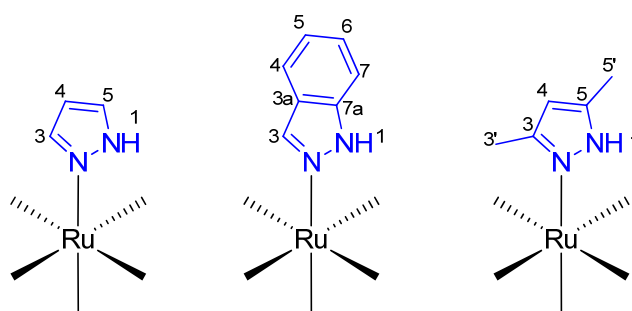


Figura 2: Numeración de átomos para la asignación por RMN de los protones y carbonos.

4.1.2 Difracción de Rayos X de monocristal

Para la determinación de estructuras por difracción de rayos X se ha utilizado el difractómetro *SuperNova, Dual, Cu at zero, Atlas*. La resolución y el tratamiento de datos ha sido realizado por el Dr. Daniel Miguel San José y la estudiante de doctorado Clara del Carmen Rodríguez. Tras observar al microscopio los cristales obtenidos, se seleccionó el más adecuado para el análisis y se colocó en el difractómetro.

Durante la recogida de datos el cristal permaneció a 297.15 K. La estructura se resolvió utilizando Olex2, con el programa de resolución de estructuras ShelXT, utilizando métodos directos y el paquete de refinamiento SHELXL con minimización por mínimos cuadrados. Los cristales se obtuvieron por difusión lenta en un disolvente donde son menos solubles los compuestos, generalmente éter, de una disolución del complejo, en MeCN. Los disolventes empleados en cada caso se detallan en la preparativa de cada

compuesto. Se han obtenido las estructuras de los siguientes complejos cuyos datos cristalográficos y de refinamiento se recogen en las tablas del anexo.

- $\text{RuC}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$ (**1c**)
- $\text{RuC}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$ (**2c**)
- $\text{RuC}_{22}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$ (**3b**)
- $\text{RuC}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$ (**3c**)
- $\text{RuC}_{14}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$ (**4a**)

4.2 Métodos preparativos y caracterización de los complejos sintetizados

4.2.1 *trans*-[Ru(NCMe)₄(pzH)₂](PF₆)₂, **1a**

Una mezcla de *trans*-[RuCl₂(MeCN)₄]²⁰ (67 mg, 0.2 mmol), pzH (28 mg, 0.4 mmol) y NH₄PF₆ (66 mg, 0.4 mmol) se calienta en un reactor microondas durante 1 h a 100°C, usando agua desionizada (3 mL) como disolvente. El sólido obtenido se decanta y lava con agua desionizada (3 x 1 mL). A continuación, el sólido se seca a la línea de vacío y se lava con etanol (3 x 1 mL) y con éter (3 x 1 mL). Para cristalizar el complejo se disuelve en la mínima cantidad de acetonitrilo (5 mL aprox.) y se añade dietiléter (70 mL aprox), formando un sistema bifásico, para que se produzca una difusión lenta, obteniendo cristales blancos. El rendimiento es de 76 mg (55%).

¹H NMR (400 MHz, Acetona-d₆): 12.56 (s, H¹, 2H), 8.06 (d, *J* = 3.0 Hz, H⁵, 2 H), 8.05 (s, H³, 2 H), 6.62 (s, H⁴, 2 H), 2.63 (s, NCCH₃, 12 H).

¹³C NMR (101 MHz, Acetona-d₆): 144.18 (C³, 2 C), 132.88 (C⁵, 2 C), 126.47 (NCCH₃, 4 C), 107.35 (C⁴, 2 C), 2.97 (NCCH₃, 4 C).

4.2.2 *trans*-[Ru(NCMe)₄(indzH)₂](PF₆)₂, **1b**

Una mezcla de *trans*-[RuCl₂(MeCN)₄] (67 mg, 0.2 mmol), indzH (47 mg, 0.4 mmol) y NH₄PF₆ (65 mg, 0.4 mmol) se calienta en un reactor microondas durante 1 h a 100°C, usando agua desionizada (3 mL) como disolvente. El sólido obtenido se aísla como **1a**. Se obtiene **1b** como cristales amarillos. El rendimiento es de 117 mg (74 %).

¹H NMR (400 MHz, Acetona-d₆): 12.64 (s, H¹, 2 H), 8.78 (s, H³, 2 H), 7.88 (d, *J* = 8.2 Hz, H⁷, 1 H), 7.71 (d, *J* = 8.6 Hz, H⁴, 2 H), 7.55 (dd, *J* = 8.4, 7.1 Hz, H⁶, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 7.6, 6.9 Hz, H⁵, 2 H), 2.67 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (101 MHz, Acetona-d₆): 142.02 (C^{7a}, 2 C), 140.34 (C³, 2 C), 128.36 (C⁶, 2 C), 127.01 (NCCH₃, 4 C), 123.39 (C^{3a}, 2 C), 122.10 (C⁵, 2 C), 120.24 (C⁷, 2 C), 109.92 (C⁴, 2 C), 3.15 (NCCH₃, 4 C).

4.2.3 *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂, **1c**

Una mezcla de *trans*-[RuCl₂(MeCN)₄] (67 mg, 0.2 mmol), dmpzH (38 mg, 0.4 mmol) y NH₄PF₆ (66 mg, 0.4 mmol) se calienta en un reactor microondas durante 1 h a 100°C, usando agua desionizada (3 mL) como disolvente. El sólido obtenido se aísla como **1a**. Se obtiene **1c** como cristales verdes. El rendimiento es de 92 mg (62%).

¹H NMR (400 MHz, Acetona-d₆): 11.53 (s, H¹, 2 H), 6.14 (s, H⁴, 2 H), 2.68 (s, NCCH₃, 12 H), 2.46 (s, CH₃, H^{3'}, 6 H), 2.36 (s, CH₃, H^{5'}, 6 H).

¹³C NMR (101 MHz, Acetona-d₆): 154.71 (C³, 2 C), 143.83 (C⁵, 2 C), 127.62 (NCCH₃, 4 C), 107.28 (C⁴, 2 C), 13.27 (CH₃, C^{3'}, 2 C), 9.86 (CH₃, C^{5'}, 2 C), 3.16 (NCCH₃, 2 C).

4.2.4 *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **2a**

La síntesis y caracterización de este compuesto ha sido descrita previamente por nuestro grupo de investigación.⁶

Se disuelve *trans*-[Ru(NCMe)₄(pzH)₂](PF₆)₂ (138 mg, 0.2 mmol) en MeCN (3 mL) en un matraz Schlenk. Se añaden 0.1 mL de NaOH 0,02 M (0.002 mmol) y se deja agitando 24

h a temperatura ambiente. Para cristalizar el complejo se añade a la disolución anterior dietiléter (70 mL aprox.), formando un sistema bifásico, para que se produzca una difusión lenta, y se enfría a -20°C hasta que se obtienen cristales amarillos. El rendimiento es de 120 mg (87%).

¹H NMR (400 MHz, Acetona-d⁶): 10.51 (s, NH, 2H), 8.79 (d, $J = 3.2$ Hz, H⁵, 2 H), 8.55 (d, $J = 2.0$ Hz, H³, 2 H), 7.02 (dd, $J = 3.2, 2$ Hz, H⁴, 2 H), 2.89 (s, N=CCH₃, 6 H), 2.53 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (101 MHz, Acetona-d⁶): 163.38 (N=CCH₃, 2 C), 147.04 (C³, 2 C), 133.31 (C⁵, 2 C), 125.52 (NCCH₃, 2 C), 111.09 (C⁴, 2 C), 17.44 (N=CCH₃, 2 C), 2.67 (NCCH₃, 2 C).

4.2.5 *cis,trans,cis* -[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **2b**

La síntesis de este compuesto ha sido descrita previamente en nuestro grupo de investigación.⁶

Se disuelve *trans*-[Ru(NCMe)₄(indzH)₂](PF₆)₂ (158 mg, 0.2 mmol) en MeCN (3 mL) en un matraz Schlenk. Se añaden 0.1 mL de NaOH 0,02 M (0.002 mmol) y se deja agitando 24 h a temperatura ambiente. Se procede como **2a** y se obtiene **2b** como cristales amarillos. El rendimiento es de 145 mg (92%).

¹H NMR (400 MHz, Acetona-d⁶): 10.12 (s, NH, 2 H), 9.32 (s, H³, 2 H), 8.18 (dt, $J = 8.6, 0.9$ Hz, H⁷, 1 H), 8.09 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, H⁴, 2 H), 7.77 (ddd, $J = 8.5, 7.2, 1.2$ Hz, H⁵, 2 H), 7.61 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 0.8$ Hz, H⁶, 2 H), 3.18 (s, N=CCH₃, 6 H), 2.51 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (101 MHz, Acetona-d⁶): 163.73 (N=CCH₃, 2 C), 144.34 (C³, 2 C), 139.77 (C^{3a}, 2 C), 130.24 (C⁵, 2 C), 126.57 (C^{7a}, 2 C), 125.27 (NCCH₃, 2 C), 124.87 (C⁶, 2 C), 121.81 (C⁴, 2 C), 111.81 (C⁷, 2 C), 19.94 (N=CCH₃, 2 C), 2.76 (NCCH₃, 2 C).

4.2.6 *cis,trans,cis* -[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **2c**

Se disuelve *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpz)₂](PF₆)₂ (75 mg, 0.1 mmol) en MeCN (1 mL) en un matraz Schlenk. Se añaden 0.05 mL de NaOH 0,02 M (0.001 mmol) y se deja a 40°C durante 2 días. Se procede como para **2a** y se obtiene **2c** como cristales verdes. El rendimiento es de 61 mg (81%).

¹H NMR (500 MHz, Acetona-d₆): 10.33 (s, NH, 2 H), 6.58 (s, H⁴, 2 H), 2.92 (d, *J* = 1.2 Hz, N=CCH₃, 6 H), 2.79 (s, CH₃, H^{5'}, 6 H), 2.62 (s, CH₃, H^{3'}, 6 H), 2.51 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (126 MHz, Acetona-d₆): 164.6 (N=CCH₃), 158.2 (C³, 2 C), 145.4 (C⁵, 2 C), 125.9 (NCCH₃, 4 C), 113.3 (C⁴, 2 C), 20.0 (N=CCH₃, 2 C), 13.4 (CH₃, C^{3'}, 2 C), 13.2 (CH₃, C^{5'}, 2 C), 2.52 (NCCH₃, 2 C).

4.2.7 *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **3a**

Se disuelve *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²N,N)₂](PF₆)₂ (69 mg, 0.1 mmol) en MeCN (1 mL) en un matraz Schlenk. Se irradia durante 24 h con luz visible o 2 h con luz UV. Para cristalizar el complejo se añade dietiléter (70 mL aprox.) a la disolución anterior, formando un sistema bifásico, para que se produzca una difusión lenta, obteniendo cristales amarillos. El rendimiento es de 38 mg (55%).

¹H NMR (500 MHz, Acetona-d₆): 11.78 (s, NH, 2H), 8.80 (d, *J* = 3.2 Hz, H⁵, 2 H), 8.74 (d, *J* = 1.8 Hz, H³, 2 H), 6.99 (dd, *J* = 3.1, 2.1 Hz, H⁴, 2 H), 3.06 (d, *J* = 1.2 Hz, N=CCH₃, 6 H), 2.18 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (126 MHz, Acetona-d₆): 163.94 (N=CCH₃, 2 C), 148.51 (C³, 2 C), 133.53 (C⁵, 2 C), 123.77 (NCCH₃, 2 C), 111.18 (C⁴, 2 C), 17.91 (N=CCH₃, 2 C), 2.30 (NCCH₃, 2 C).

4.2.8 *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **3b**

Se disuelve *cis,trans,cis* -[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz-κ²N,N)₂](PF₆)₂ (79 mg, 0.1 mmol) en MeCN (1 mL) en un matraz Schlenk. Se irradia durante 24 h con luz visible o 2 h con luz UV. Se procede como para **3a**, obteniéndose cristales amarillos. El rendimiento es de 54 mg (68%).

¹H NMR (500 MHz, Acetona-d₆): 11.29 (s, NH, 2 H), 9.53 (s, H³, 2 H), 8.21 (d, *J* = 8.6 Hz, H⁷, 1 H), 8.11 (d, *J* = 7.9 Hz, H⁴, 2 H), 7.80 (t, *J* = 7.8 Hz, H⁵, 2 H), 7.61 (t, *J* = 7.7 Hz, H⁶, 2 H), 3.39 (s, N=CCH₃, 6 H), 2.10 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (126 MHz, Acetona-d₆): 165.30 (N=CCH₃, 2 C), 146.72 (C^{3a}, 2 C), 140.74 (C⁵, 2 C), 131.53 (C^{7a}, 2 C), 127.20 (C⁶, 2 C), 124.73 (NCCH₃, 2 C), 122.68 (C⁴, 2 C), 112.90 (C⁷, 2 C), 21.25 (N=CCH₃, 2 C), 3.25 (NCCH₃, 2 C).

4.2.9 *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²N,N)₂](PF₆)₂, **3c**

Se disuelve *cis,trans,cis* -[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²N,N)₂](PF₆)₂ (75 mg, 0.1 mmol) en MeCN (1 mL) en un matraz Schlenk. Se irradia durante 24 h con luz visible o 2 h con luz UV. Se procede como para **3a**, obteniendo cristales verdes. El rendimiento es de 47 mg (63%).

¹H NMR (500 MHz, Acetona-d₆): 10.49 (s, NH, 2 H), 6.57 (s, H⁴, 2 H), 3.13 (d, *J* = 1.0 Hz, N=CCH₃, 6 H), 2.85 (s, CH₃, H^{5'}, 6 H), 2.80 (s, CH₃, H^{3'}, 6 H), 2.22 (s, NCCH₃, 6 H).

¹³C NMR (126 MHz, Acetona-d₆): 166.06 (N=CCH₃), 158.92 (C⁵, 2 C), 146.41 (C³, 2 C), 124.08 (NCCH₃, 4 C), 113.25 (C⁴, 2 C), 20.16 (N=CCH₃, 2 C), 13.79 (CH₃, C^{5'}, 2 C), 13.44 (CH₃, C^{3'}, 2 C), 2.43 (NCCH₃, 2 C).

4.2.10 *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 N,N)](PF₆)₂, **4a**

Se disuelve *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 N,N)](PF₆)₂ (75 mg, 0.1 mmol) en MeCN (1 mL) en un matraz Schlenk y se añade pirazol (7 mg, 0.1 mmol). Se irradia durante 24 h con luz visible o 2 h con luz UV. Se procede como para **3a**, obteniendo cristales amarillos. El rendimiento es de 68 mg (91%).

¹H NMR (500 MHz, Acetona-d₆): 10.99 (s, NH^a, 1 H), 10.93 (s, NH^c, 1 H), 10.83 (s, NH^b, 1 H), 8.74 (dd, *J* = 3.2, 0.5 Hz, H^{5c}, 1 H), 8.70 (ddd, *J* = 3.2, 1.0, 0.6 Hz, H^{5a}, 1 H), 8.05 (dd, *J* = 2.0, Hz, H^{3c}, 1 H), 7.95 (dd, *J* = 2.0, Hz, H^{3b}, 1 H), 7.54 (dd, *J* = 2.0, Hz, H^{3a}, 1 H), 6.86 (ddd, *J* = 3.2, 2.1, 0.3, Hz, H^{4c}, 1 H), 6.80 (m, H^{4a}, 2 H), 2.99 (t, *J* = 1.3 Hz, CH₃^a, 6 H), 2.92 (d, *J* = 1.1 Hz, CH₃^b, 6 H).

¹³C NMR (126 MHz, Acetona-d₆): 162.95 (CCH₃^b, 1 C), 162.78 (CCH₃^a, 2 C), 147.18 (C^{3b}, 1 C), 147.03 (C^{3c}, 1 C), 146.11 (C^{3a}, 1 C), 133.87 (C^{5c}, 1 C), 133.47 (C^{5a}, 2 C), 111.74 (C^{4c}, 1 C), 111.71 (C^{4a}, 2 C), 18.84 (CCH₃^a, 2 C), 18.36 (CCH₃^b, 1 C),

5 Discusión de resultados

5.1 Complejos con ligandos pirazol coordinados

5.1.1 Caracterización cristalográfica de *trans*-[Ru(MeCN)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**).

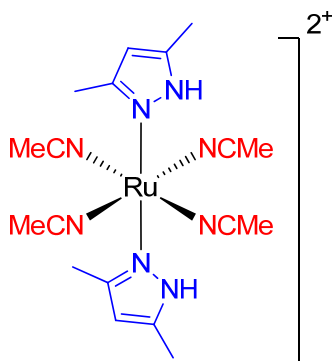


Figura 3: *trans*-[Ru(NCMe)₂(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**).

Como se mencionó previamente, la familia de compuestos *trans*-[Ru(NCMe)₂(pzH*)₂](PF₆)₂ fue sintetizada y caracterizada en el TFG. En el transcurso del TFM se ha logrado caracterizar el complejo **1c** por difracción de rayos X de monocristal (figura 4). Los parámetros más relevantes de la estructura se encuentran en las Tablas 1 y 2.

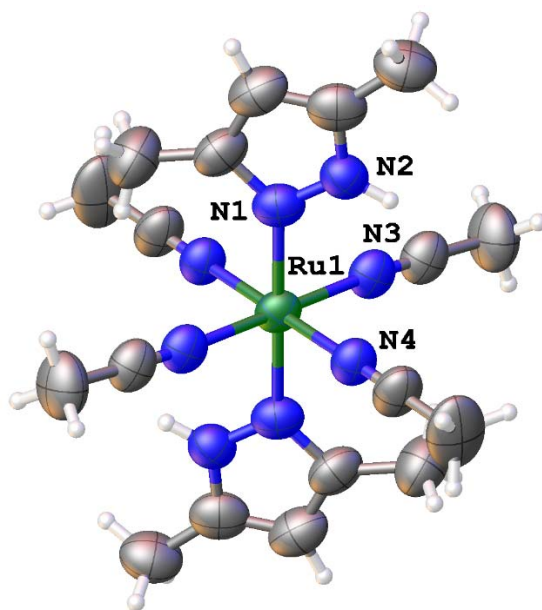


Figura 4: Estructura del compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.

Tabla 1: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpz)₂](PF₆)₂ (**1c**).

Distancia/Å		
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	2.075(6)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	2.075(6)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	2.017(7)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	2.017(7)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	2.027(6)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	2.027(6)

Tabla 2: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpz)₂](PF₆)₂ (**1c**).

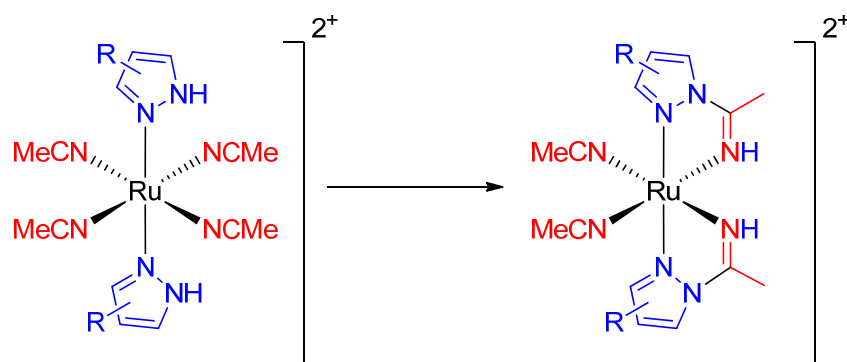
Ángulo/°			
N ⁽¹⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	180.0(4)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	88.7(2)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	91.3(2)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	88.7(2)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	91.3(2)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	180.0
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	89.0(2)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	89.0(2)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	91.0(2)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	91.0(2)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	90.0(2)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	90.0(2)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	90.0(2)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	90.0(2)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	180.0(3)

El átomo de rutenio(II) está en un entorno octaédrico simétrico con cuatro ligandos acetonitrilo coordinados en disposición coplanar y dos ligandos pirazolilo en disposición relativa *trans*. Los enlaces metal-pirazol (Ru⁽¹⁾-N⁽¹⁾ y Ru⁽¹⁾-N⁽¹⁾¹) son ligeramente más largos que los enlaces metal-nitrilo. El ángulo N(pzH)-Ru-N(pzH) es de 180°, y los ángulos N(nitrilo)-Ru-N(nitrilo) son de 90°.

5.2 Complejos con ligandos pirazolilamidino

5.2.1 Síntesis de complejos con ligandos pirazolilamidino

Para sintetizar esta familia de compuestos se disuelve cada uno de los complejos anteriores con pirazol coordinado (compuestos **1a**, **1b** y **1c**) en MeCN. Se añade NaOH en proporciones catalíticas (1% molar) y se deja 24 h bajo agitación a temperatura ambiente para los complejos con pzH (**1a**) e indzH (**1b**). En el caso del dmpzH (**1c**), es necesario llevar la reacción a 40 °C durante 48 h, ya que a temperatura ambiente la reacción no avanza.



Esquema 4: Obtención de los complejos *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz*-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (pz* = pz, indz, dmpz).

En los estudios de TFG se caracterizaron por RMN y difracción de rayos X de monocristal los complejos de pirazol e indazol (**2a** y **2b** respectivamente). En ese trabajo se completa la caracterización de la familia, al haber logrado la síntesis del complejo de 3,5-dimetilpirazol. Aquí se detalla la síntesis y caracterización de este complejo **2c**.

5.2.2 Síntesis de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**)

Como se mencionó en la parte experimental, la síntesis de este complejo es ligeramente diferente a la de los otros complejos de la familia (**2a** y **2b**). La inserción del nitrilo en el pirazol no ocurre a temperatura ambiente, ni siquiera con catálisis básica (OH⁻). Sin embargo, si la reacción se lleva a 40 °C se observa un avance.

Para entender mejor la reacción se llevó a cabo una cinética de reacción. Se tuvo una muestra del compuesto **1c** disuelta en CD₃CN, junto con cantidades catalíticas de NaOH (aq) a 40 °C durante 12 h, y se tomaron espectros de RMN cada 15 minutos. Aquí se muestra un resumen de la cinética (Figura 5):

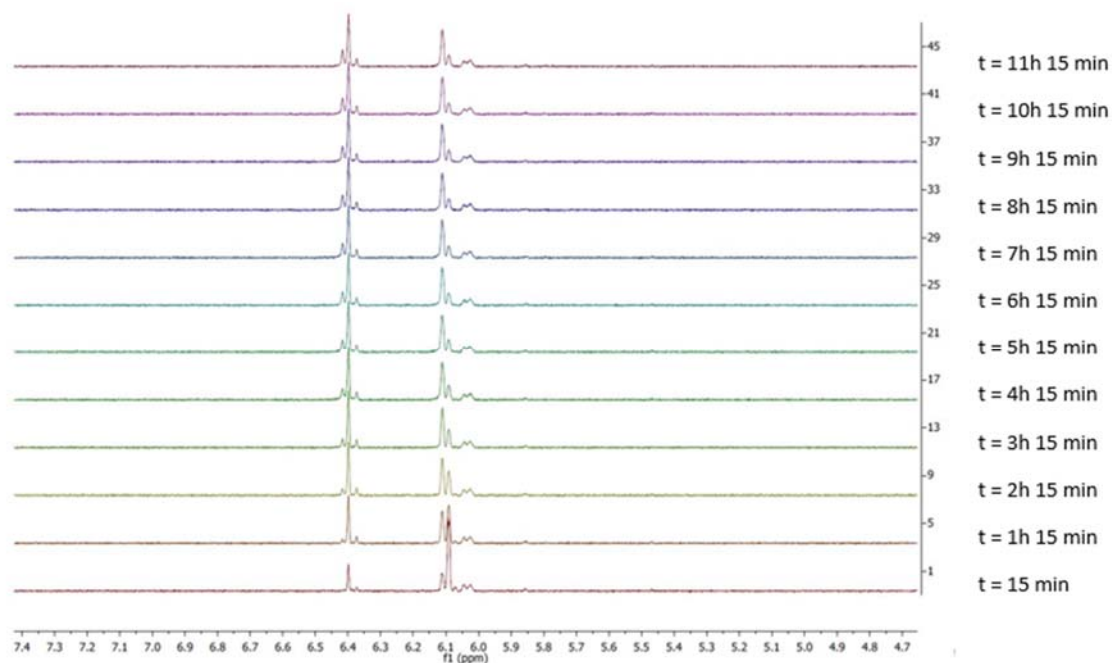


Figura 5: Cinética de la inserción de *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**) en CD₃CN.

Ya en el primer espectro se observan varias señales. La más prominente a $\delta = 6.1$ ppm corresponde a H⁴ del complejo de partida (**1c**). Se ve cómo, a medida que avanza el tiempo, la señal del complejo de partida disminuye, mientras que aumentan otras dos, una en torno a 6.1 ppm y otra en torno a 6.4 ppm. Esta última es la del complejo objetivo **2c**, producto de la inserción.

Estas observaciones se pueden explicar considerando que el complejo **1c** reacciona para dar lugar al complejo objetivo **2c**, pero a su vez reacciona para dar lugar a un compuesto desconocido que da una señal en torno a 6.1 ppm.

Para poder aislar el producto final se alargó el tiempo de reacción a 48 h y se cristalizó por difusión con Et₂O.

5.2.3 Caracterización de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂, **2c**

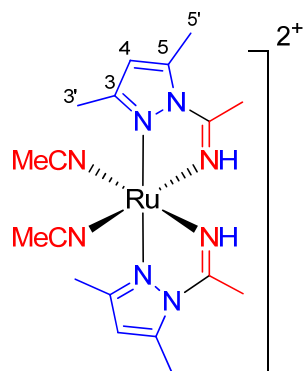


Figura 6: *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

Se pudo obtener un monocristal válido para dilucidar la estructura del compuesto por difracción de rayos X (Figura 7). Los parámetros más relevantes de la estructura se encuentran en las Tablas 3 y 4.

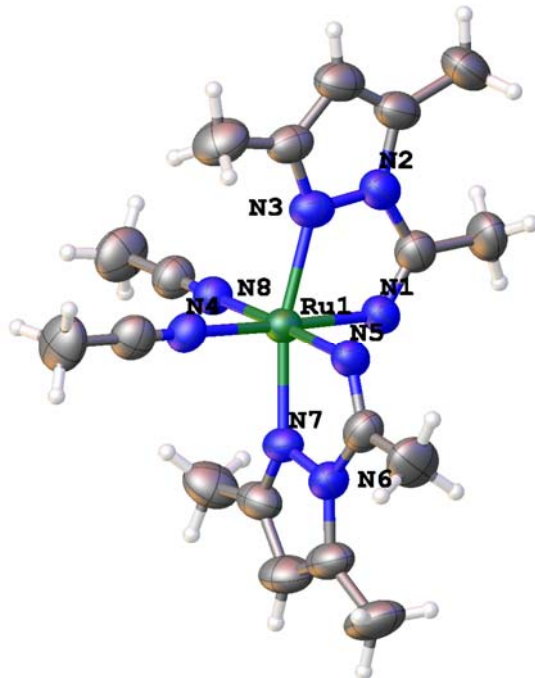


Figura 7: Estructura del compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.

Tabla 3: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

Distancia/Å		
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	2.037(5)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	2.058(5)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	2.030(5)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁵⁾	2.033(4)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	2.056(4)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁸⁾	2.044(4)

Tabla 4: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

Ángulo/°			
N ⁽¹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	76.39(19)
N ⁽¹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	92.59(18)
N ⁽¹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁸⁾	90.99(18)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	178.03(18)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	101.65(19)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁵⁾	89.46(18)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	89.30(18)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁸⁾	89.18(18)
N ⁽⁵⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	90.43(18)
N ⁽⁵⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	94.14(18)
N ⁽⁵⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	77.49(18)
N ⁽⁵⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁸⁾	177.74(17)
N ⁽⁷⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	166.23(18)
N ⁽⁸⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	87.90(18)
N ⁽⁸⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	100.69(18)

El átomo de rutenio(II) está en un entorno octaédrico con dos ligandos acetonitrilo coordinados en disposición *cis* y dos ligandos pirazolilamidino, en los que los grupos pirazolilo se encuentran en disposición *trans* y los grupos amidino en posición respectiva *cis*. Esta disposición de los fragmentos pirazolilo es idéntica a la de los pirazoles en el complejo de partida **1c**. Después de producirse la inserción se forma el producto con los acetonitrilos en disposición *cis*. Además, el ángulo N-Ru-N en los quelatos pirazolilamidino es menor de 90°, lo cual es habitual para los ligandos quelato.

Como el pirazolilamidino no es un ligando bidentado de simetría C_2 , pueden existir cinco diferentes isómeros para complejos del tipo $[Ru(NCMe)_2(\text{pirazolilamidino})_2]^{2+}$. Siguiendo la nomenclatura de complejos similares del tipo $[Ru(\text{azpy})_2Cl_2]$ (Figura 27),²³⁻²⁷ los isómeros se identifican como *ccc* (β), *cct* (ε), *ctc* (α), *tcc* (γ) y *ttt* (δ), donde la primera letra se refiere a la disposición relativa de ambos cloruros, y las otras dos letras a los átomos N(py) y N(azo) (en este orden), que pueden estar en posiciones *cis* (c) o *trans* (t) (Figura 8). En nuestro caso, los cloruros serían equivalentes a los nitrilos, los fragmentos piridilo serían los equivalentes a los pirazolilo, y los fragmentos azo se corresponderían con los amidino. Para los complejos $[Ru(\text{azpy})_2Cl_2]$, el isómero termodinámicamente más estable es *ctc* (α), debido a la preferencia de los ligandos azo (que es un σ -dador débil pero un π -aceptor mucho más fuerte que los fragmentos de piridina) por la posición *trans* a los ligandos cloruro, que son ligandos σ -dadores, π -dadores. Esto se refleja en la relativamente pequeña longitud de los enlaces Ru–N(azo) en comparación con los enlaces Ru–N(py), más largos, lo cual es una consecuencia de la fuerte interacción de la retrodonación π de los orbitales d de rutenio(II) a los orbitales π^* del enlace azoico. En nuestro caso, el isómero cristalizado corresponde claramente al isómero *ctc* (α) o *ccc* (β), según cuál de nuestros fragmentos (pirazolilo o amidino) desempeñe el papel de los fragmentos piridina o azo en estos compuestos. Considerando el mismo argumento, el fragmento amidino es más π -aceptor que el fragmento de pirazolilo, como lo indica la corta longitud de los enlaces Ru–N (amidino) en comparación con los enlaces Ru–N (pirazolilo) en todas las estructuras cristalinas de rutenio pirazolilamidino descritas en este trabajo, o en otras estructuras cristalinas de complejos de pirazolilamidino descritas previamente en la bibliografía.^{10,11,12,13,14} Por esta razón, ambos fragmentos amidino se coordinan en posición *trans* con respecto a los ligandos NCMe, que es el ligando menos π -aceptor. Esto también identificaría al isómero cristalizado como el *ctc* (α).

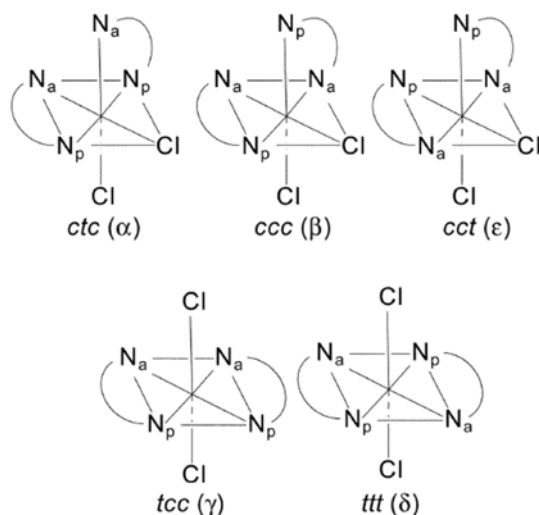


Figura 8: Los cinco posibles isómeros de $[Ru(azpy)_2Cl_2]$.²³

Los datos espectroscópicos confirman que la estructura propuesta para este compuesto en estado sólido se mantiene en disolución. Se han realizado espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, HSQC, HMBC, y NOESY para conseguir la completa asignación de las señales. Cada espectro bidimensional proporciona una información diferente y complementaria para la asignación de los protones y carbonos. Los espectros bidimensionales homonucleares (NOESY) relacionan núcleos del mismo elemento (protón en nuestro caso), los espectros bidimensionales heteronucleares (HSQC y HMBC) relacionan núcleos de diferentes elementos (^{13}C y 1H en nuestro caso). El HSQC relaciona las señales de protón con el carbono al que se encuentra enlazado directamente ($^1J_{CH}$). El HMBC relaciona señales de protón con carbonos a los que se encuentran acoplados a través de múltiples enlaces ($^nJ_{CH}$, siendo $n = 2$ ó 3). Para completar la asignación de las señales también se ha hecho uso de bibliografía donde se describen los desplazamientos químicos de estos ligandos en compuestos similares. El NOESY es un espectro bidimensional homonuclear que aporta información sobre la cercanía espacial de dos protones (no necesariamente pertenecientes a un mismo ciclo y no necesariamente relacionados mediante acoplamiento escalar J).

Se ven claramente seis señales en el espectro de 1H (figura 9): una ancha, a unos 10.4 ppm, una señal más estrecha en la zona de aromáticos, y cuatro señales en la zona de alquilos.

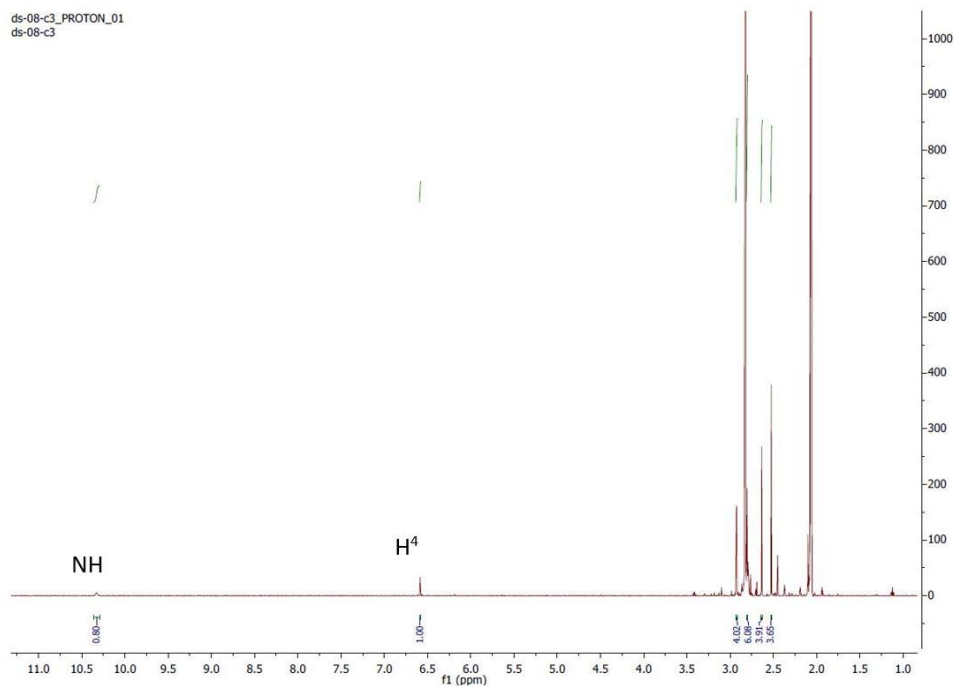


Figura 9: Espectro de ^1H RMN de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

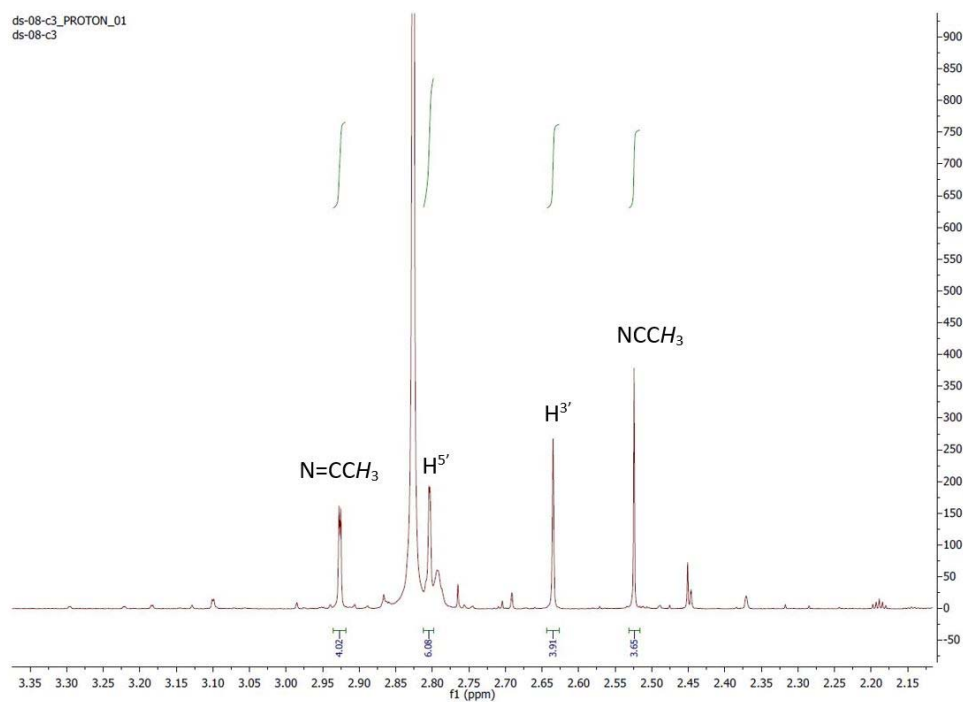


Figura 10: Espectro de ^1H RMN de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**), zona de alquilos.

Por integración, las señales en la zona de alquilos (figura 10) se corresponden con los cuatro diferentes metilos del complejo. Su asignación se explica a continuación.

La señal que sale a mayor desplazamiento químico (la señal ancha) es fácilmente identificable porque se corresponde con el NH (la señal es ancha porque ese protón se interconvierte con los del agua presente). La otra señal se corresponde con el único hidrógeno aromático, H⁴.

La diferencia entre H^{3'} y H^{5'}, y entre el nitrilo coordinado y el insertado, solo se puede hacer mediante espectros bidimensionales. Se explica a continuación.

Por NOESY (figuras 11 y 12) se diferencia el nitrilo insertado del coordinado (el insertado está espacialmente cerca del NH). Por HMBC (figura 13) se diferencia el C^{3'} del C^{5'} (los hidrógenos del nitrilo insertado se acoplan con el C^{5'}, pero no con el C^{3'}).

La asignación del resto de señales se realiza mediante HSQC (figura 14) y HMBC (figura 15). El C⁴ no sale en HSQC, pero se puede asignar, ya que en el espectro de HMBC, tanto el H^{3'} como el H^{5'} se acoplan con el C⁴.

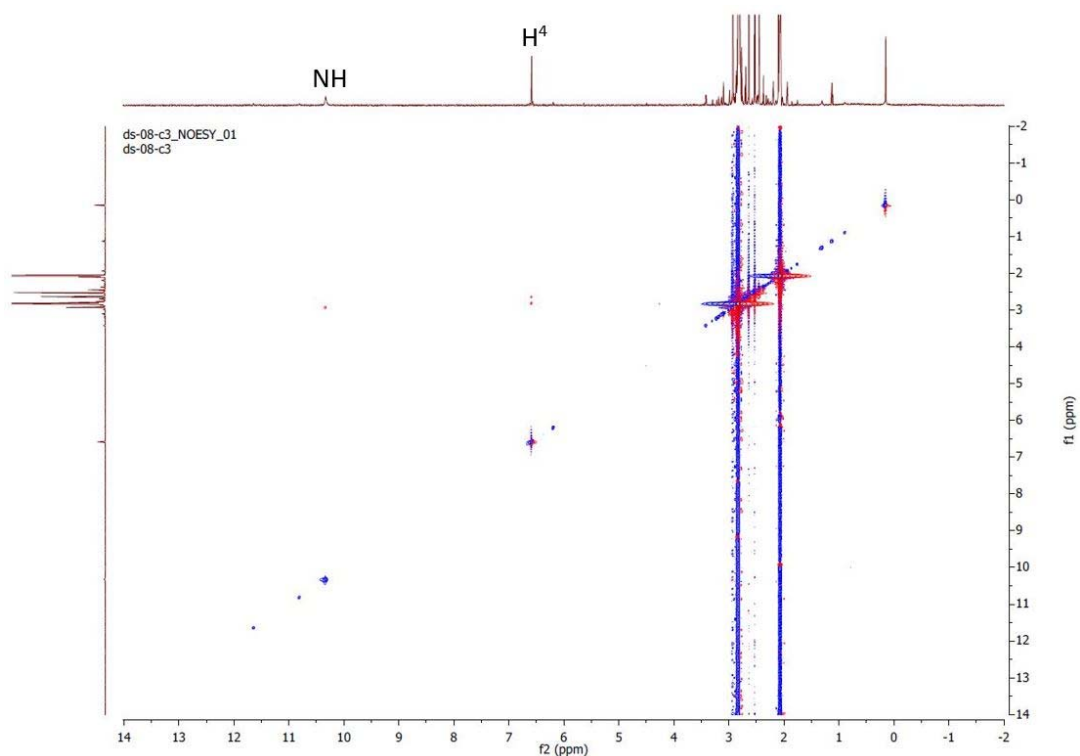


Figura 11: Espectro de NOESY de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

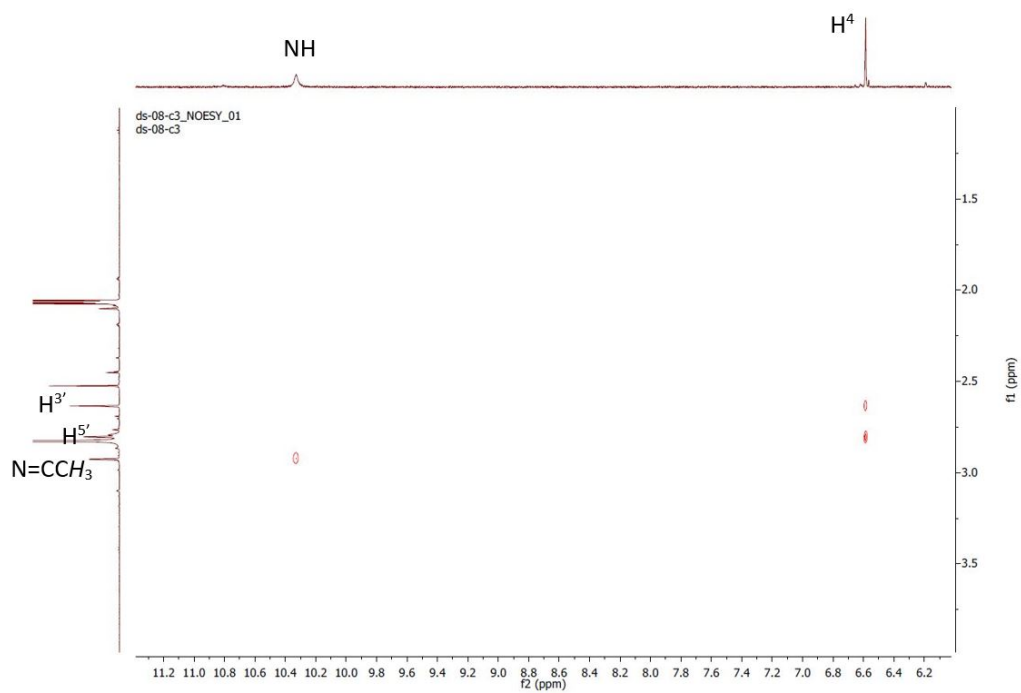


Figura 12: Espectro de NOESY de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**), ampliación.

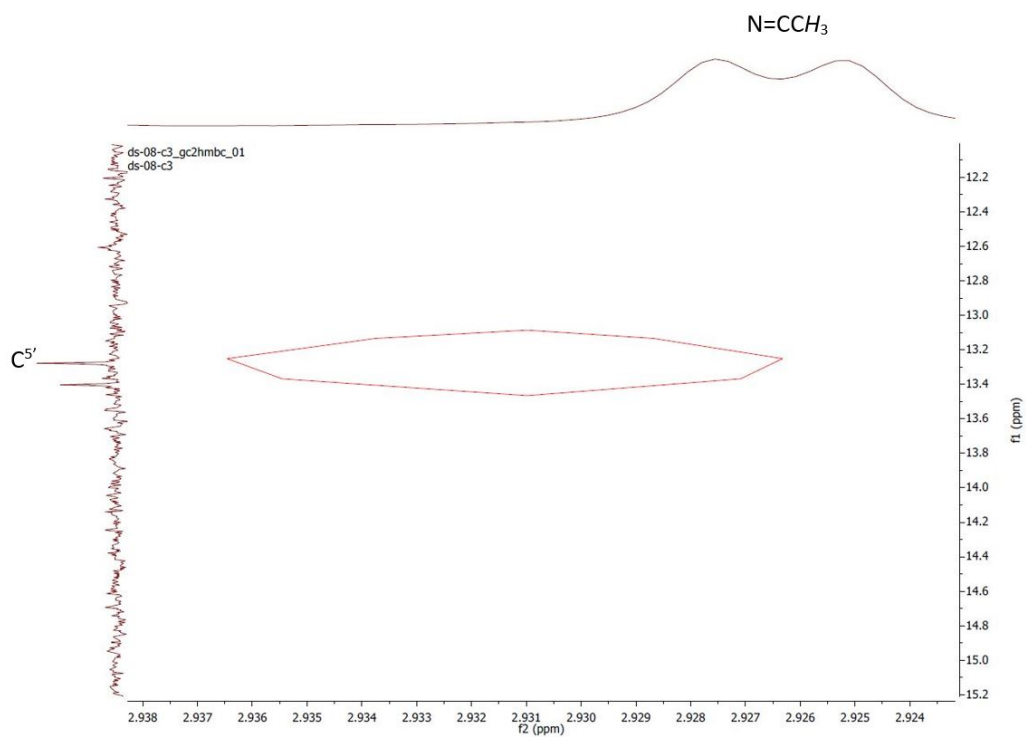


Figura 13: Espectro de HMBC de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**), ampliación 1.

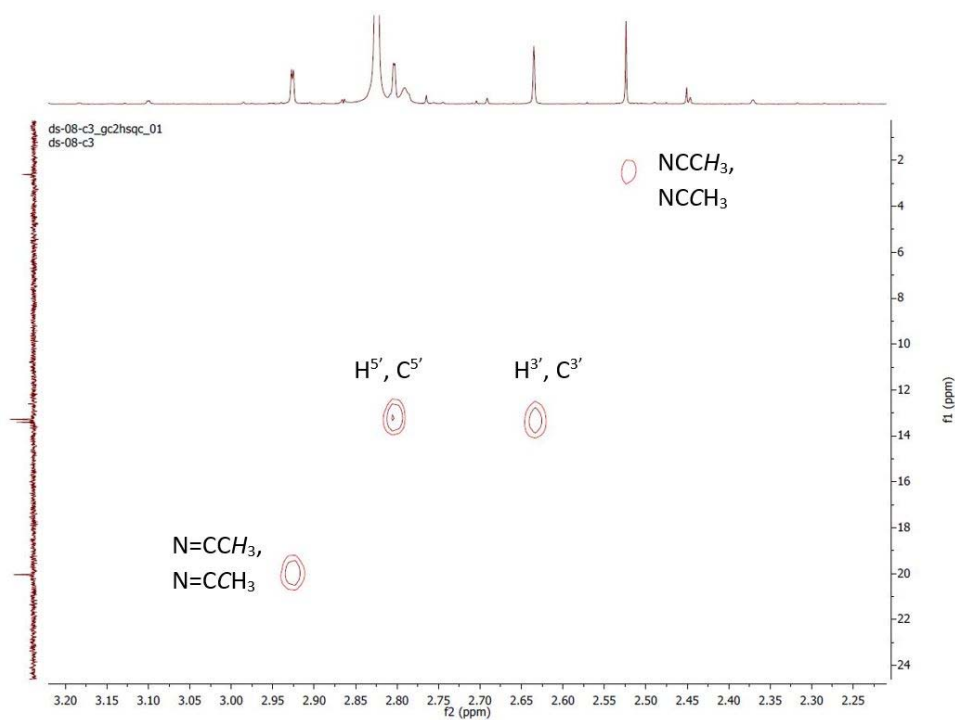


Figura 14: Espectro de HSQC de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**), ampliación

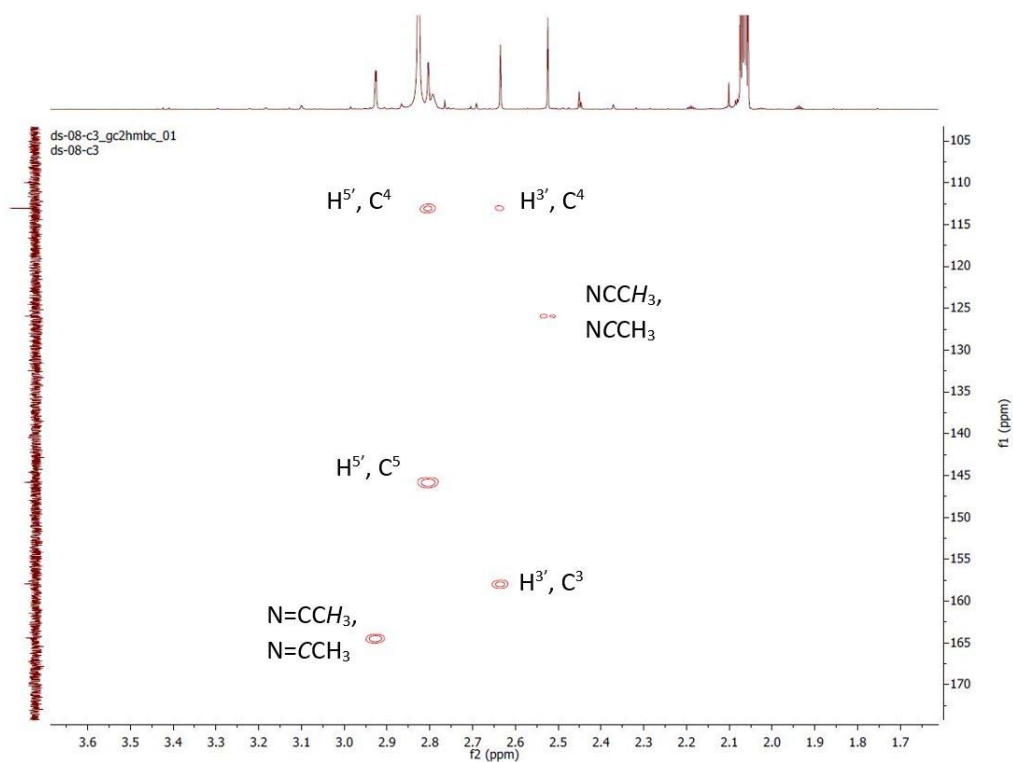
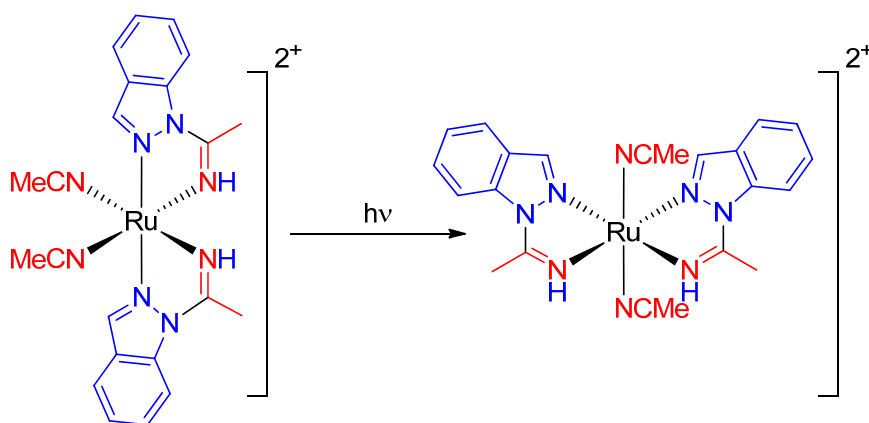


Figura 15: Espectro de HMBC de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**), ampliación, zona de .

5.3 Procesos de fotoisomerización

5.3.1 Espectros de absorción y emisión de **1c**, **2a** y **2b**

Existe un precedente en nuestro grupo de investigación⁷ en el que se observó que el compuesto **2b** experimenta una isomerización al someterse a irradiación de luz visible, en disolución de acetonitrilo. En este trabajo se caracteriza el producto obtenido por difracción de rayos-X de monocristal y se extiende este proceso al resto de complejos pirazolilamidino.



Esquema 5: Reacción de isomerización de **2b**.

Para extender la reacción al resto de complejos de la familia, se realizó un estudio de luminiscencia de los complejos, con el fin de determinar qué longitud de onda es la más adecuada para estas fotoisomerizaciones.

5.3.1.1 Espectros de absorción

Estos son los espectros de absorción de los compuestos **1c**, **2a** y **2b**:

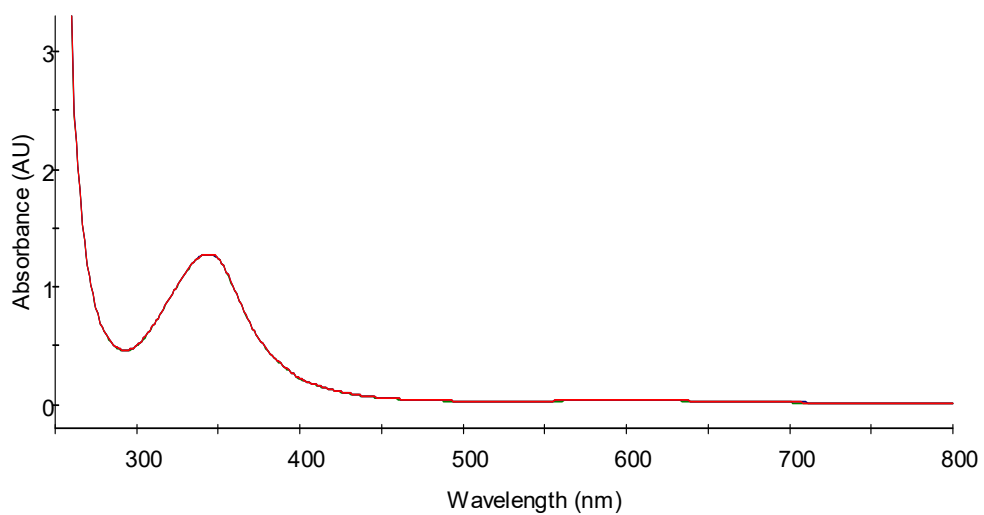


Figura 16: Espectro de absorción de *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**).

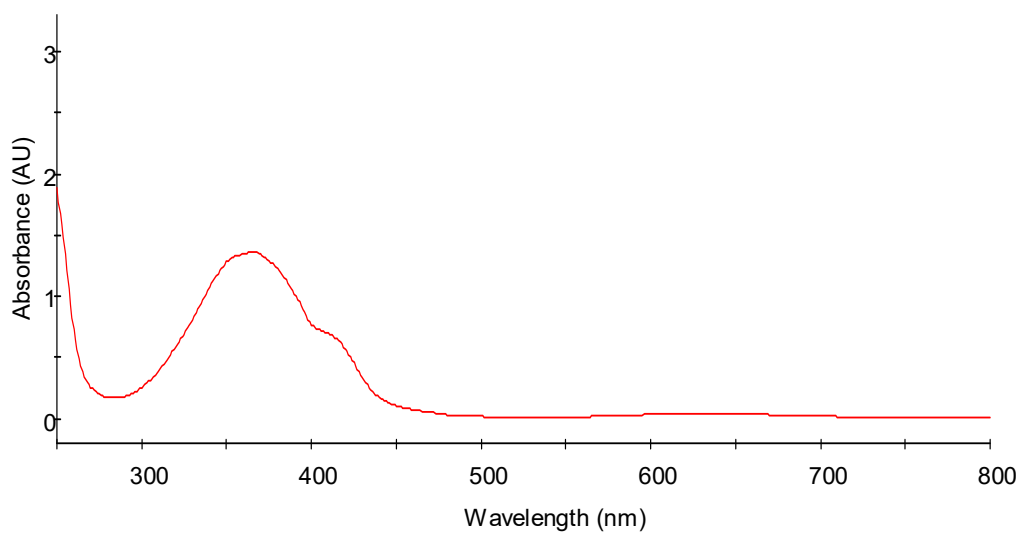


Figura 17: Espectro de absorción de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2a**).

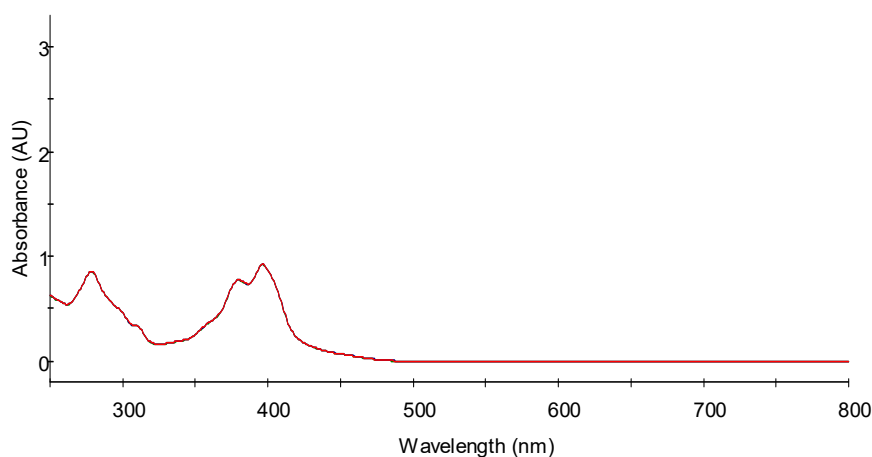


Figura 18: Espectro de absorción de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2b**).

Como se puede observar, el complejo precursor **1c** absorbe en el UV cercano (340 nm), mientras que los complejos con ligandos pirazolilamidino (**2a** y **2b**) absorben en el violeta (370 y 390 nm respectivamente). Esto queda reflejado en el color de los complejos: el **1c** presenta un color verde pálido, mientras que los otros dos son amarillos.

5.3.1.2 Espectros de emisión

Estos son los espectros de emisión de los compuestos **1c**, **2a** y **2b**:

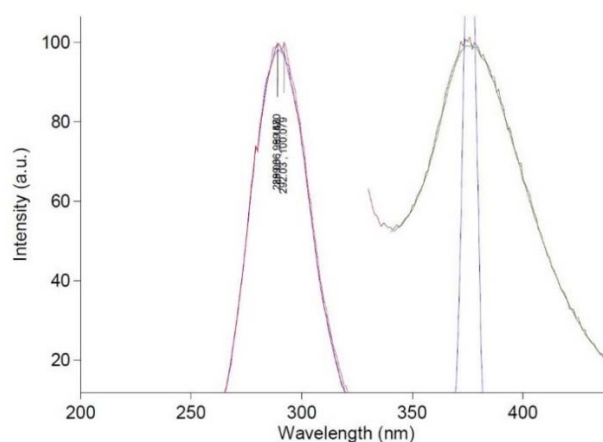


Figura 19: Espectro de emisión de *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**).

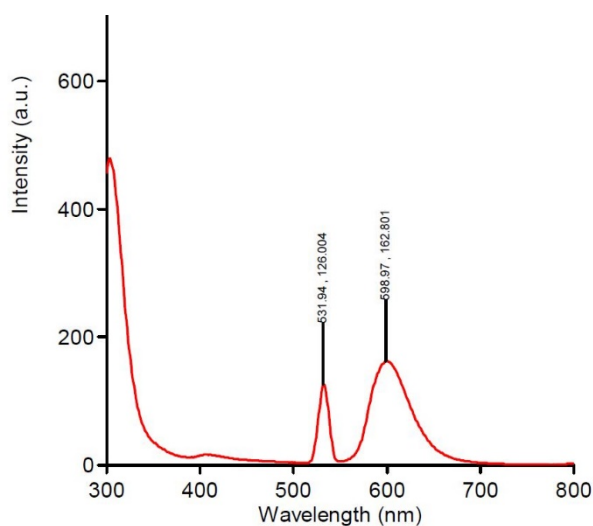


Figura 20: Espectro de emisión de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2a**).

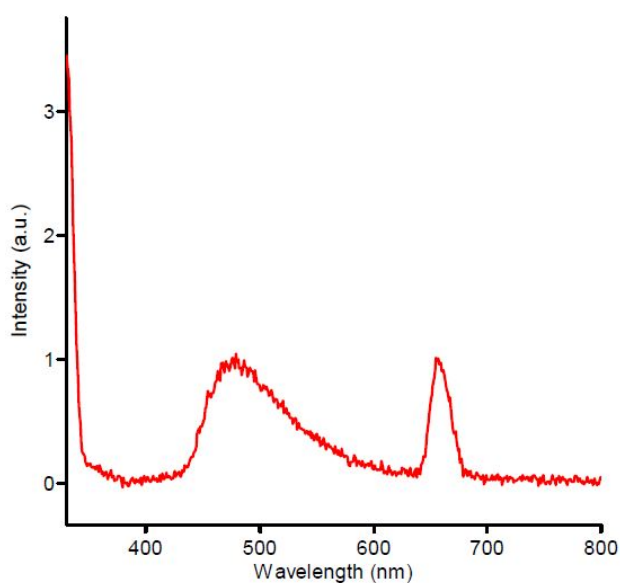


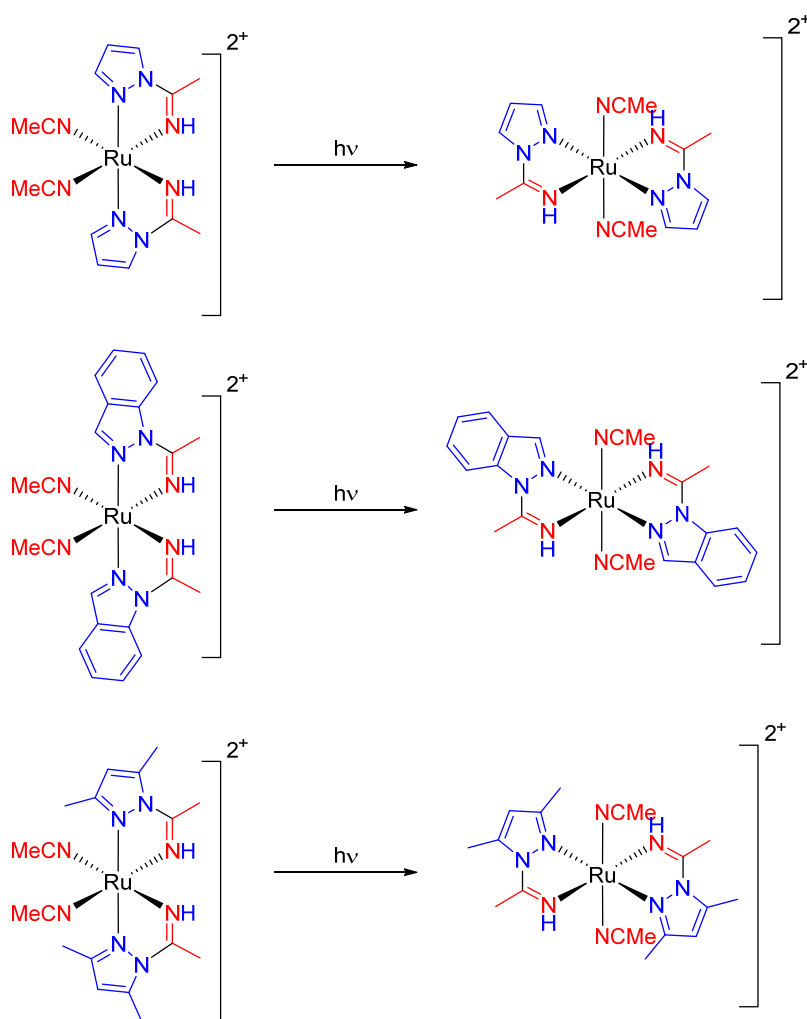
Figura 21: Espectro de emisión de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2b**).

De nuevo, se observa una clara diferencia entre el espectro del compuesto **1c** y los espectros de los compuestos **2a** y **2b**. El complejo de partida emite en el violeta (400 nm), mientras que los complejos con pirazolilamidinos emiten en el amarillo-naranja (600-660 nm).

Cabe resaltar que estos complejos presentan luminiscencia, pero es muy débil. Probablemente la introducción de un tercer quelato en la esfera de coordinación aumente en gran medida la fluorescencia de los complejos, como ocurre para $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

5.3.2 Fotoisomerización de *cis,trans,cis*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{pz}^*-\kappa^2\text{-N,N})_2](\text{PF}_6)_2$

El proceso de isomerización es similar para todos los complejos. Para los complejos de indazol (**2b**) y dimetilpirazol (**2c**) se observa una isomerización limpia, tras irradiar con luz UV o visible una disolución de estos complejos en acetonitrilo. Sin embargo, cuando se intenta imitar el proceso con el complejo de pirazol (**2a**), se observa la aparición de productos secundarios, aunque finalmente pudo aislarse puro.



Esquema 6: Reacción de fotoisomerización de **2a**, **2b** y **2c**.

5.3.3 Caracterización de los fotoisómeros 3a, 3b y 3c

5.3.3.1 Caracterización en disolución de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂, 3a.

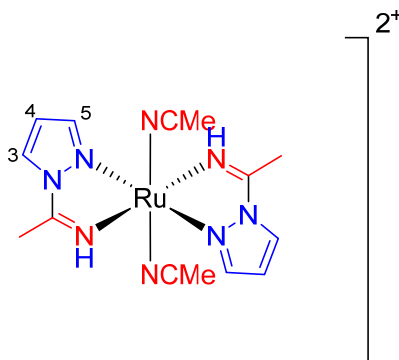


Figura 22: *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**).

El complejo se caracterizó por métodos espectroscópicos de RMN. Se han realizado espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, HSQC, HMBC, NOESY y TOCSY para conseguir la completa asignación de las señales. El TOCSY es un espectro bidimensional homonuclear que relaciona los protones que se encuentran formando parte de un mismo sistema de espín, es decir, de protones que están acoplados.

En el espectro de ¹H RMN (figura 23) se observan 6 señales: una señal ancha, en torno a 12 ppm, tres señales en la zona de aromáticos, y otras dos en la zona de alquilos. Por integración, la señal ancha se corresponde con el NH (se interconvierte con los protones del agua presente), las tres señales aromáticas se corresponden con los H³, H⁴ y H⁵, y las dos señales alquílicas se corresponden con los metilos de los nitrilos coordinados e insertados.

El H⁴ es fácilmente distinguible del H³ y H⁵. Observando la multiplicidad de las señales, se puede apreciar que, de las tres señales aromáticas, dos son dobletes, mientras que la tercera es un doblete de dobletes. Esta última señal es, por tanto, la correspondiente al H⁴.

La diferenciación entre H³ y H⁵, y entre los hidrógenos del nitrilo coordinado y el insertado, no es trivial. Es necesario acudir a espectros bidimensionales, como se explica a continuación.

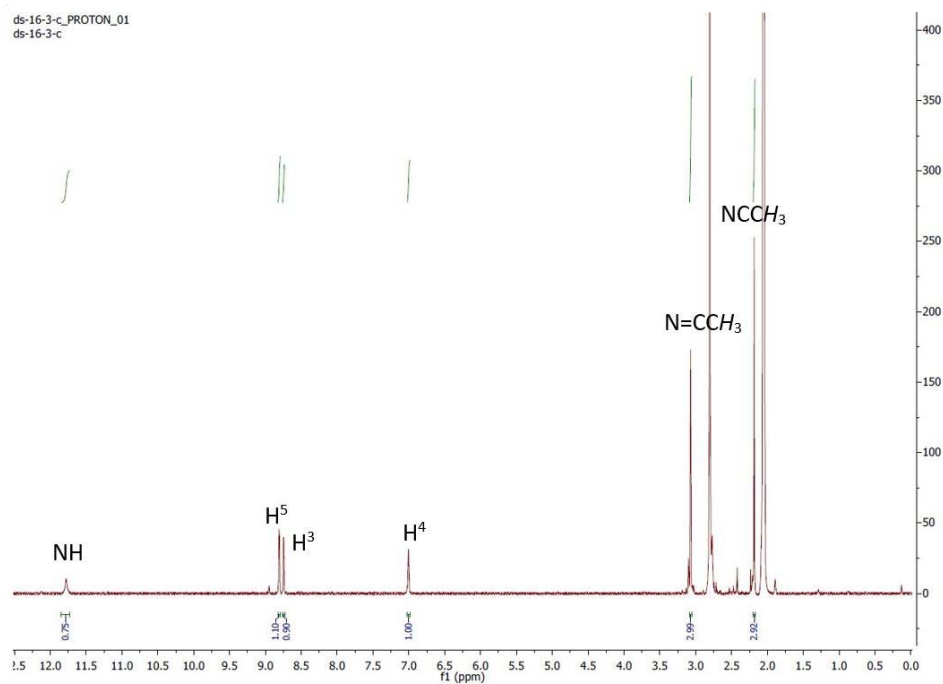


Figura 23: Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**).

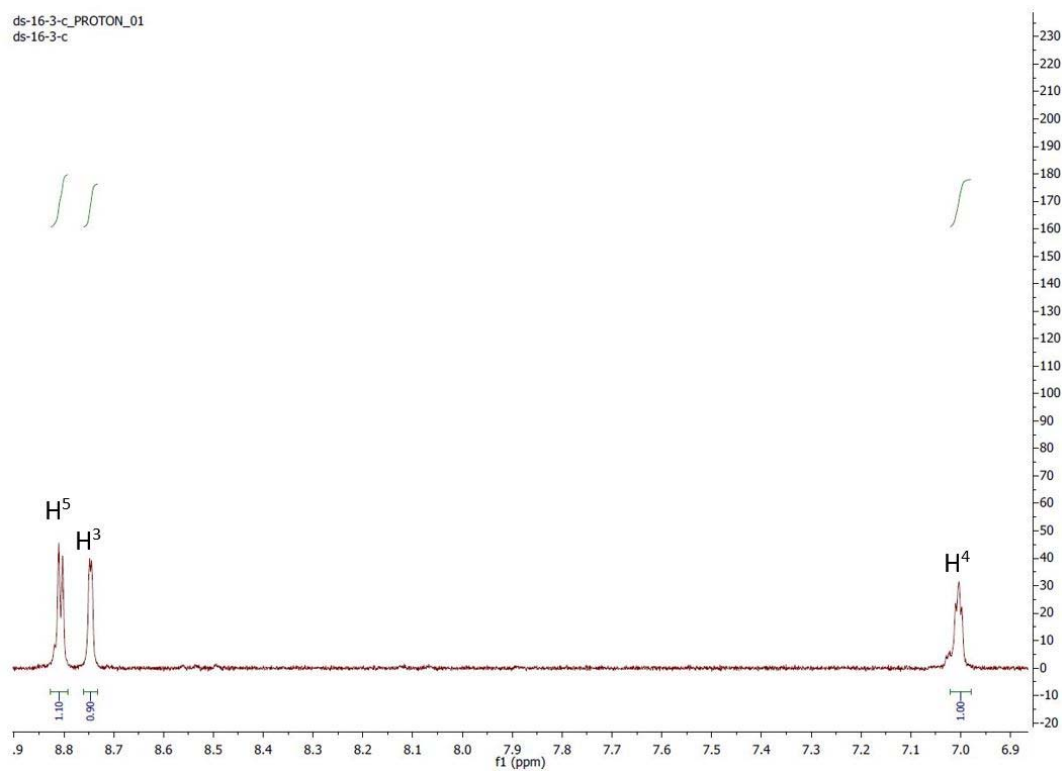


Figura 24: Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**), ampliación.

Para diferenciar el nitrilo insertado del coordinado se acude al TOCSY (figura 25). En el espectro se observa una señal de cruce entre los hidrógenos de un nitrilo y el NH. Por tanto, esos hidrógenos se corresponden con los del nitrilo insertado.

La diferenciación entre H^3 y H^5 se realiza mediante NOESY (figura 26). Se ve el acoplamiento entre la señal aromática a 8.80 ppm y los hidrógenos del nitrilo insertado, luego se asigna la señal a 8.80 ppm al H^5 y la señal a 8.74 ppm al H^3 .

Para asignar las señales de carbono se acude al HSQC (figuras 27 y 28) y al HMBC (figura 29). Mediante HSQC se asignan C^3 , C^4 , C^5 y los carbonos de los CH_3 de los nitrilos, y mediante HMBC se asignan los carbonos cuaternarios de los nitrilos.

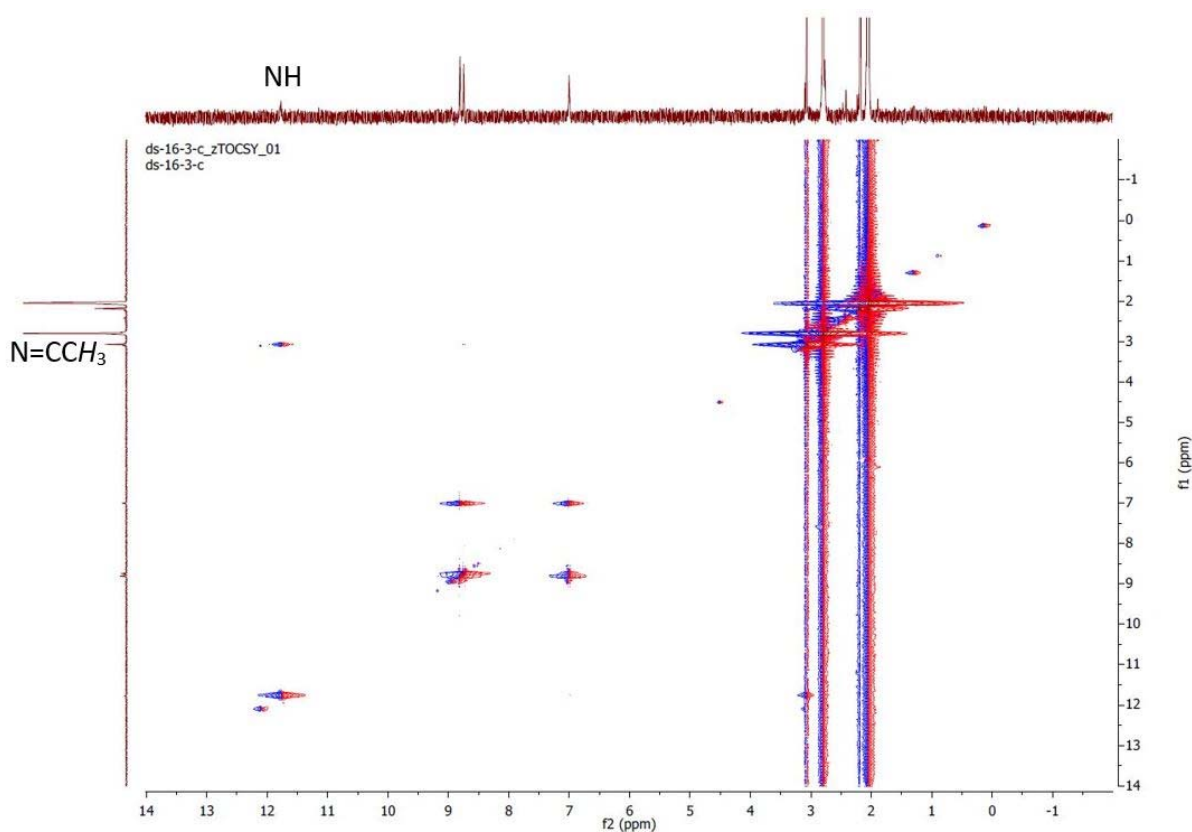


Figura 25: Espectro de TOCSY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**).

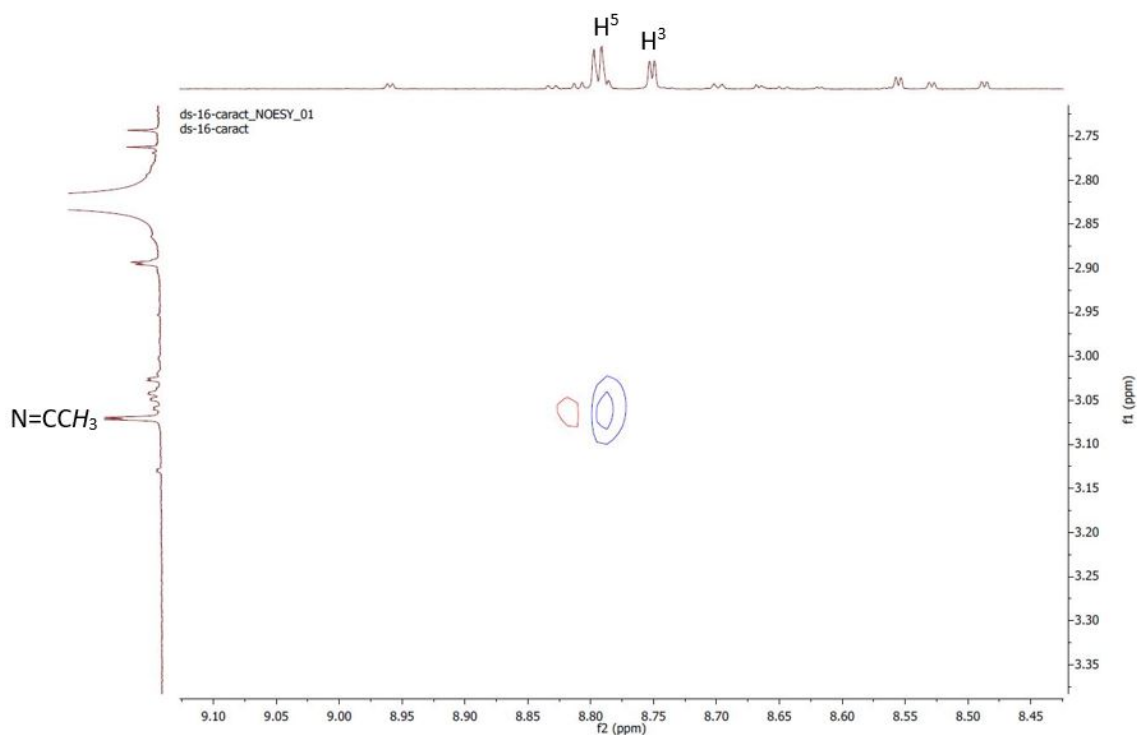


Figura 26: Espectro de NOESY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**), ampliación.

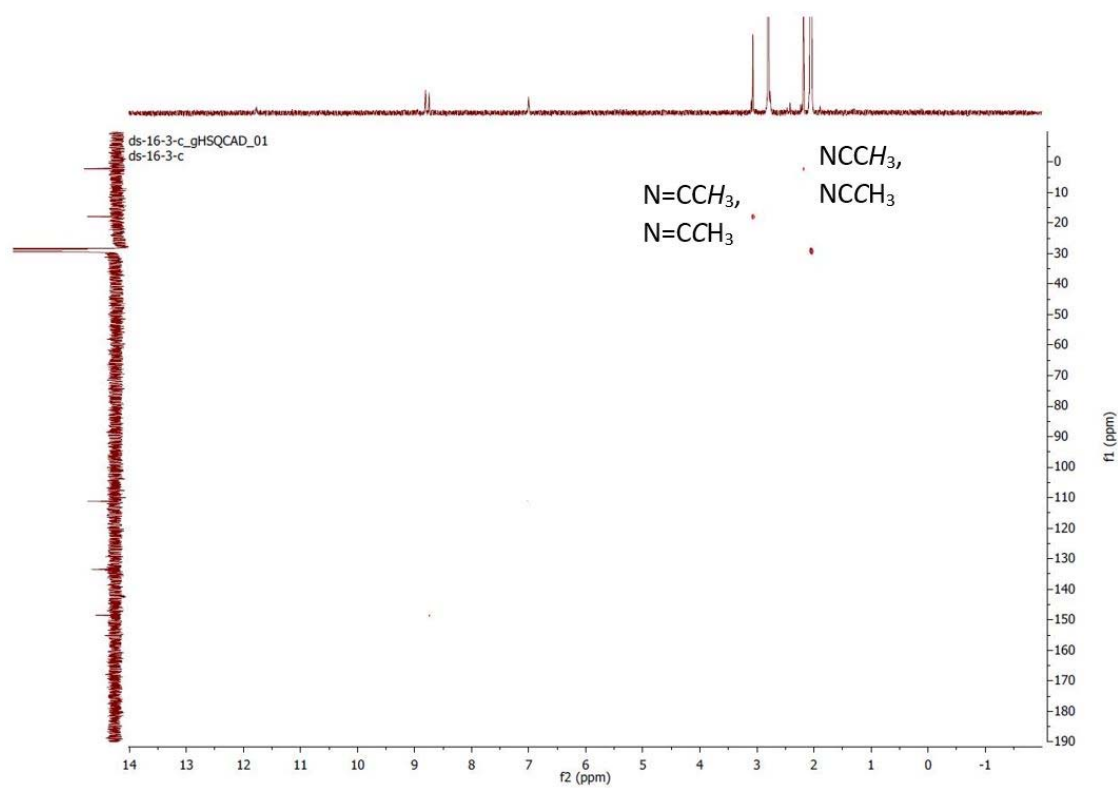


Figura 27: Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**).

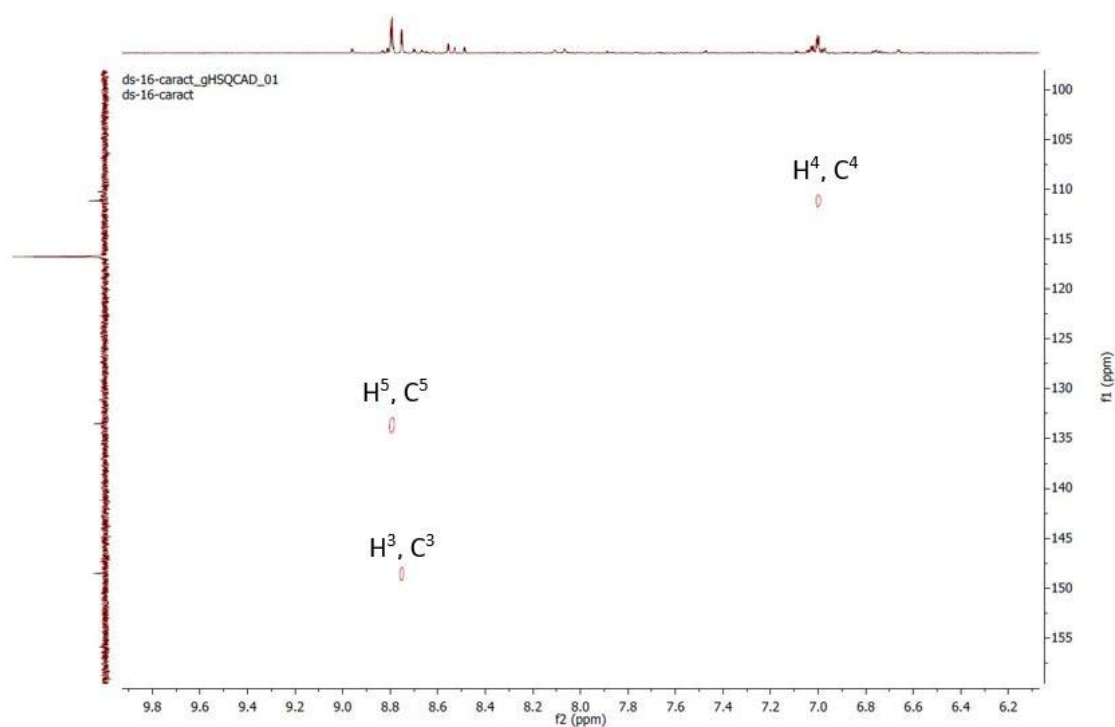


Figura 28: Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**), ampliación

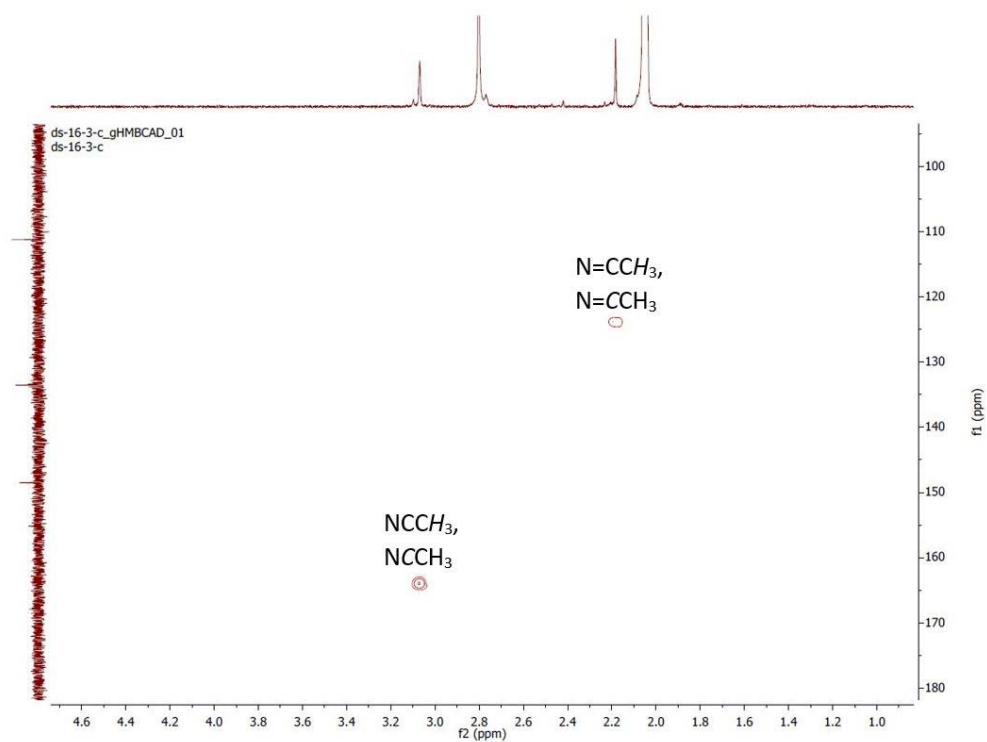


Figura 29: Espectro de HMBC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3a**), ampliación.

5.3.3.2 Caracterización cristalográfica de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂, **3b**

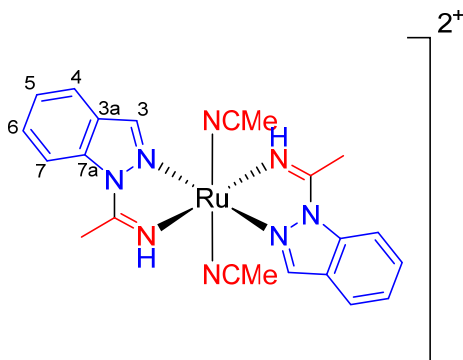


Figura 30: *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**).

Se pudo obtener un monocristal válido para dilucidar la estructura del compuesto por difracción de rayos X (Figura 31). Los parámetros más relevantes de la estructura se encuentran en las Tablas 5 y 6.

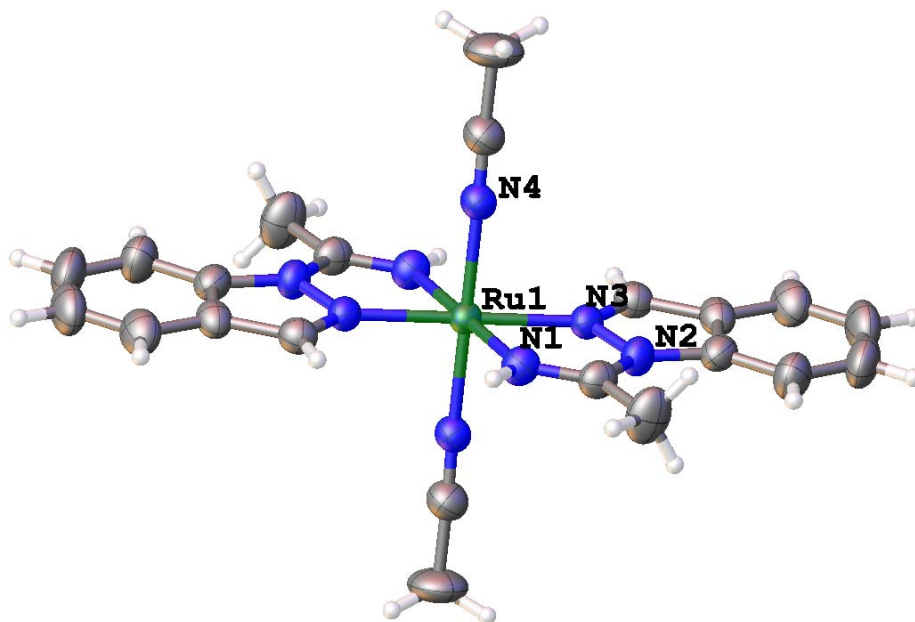


Figura 31: Estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.

Tabla 5: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**).

Distancia/Å		
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	2.037(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	2.037(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	2.027(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	2.027(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	2.008(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	2.008(3)

Tabla 6: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**).

Ángulo/°			
N ⁽¹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	180.0
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	76.52(12)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	103.48(12)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	76.52(12)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	103.48(12)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	180.0
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	87.29(11)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	92.71(11)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	92.71(11)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	87.29(11)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	90.68(10)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	89.32(10)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	89.31(10)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	90.69(10)

El átomo de rutenio(II) está en un entorno octaédrico con dos ligandos acetonitrilo coordinados en disposición *trans* y dos ligandos pirazolilamidino, en los que los grupos pirazolilo se encuentran en disposición *trans* y los grupos amidino en posición respectiva *trans*. Esta disposición de los fragmentos pirazolilo es fruto de la irradiación del complejo de partida **1b**. Después de producirse la isomerización se forma el producto con los acetonitrilos en disposición *trans*. Además, el ángulo N-Ru-N en los quelatos pirazolilamidino es menor de 90°, lo cual es habitual para estos compuestos.

El complejo se caracterizó por RMN de ¹H y ¹³C en el TFG.

5.3.3.3 Caracterización de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂, **3c**

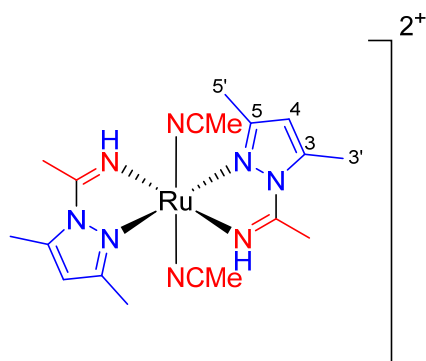


Figura 32: *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**).

Se pudo obtener un monocristal válido para dilucidar la estructura del compuesto por difracción de rayos X (Figura 33). Los parámetros más relevantes de la estructura se encuentran en las Tablas 7 y 8.

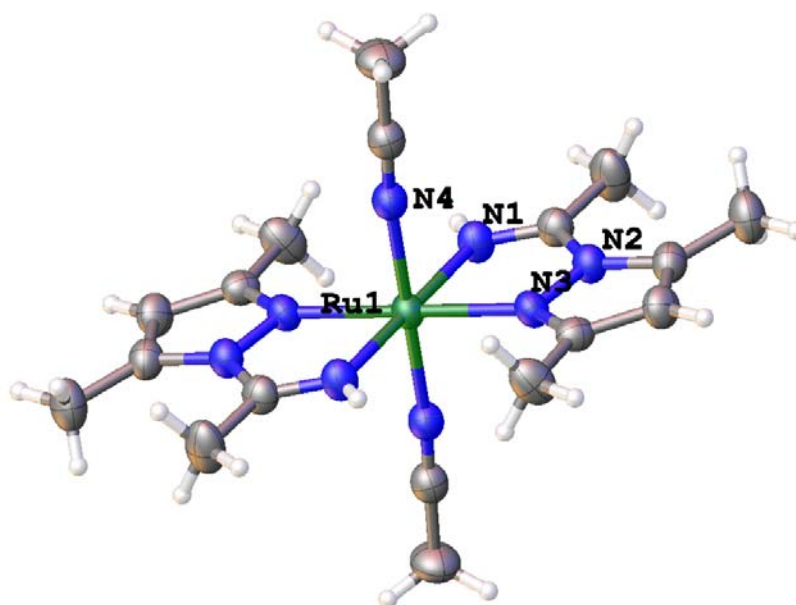


Figura 33: Estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.

Tabla 7: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**).

Distancia/Å		
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	2.055(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	2.055(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	2.057(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	2.057(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	2.018(3)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾¹	2.018(3)

Tabla 8: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**).

Ángulo/°			
N ⁽¹⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	180.0
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	104.54(11)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	75.46(11)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	104.54(11)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	75.46(11)
N ⁽³⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	180.0
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	88.67(11)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	88.67(11)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	91.33(11)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾¹	91.33(11)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	93.56(10)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	93.56(10)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾¹	86.44(10)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	86.44(10)
N ⁽⁴⁾¹	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	180.0

El átomo de rutenio(II) está en un entorno octaédrico con dos ligandos acetonitrilo coordinados en disposición *trans* y dos ligandos pirazolilamidino, en los que los grupos pirazolilo se encuentran en disposición *trans* y los grupos amidino en posición respectiva *trans*. Esta disposición de los fragmentos pirazolilo es fruto de la irradiación del complejo de partida **2c**. Después de producirse la isomerización se forma el producto con los acetonitrilos en disposición *trans*. Además, el ángulo N-Ru-N en los quelatos pirazolilamidino es menor de 90°, lo cual es habitual para estos compuestos.

El complejo se caracterizó por métodos espectroscópicos de RMN. Se han realizado espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC, HMBC y TOCSY para conseguir la completa asignación de las señales.

En la figura 34 se ven 5 señales: una ancha a unos 10.5 ppm, y otras cuatro señales estrechas. Una de ellas aparece en la zona de aromáticos, y las otras dos en la zona de alquilos. Estas últimas integran por tres con respecto a la señal aromática.

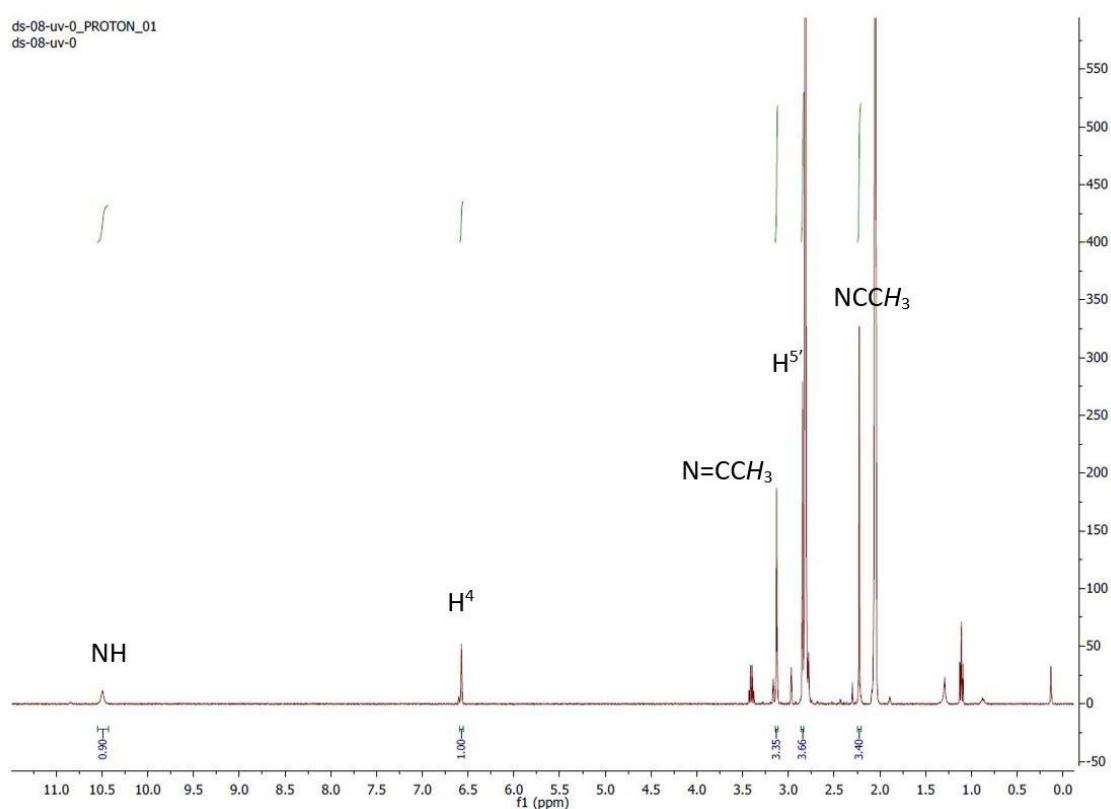


Figura 34: Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3c**).

La señal ancha se corresponde con el NH (este protón se interconvierte con los del agua presente, ensanchando la señal). La única señal aromática se corresponde con el H^4 . Eso deja 3 señales alquílicas para 4 grupos metilo diferentes.

Observando mejor la zona de alquilos (figura 35) se observa que una señal del grupo metilo está oculta debajo de la señal del agua.

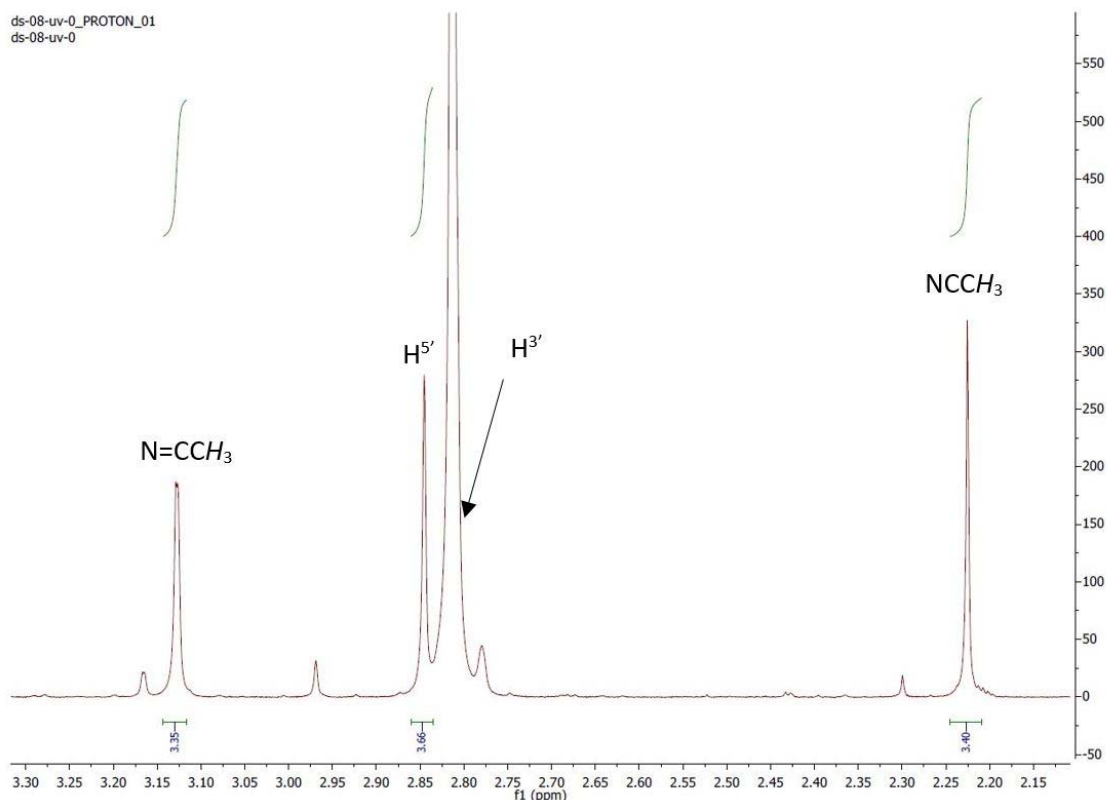


Figura 35: Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*- $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3c**), zona de alquilos.

Para diferenciar el nitrilo insertado del coordinado se acude al TOCSY (figura 36). Se ve un acoplamiento entre el NH y un CH_3 , que solo puede ser del nitrilo insertado.

La diferenciación entre $\text{H}^{3'}$ y $\text{H}^{5'}$ se realiza en base a la bibliografía. El $\text{H}^{5'}$ siempre sale a un desplazamiento ligeramente mayor que el $\text{H}^{3'}$, luego se asigna la señal a 2.85 ppm al $\text{H}^{5'}$ y la señal a 2.80 ppm al $\text{H}^{3'}$.

Para asignar las señales de carbono se acude al HSQC (figuras 37 y 38) y al HMBC (figura 39). El C^4 no sale en HSQC, pero se puede asignar, ya que en el espectro de HMBC, tanto el $\text{H}^{3'}$ como el $\text{H}^{5'}$ se acoplan con el C^4 .

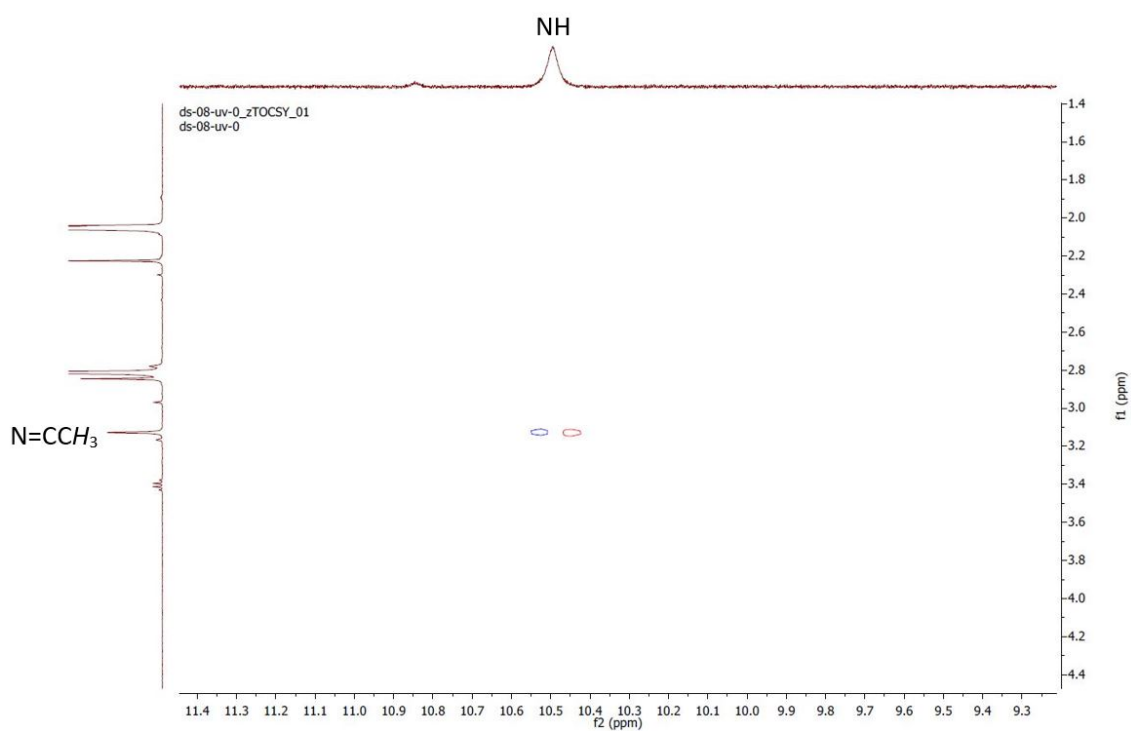


Figura 36: Espectro de TOCSY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación.

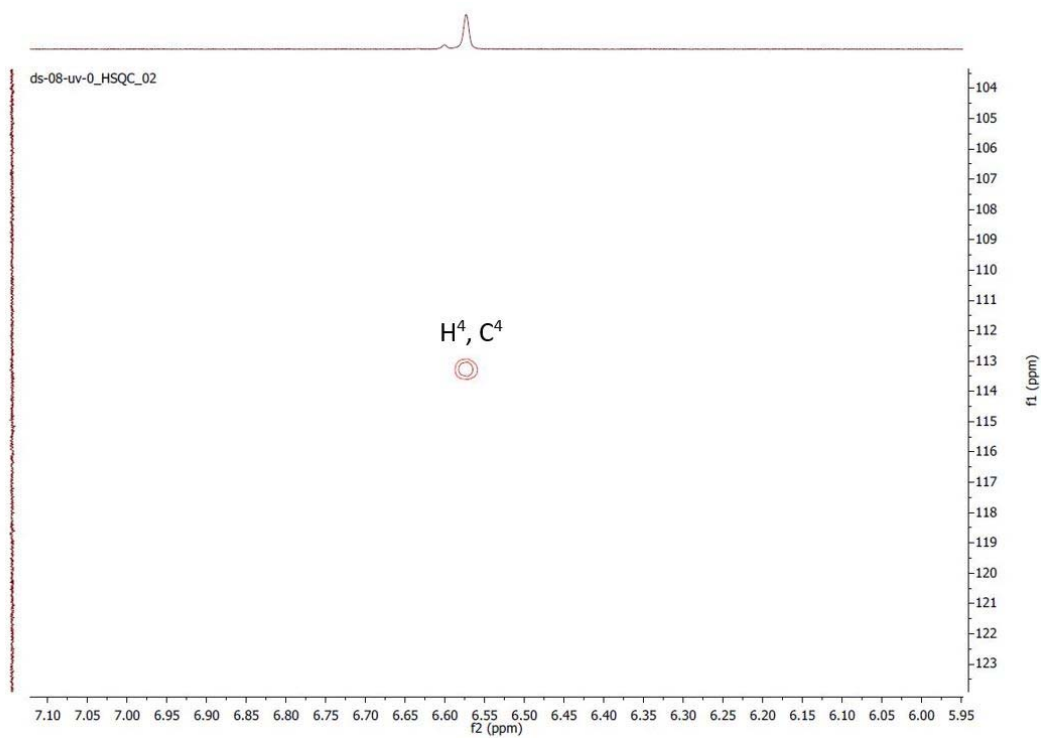


Figura 37: Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación, zona de aromáticos.

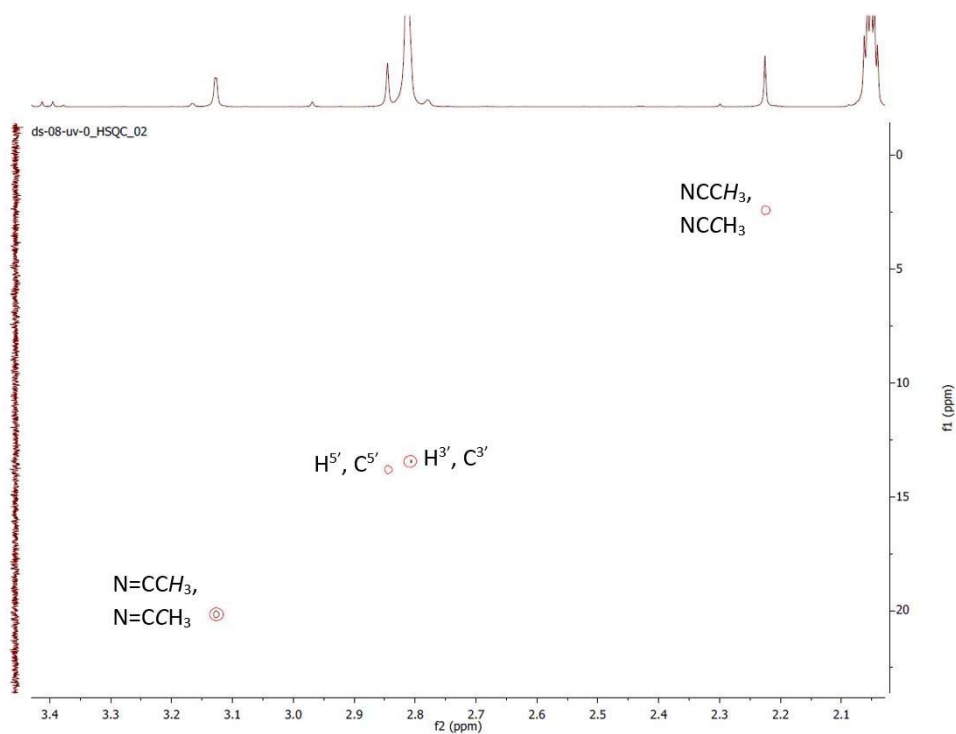


Figura 38: Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación, zona de alquilo.

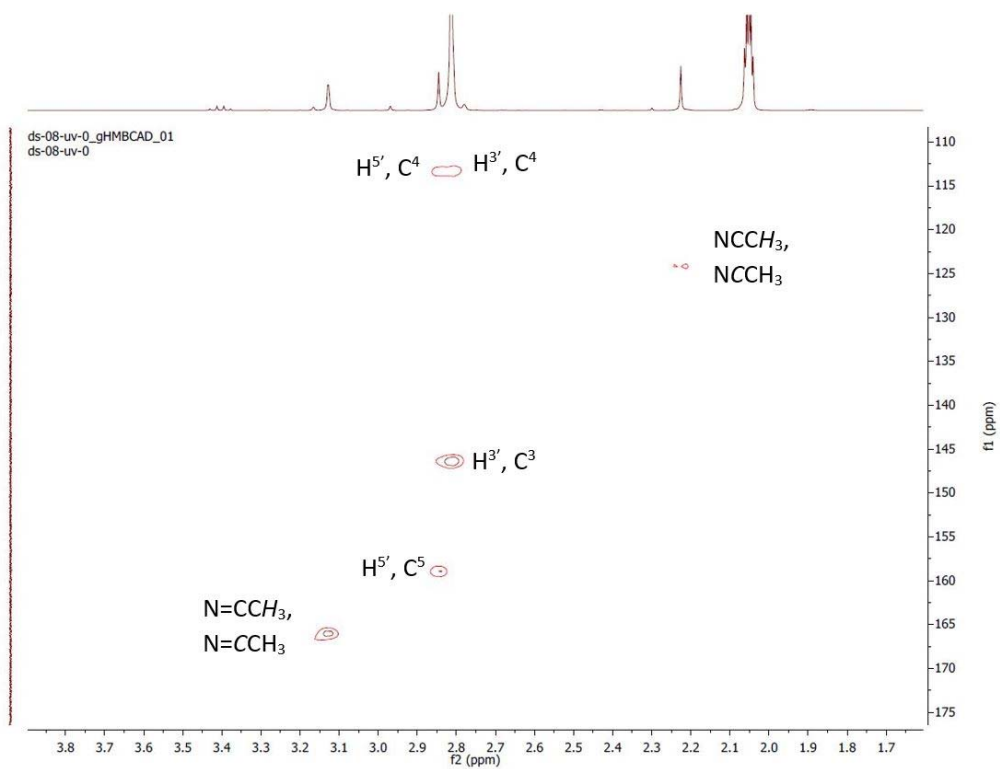
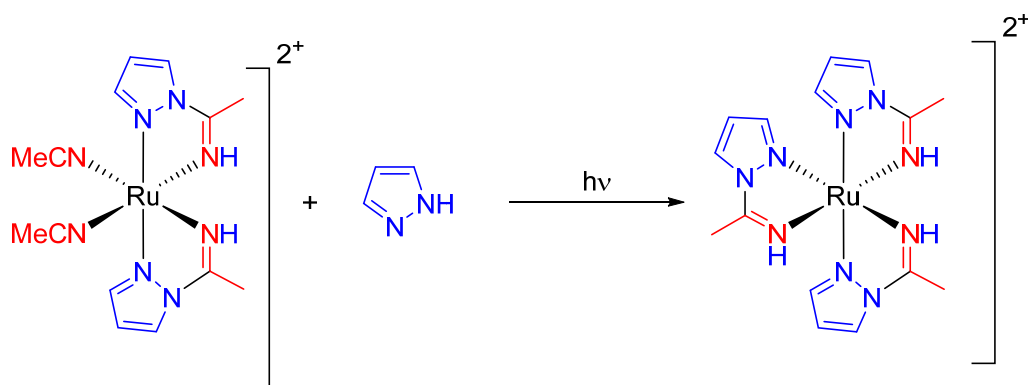


Figura 39: Espectro de HMBC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación.

5.4 Reactividad de los compuestos sintetizados

Como ya se ha explicado, los compuestos **2** se pueden isomerizar cuando se someten a irradiación con luz tanto visible como ultravioleta.

En el caso concreto del compuesto de pirazol **2a**, si la isomerización se realiza en presencia de un equivalente de pirazol, se logra alcanzar el complejo con tres ligandos pirazolilamidino *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 N,N)₃](PF₆)₂, (**4a**), como se muestra en el Esquema 7 :



Esquema 7: síntesis de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂, **4a**.

5.4.1 Caracterización de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂, **4a**

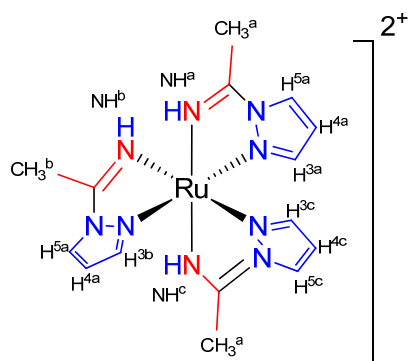


Figura 40: *mer*-[Ru(dmpzH)₃](PF₆)₂ (**4a**).

Se pudo obtener un monocristal válido para dilucidar la estructura del compuesto por difracción de rayos X (Figura 43). Los parámetros más relevantes de la estructura se encuentran en las Tablas 9 y 10.

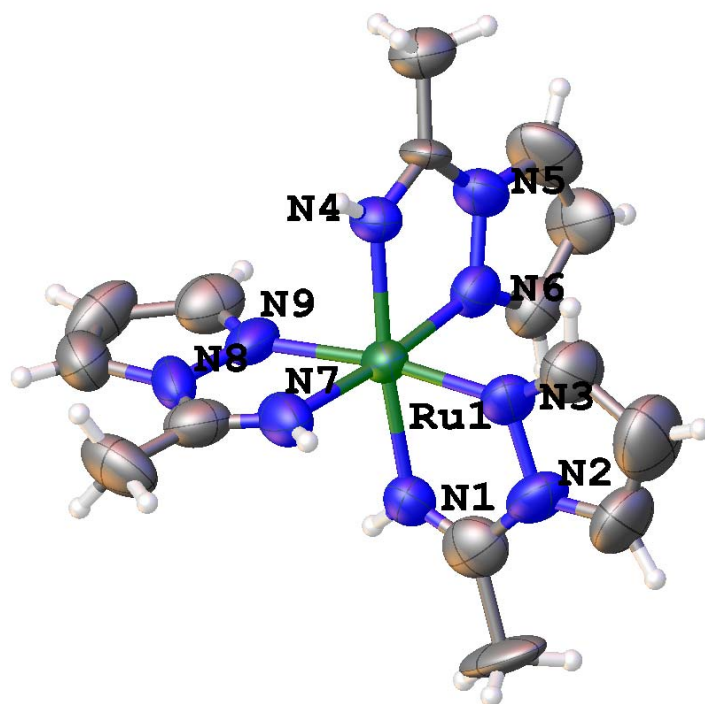


Figura 41: Estructura del compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.

Tabla 9: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**).

Distancia/Å		
Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	2.044(11)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	2.044(8)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁴⁾	2.016(9)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁶⁾	2.041(9)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	2.084(10)
Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁹⁾	2.036(9)

Tabla 10: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**).

Ángulo/°			
N ⁽¹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	88.2(4)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	78.1(4)
N ⁽³⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	95.4(4)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	173.4(3)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	98.6(4)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁶⁾	76.8(4)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	97.9(4)
N ⁽⁴⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁹⁾	87.0(4)
N ⁽⁶⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	97.2(4)
N ⁽⁶⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	87.7(3)
N ⁽⁶⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	174.3(4)
N ⁽⁹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽¹⁾	97.1(4)
N ⁽⁹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽³⁾	170.8(4)
N ⁽⁹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁶⁾	100.7(4)
N ⁽⁹⁾	Ru ⁽¹⁾	N ⁽⁷⁾	76.5(5)

El átomo de rutenio(II) está en un entorno octaédrico con tres ligandos pirazolilamidino en disposición *mer*. Esta disposición de los fragmentos pirazolilo es fruto de la sustitución de un nitrilo en el fotoisómero **3a** (en ese complejo los pirazolilos se encuentran en disposición *trans*, luego únicamente se puede formar el isómero *mer*). Además, el ángulo N-Ru-N en los quelatos pirazolilamidino es menor de 90°, lo cual es habitual para estos compuestos.

El complejo se caracterizó por métodos espectroscópicos de RMN. Se han realizado espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, HSQC, HMBC y NOESY para conseguir la completa asignación de las señales.

En el espectro de ¹H se ven 12 señales: tres anchas, en torno a 11 ppm, 7 en la zona de aromáticos, y 2 en la zona de alquilos (Figuras 42, 43 y 44). Por integración, las señales anchas se corresponden con los NH (se interconvierten con los protones del agua presente), las 7 señales aromáticas se corresponden con los H³, H⁴ y H⁵ de los fragmentos pirazolilo, y las dos señales alquílicas se corresponden con los metilos de los fragmentos amidino. De las señales aromáticas, dos de ellas integran por 2, y las otras cinco integran por 1. De las señales alquílicas, la señal a 3.01 ppm integra por 6, y la señal a 2.94 integra

por 3. Por tanto, la señal a 3.01 ppm se corresponde con los CH_3^a , y la señal a 2.94, con los CH_3^b .

En cuanto a las señales aromáticas, dos de ellas son doblete de dobletes, luego se corresponden con H^{4a} y H^{4b} . Por integral se diferencian: H^{4a} integra por 2 y H^{4c} integra por 1, luego la señal a 6.82 ppm se corresponde con H^{4a} y la señal a 6.87 con H^{4c} .

Las dos señales que salen a unos 8.7 ppm presentan una multiplicidad idéntica a los H^4 : la que sale a mayor δ integra por 1, y la otra por 2. De esta manera se asignan H^{5a} (8.72 ppm) y H^{5c} (8.75 ppm). Los únicos hidrógenos que no salen equivalentes son los H^3 (se observa en la estructura de rayos X, figura 41), luego se corresponden con las tres señales aromáticas restantes, que integran por 1.

La asignación del resto de señales no es trivial, y es necesario acudir a espectros bidimensionales (NOESY, HSQC y HMBC) para asignar el resto de señales de ^1H y ^{13}C .

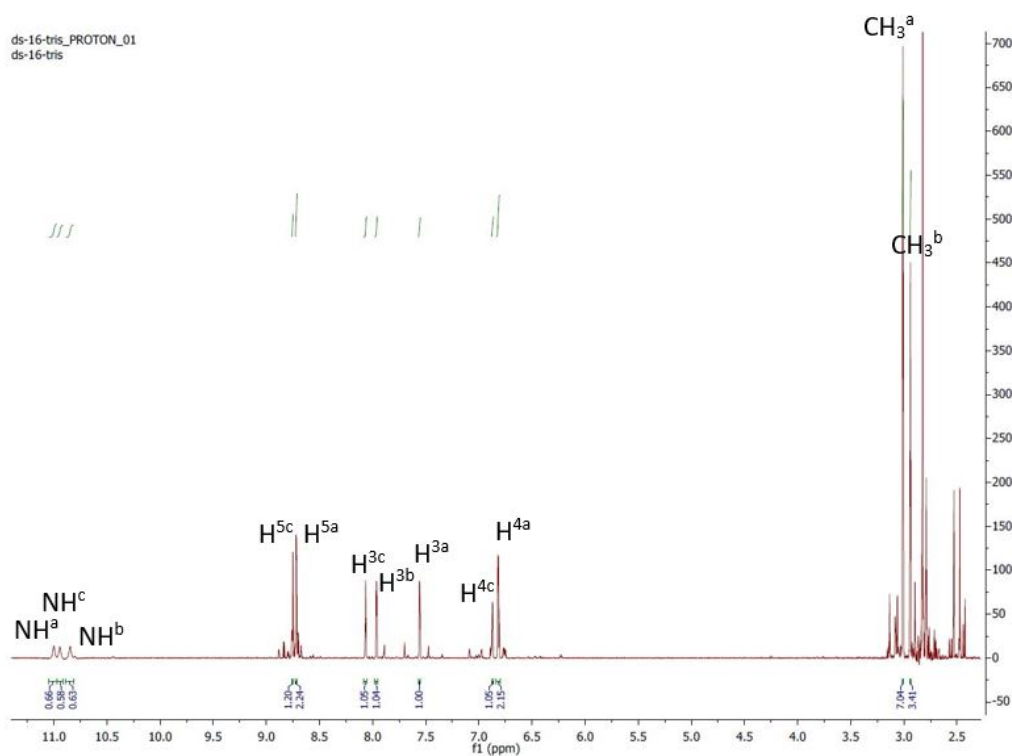


Figura 42: Espectro de ^1H de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**).

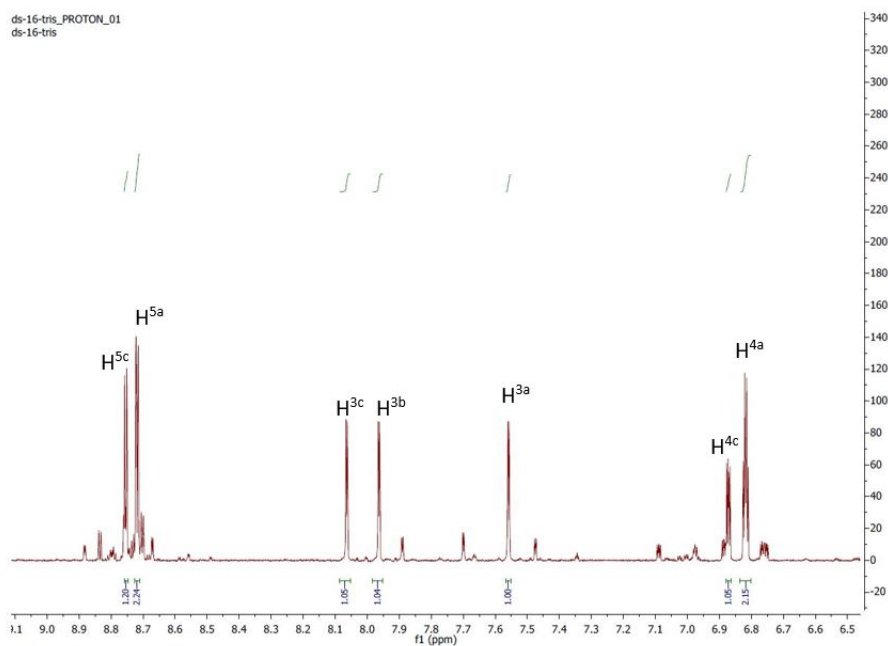


Figura 43: Espectro de ^1H de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación, zona de aromáticos.

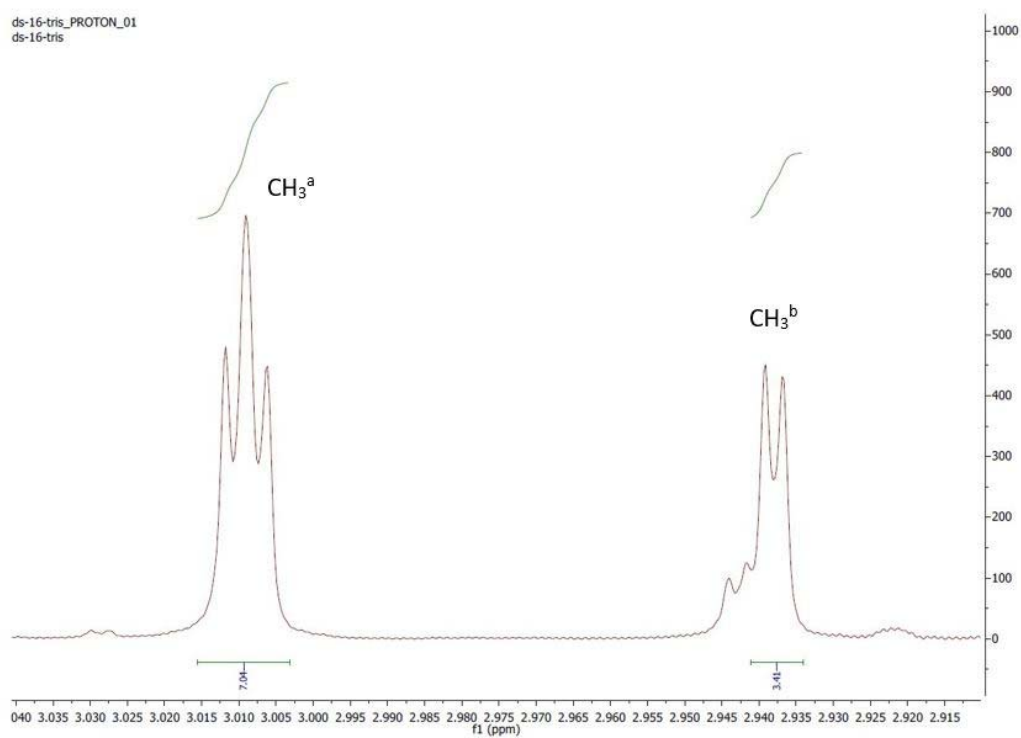


Figura 44: Espectro de ^1H de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación, zona de alquilos.

En el espectro de NOESY (figura 45) se pueden ver las señales de cruce entre los H^4 y los H^5 y H^3 . De esta manera se distinguen los $H^{3a,b}$ del H^{3c} . La señal a 8.06 ppm queda asignada al H^{3c} .

La asignación de los NH se realiza también mediante NOESY (figuras 46 y 47). Las señales a 11.00 y 10.94 ppm se acoplan con el CH_3^a , mientras que la señal a 10.85 ppm se acopla con el CH_3^b . De esta manera se asigna la señal a 10.85 ppm con el NH^b . Atendiendo a las señales de cruce de los NH con los C^3 , se puede asignar tanto el NH^c como el C^{3b} , ya que se encuentran espacialmente cerca, y dan una señal de acoplamiento. Las señales restantes se asignan al NH^a y al H^{3a} .

La asignación de las señales de ^{13}C se realiza mediante HSQC (figuras 48 a 53) y HMBC (figura 54).

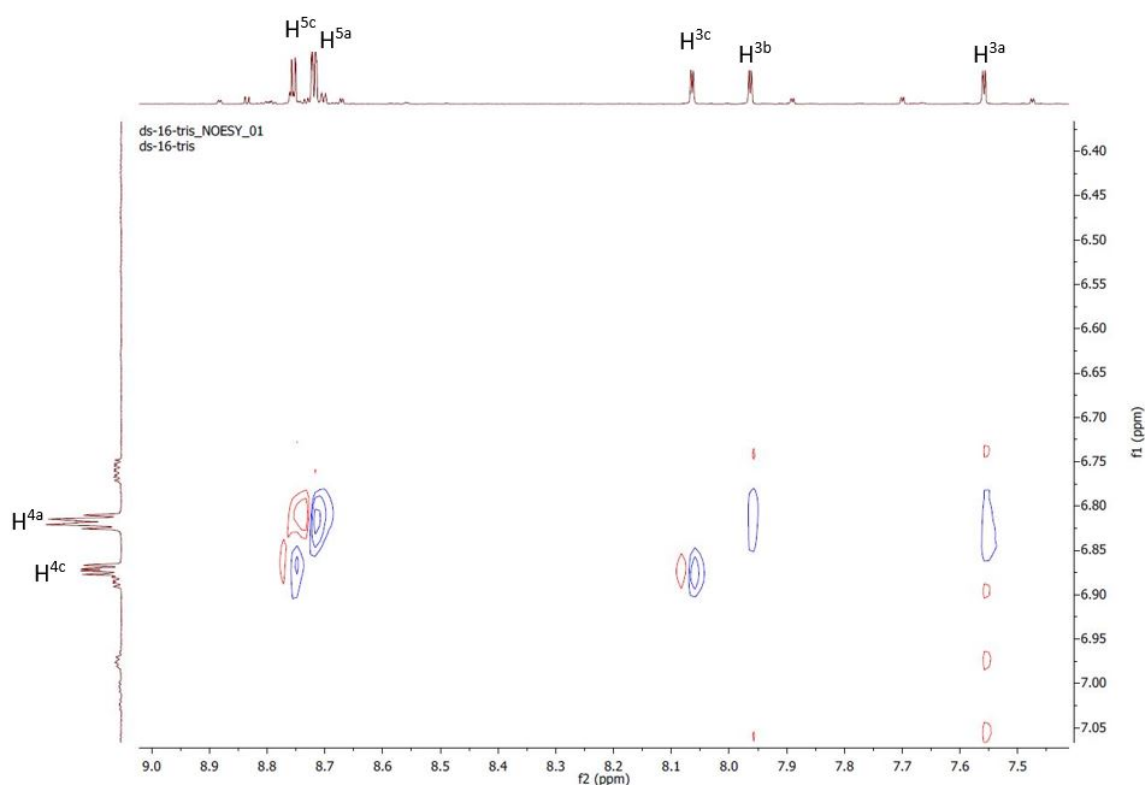


Figura 45: Espectro de NOESY de $mer-[Ru(NH=C(Me)dmpz-\kappa^2-N,N)_3](PF_6)_2$ (**4a**), ampliación 1.

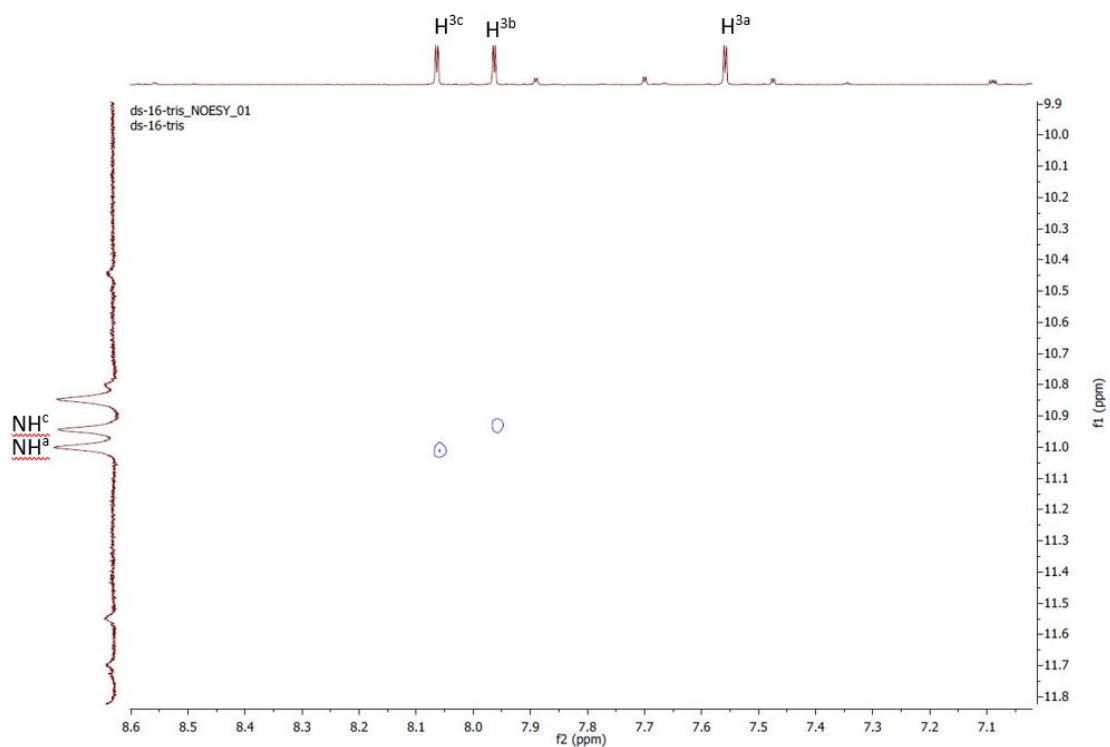


Figura 46: Espectro de NOESY de $mer-[Ru(NH=C(Me)dmpz-\kappa^2-N,N)_3](PF_6)_2$ (**4a**), ampliación 2.

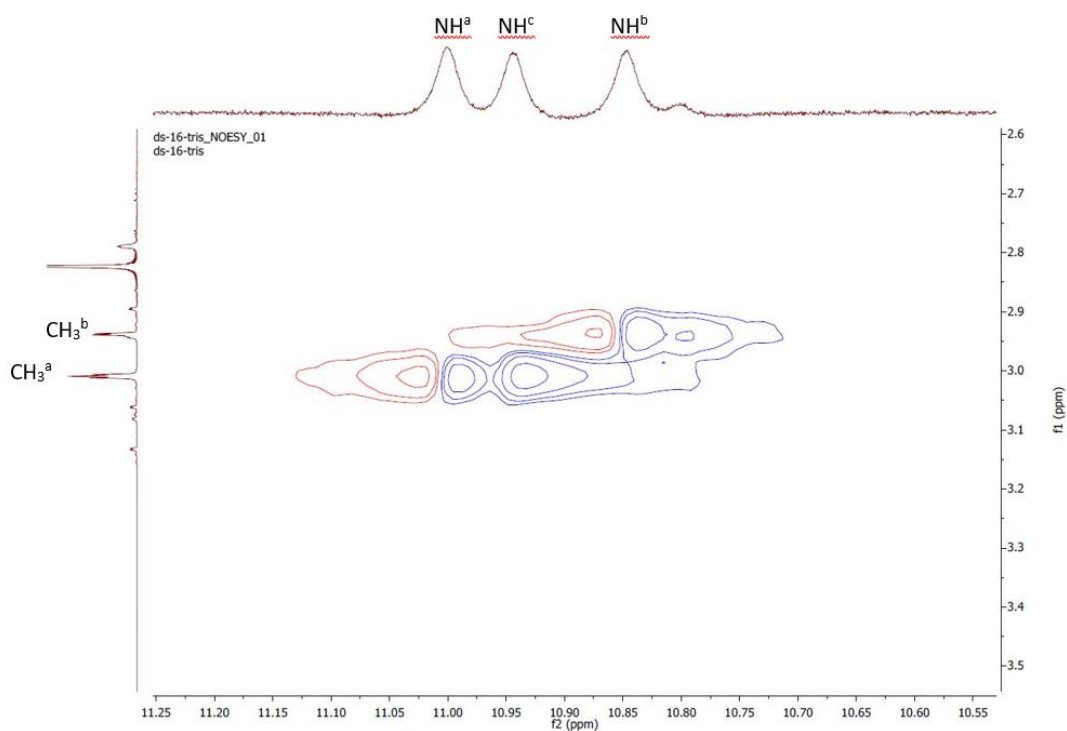


Figura 47: Espectro de NOESY de $mer-[Ru(NH=C(Me)dmpz-\kappa^2-N,N)_3](PF_6)_2$ (**4a**), ampliación 3.

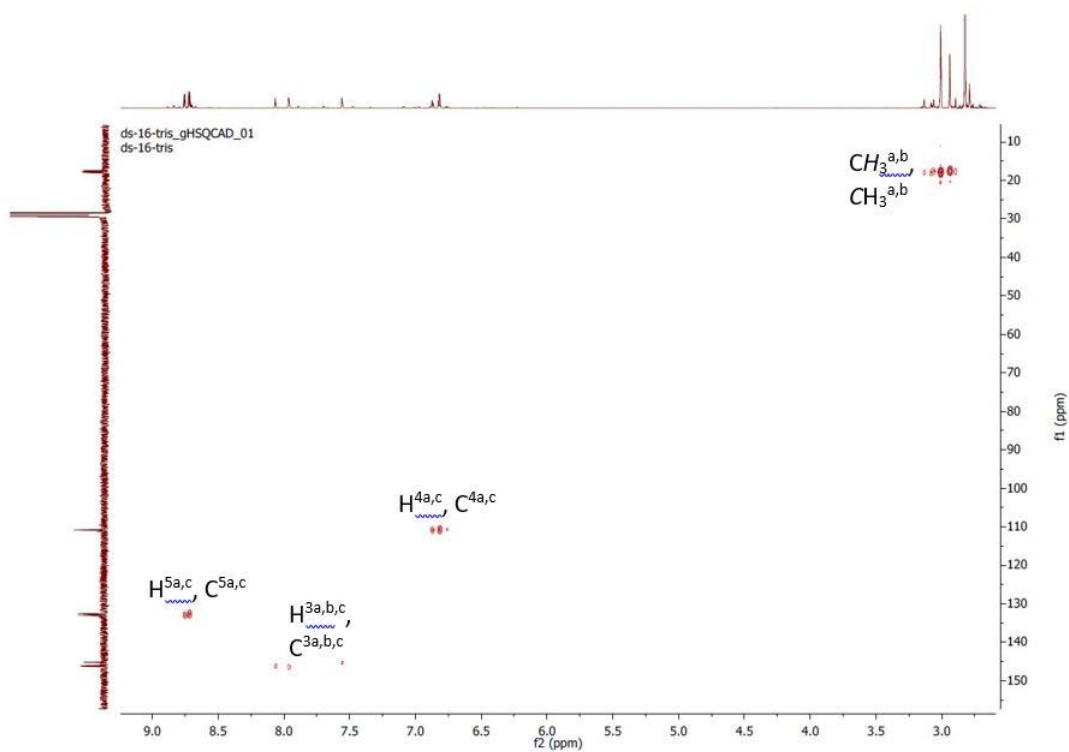


Figura 48: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**).

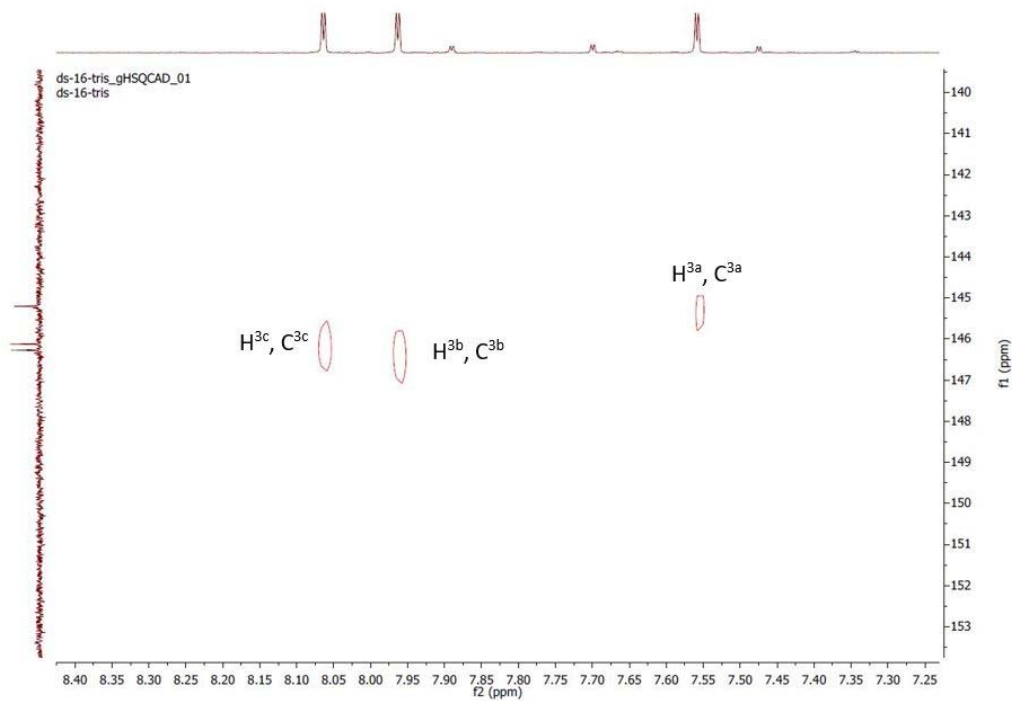


Figura 49: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación 1.

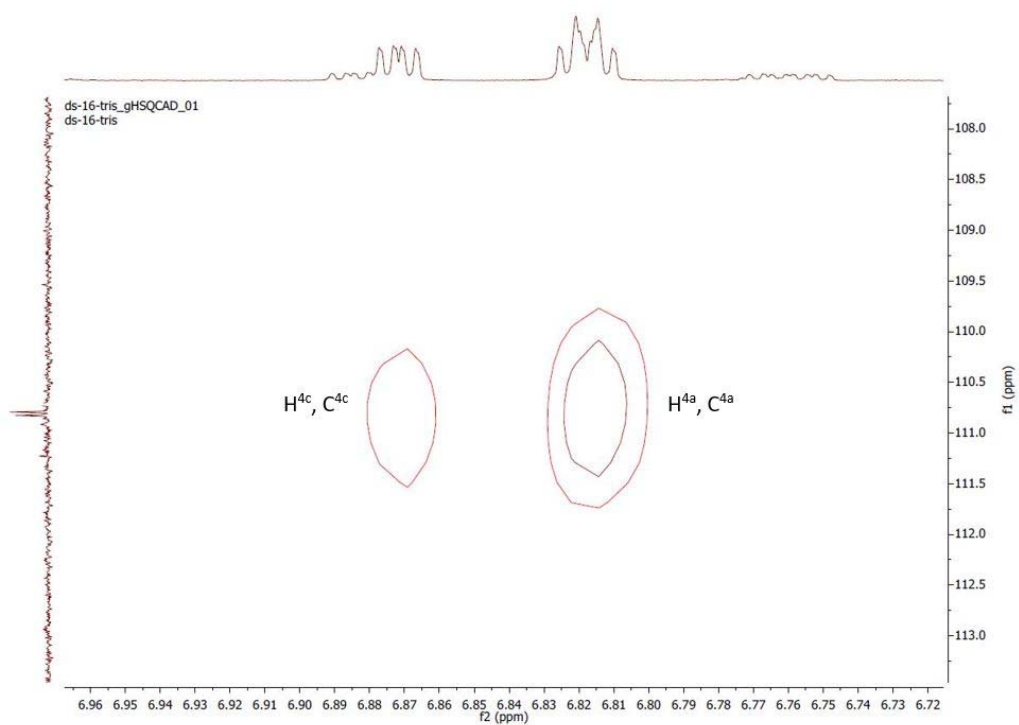


Figura 50: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación 2.

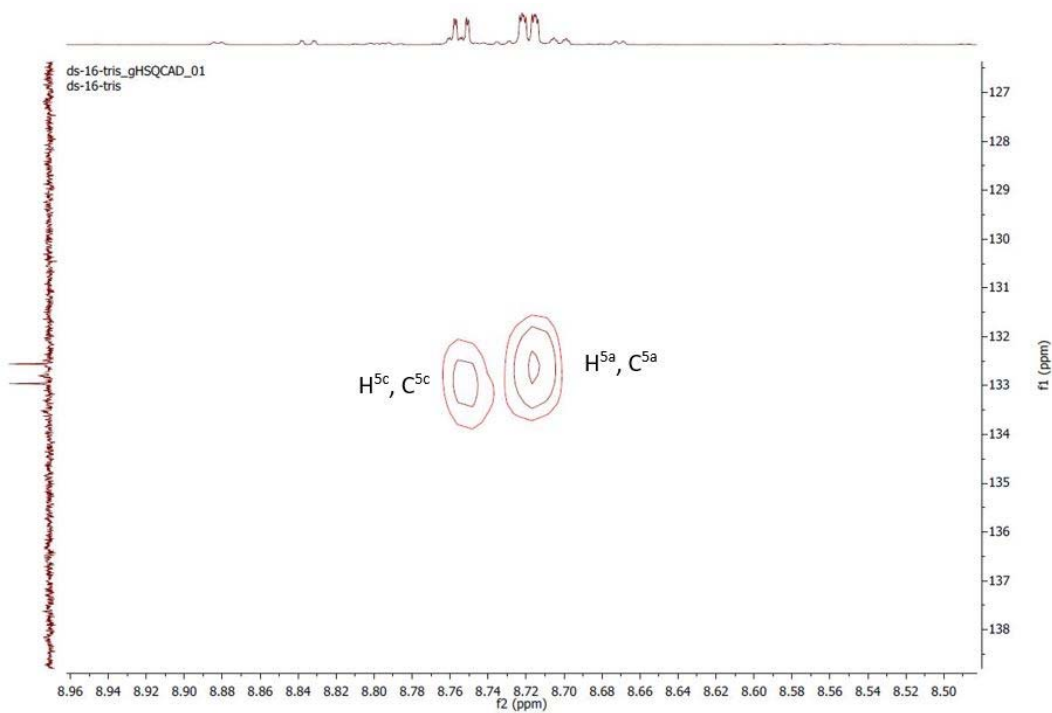


Figura 51: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación 3.

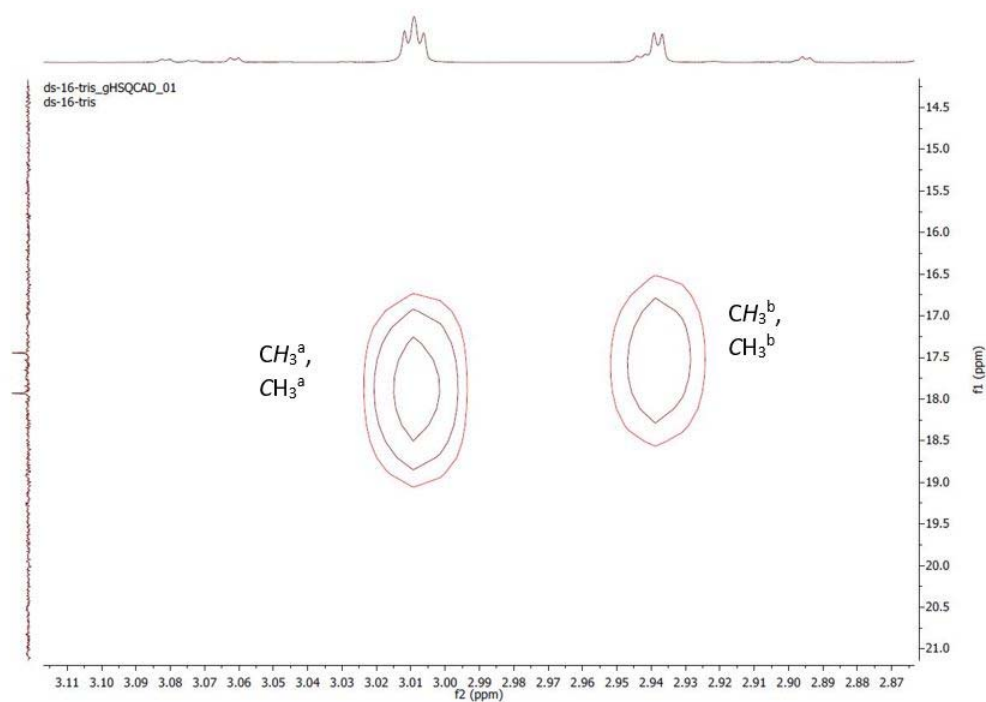


Figura 52: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación 4.

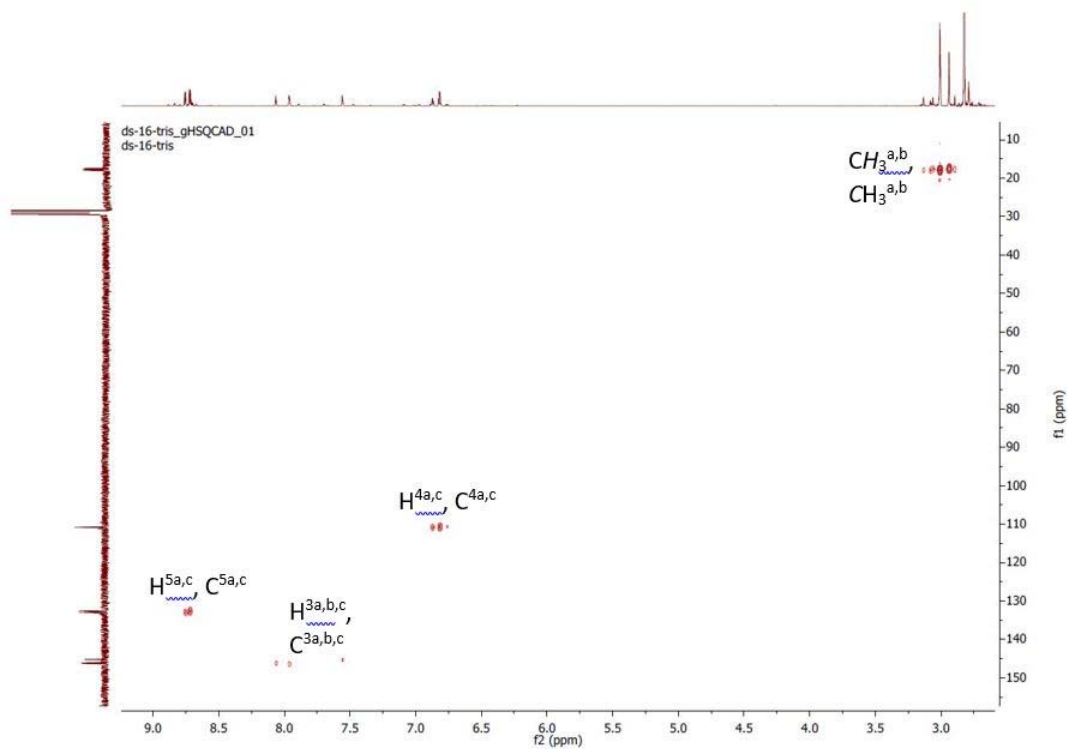


Figura 53: Espectro de HSQC de $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{dmpz-}\kappa^2\text{-N,N})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), ampliación 5.

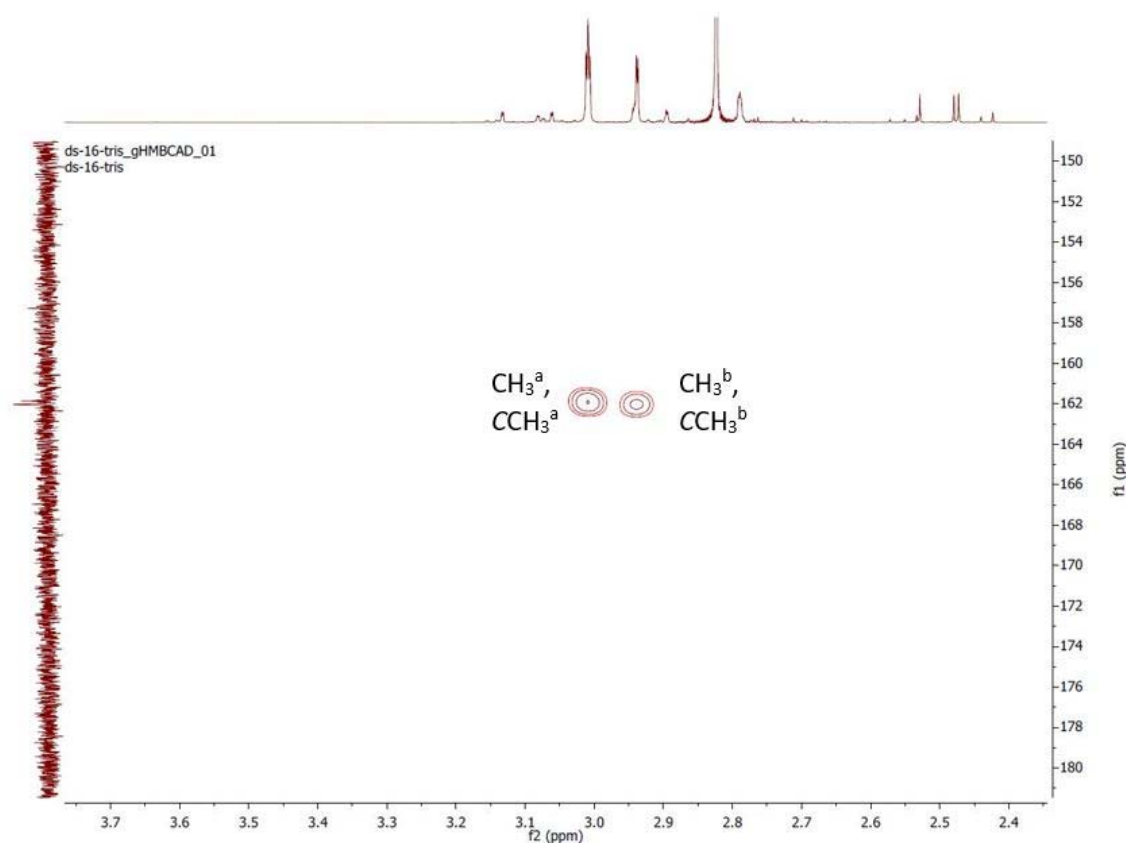


Figura 54: Espectro de HMBC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación.

La obtención de este compuesto abre una vía de mucho interés en este proyecto de investigación. Aunque aún no se han podido estudiar los procesos de transferencia electrónica ni sus propiedades luminiscentes, es probable que su comportamiento sea similar al de [Ru(bipy)₃]²⁺. De este modo se puede acceder a múltiples aplicaciones, como se indicó en la Introducción. En este caso, se cuenta con la ventaja adicional de que este compuesto pueda extenderse a otros derivados del pirazol, accediendo así a diferentes compuestos con propiedades electroquímicas y luminiscentes que puedan ser diseñadas en función de la aplicación deseada.

5.5 Estudios computacionales

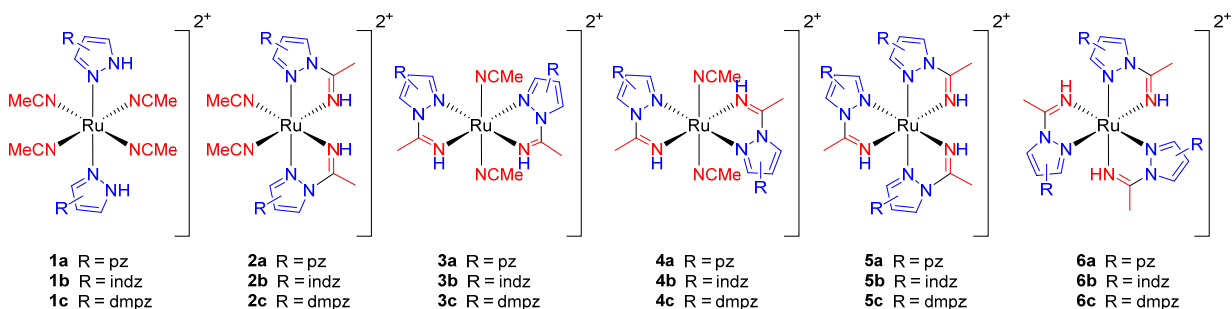
Para entender mejor los procesos de isomerización se realizaron estudios computacionales, concretamente cálculos de la teoría de densidad del funcional (DFT). Se utilizó el funcional PBE0, por los buenos resultados que proporciona para estos complejos, así como las bases SDD para el rutenio y 6-31G(d,p) para el resto de átomos.

Se realizaron cálculos de optimización de la geometría y cálculo de frecuencias de vibración para los complejos precursores (1), para los *cis,trans,cis*-bis-pirazolilamidino (2), para los fotoisómeros *trans,trans,trans*-bis-pirazolilamidino (3), para un posible fotoisómero *trans,cis,cis*-bis-pirazolilamidino, para los *mer*-tris-pirazolilamidino (4) y para los *fac*-tris-pirazolilamidino.

Utilizando el funcional PBE0 y las bases SDD para el rutenio y 6-31G(d,p) para el resto de átomos, se procedió al cálculo de las energías de los compuestos. Para ello se realizaron cálculos de la optimización más frecuencias.

Los resultados de las energías libres de Gibbs se recogen en la Tabla 11:

Tabla 11: Energías libres de Gibbs relativas.



ΔG (kcal/mol)	<i>trans</i> (1)	<i>cis,trans,cis</i> (2)	<i>trans,cis,cis</i> (3)	<i>trans,trans,trans</i> (4)	<i>mer</i> (5)	<i>fac</i> (6)
a	12,68	0	0,44	1,00	-34000	-59000
b	18,07	0	0,88	1,63	-130000	-155000
c	12,36	0	3,89	8,09	-83000	-108000

Como se puede observar en la Tabla 11, los compuestos *trans*-bis-pirazolrutenio(II) se estabilizan unas 15 kcal/mol al producirse la inserción para obtener los *cis,trans,cis*-bis-pirazolilamidinorutenio(II). De entre los tres isómeros de la familia de compuestos bis-

pirazoliamidinorutenio(II) (*cis,trans,cis, trans,cis,cis* y *trans,trans,trans*), el isómero más estable es el *cis,trans,cis*, que es el que se obtiene tras el proceso de inserción, siendo menos estables los correspondientes fotoisómeros. Finalmente, los compuestos del tipo tris-pirazolilamidino(II) son mucho más estables (10^4 - 10^5 kcal/mol más estables) que los complejos con dos pirazolilamidinos, siendo el isómero *fac* el termodinámicamente más estable. Aun así, el único compuesto tris-pirazolilamidino(II) obtenido hasta la fecha es el *mer*, como se ha descrito anteriormente.

En la práctica, solo hemos aislado los compuestos *cis,trans,cis*-bis(pirazolilamidino), *trans,trans,trans*-bis(pirazolilamidino) y *mer*-tris(pirazolilamidino). El *cis,trans,cis*-bis(pirazolilamidino) es el producto más estable termodinámicamente, pero en la fotoisomerización se obtiene el complejo menos estable. Lo mismo ocurre en la sustitución del nitrilo por un pirazol. Esto concuerda con la inercia química de los complejos de Ru(II) octaédricos: se forma el producto cinético. En este caso, el complejo precursor **1** tiene los pirazoles en disposición relativa *trans*. Al sintetizar los pirazoliamidinos (compuestos **2**), los fragmentos pirazolilo siguen en esta disposición, al igual que en los fotoisómeros (compuestos **3**).

Para los tris-pirazolilamidino ocurre lo mismo: el producto termodinámico sería el *fac*, pero solo se forma el *mer*. El complejo sobre el cual ocurre la sustitución de un nitrilo por un pirazol tiene los pirazolilos en disposición *trans*, luego únicamente puede formarse el isómero *mer*.

Estos resultados demuestran que, para alcanzar el resto de isómeros, es necesario partir de un compuesto de partida diferente al **1**, con los pirazoles en disposición *cis*.

6 Conclusiones

Se ha logrado la caracterización cristalográfica de los compuestos **1c**, **2c** y **3b**, caracterizados por RMN en el TFG. Las tres estructuras cumplen los requisitos de publicación en revistas científicas y no se habían descrito previamente.

Se ha logrado la síntesis y caracterización de los compuestos *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz*-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (pz* = pz (**3a**), dmpz (**3c**)), fotoisómeros de los complejos sintetizados en el TFG. También se ha logrado la síntesis de un complejo de rutenio con tres ligandos pirazolilamidino (**4a**). Ninguno de estos complejos había sido descrito anteriormente. Se han caracterizado los compuestos sintetizados mediante RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, HMBC, HSQC, NOESY y TOCSY, y en el caso de **3c** y **4a** por difracción de rayos X de monocristal. Ambas estructuras cumplen los requisitos de publicación en revistas científicas y no se habían descrito previamente.

7 Listado de tablas y figuras

Esquemas

Esquema 1: Reacción de acoplamiento intramolecular entre un pirazol y un nitrilo coordinados para obtener un ligando pirazolilamidino. 8

Esquema 2: Síntesis de *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz*-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (pz* = pz (**2a**), indz (**2b**), dmpz (**2c**)). 10

Esquema 3: Fotoisomerización del complejo *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2b**). 11

Esquema 4: Obtención de los complejos *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)pz*-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (pz* = pz, indz, dmpz). 22

Esquema 5: Reacción de isomerización de **2b**. 32

Esquema 6: Reacción de fotoisomerización de **2a**, **2b** y **2c**. 36

Esquema 7: síntesis de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂, **4a**. 50

Figuras

Figura 1: Complejo con tres ligandos pirazolilamidino objetivo final del trabajo (se representa el isómero *mer*). 11

Figura 2: Numeración de átomos para la asignación por RMN de los protones y carbonos. 13

Figura 3: *trans*-[Ru(NCMe)₂(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**). 20

Figura 4: Estructura del compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad. 20

Figura 5: Cinética de la inserción de *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**) en CD₃CN. 23

Figura 6: *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**). 24

Figura 7: Estructura del compuesto <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad.	24
Figura 8: Los cinco posibles isómeros de [Ru (azpy) ₂ Cl ₂]. ²³	27
Figura 9: Espectro de ¹ H RMN de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c).	28
Figura 10: Espectro de ¹ H RMN de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c), zona de alquilos.	28
Figura 11: Espectro de NOESY de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c).	29
Figura 12: Espectro de NOESY de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c), ampliación.	30
Figura 13: Espectro de HMBC de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c), ampliación.	30
Figura 14: Espectro de HSQC de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c), ampliación.	31
Figura 15: Espectro de HMBC de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)dmpz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2c), ampliación.	31
Figura 16: Espectro de absorción de <i>trans</i> -[Ru(NCMe) ₄ (dmpzH) ₂](PF ₆) ₂ (1c).	33
Figura 17: Espectro de absorción de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2a).	33
Figura 18: Espectro de absorción de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)indz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2b).	34
Figura 19: Espectro de emisión de <i>trans</i> -[Ru(NCMe) ₄ (dmpzH) ₂](PF ₆) ₂ (1c).	34
Figura 20: Espectro de emisión de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2a).	35
Figura 21: Espectro de emisión de <i>cis,trans,cis</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)indz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (2b).	35
Figura 22: <i>trans,trans,trans</i> -[Ru(NCMe) ₂ (NH=C(Me)pz-κ ² -N,N) ₂](PF ₆) ₂ (3a).	37

- Figura 23:** Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**). 38
- Figura 24:** Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**), ampliación. 38
- Figura 25:** Espectro de TOCSY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**). 39
- Figura 26:** Espectro de NOESY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**), ampliación. 40
- Figura 27:** Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**). 40
- Figura 28:** Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**), ampliación. 41
- Figura 19:** Espectro de HMBC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3a**), ampliación. 41
- Figura 30:** *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3b**). 42
- Figura 31:** Estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3b**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad. 42
- Figura 32:** *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3c**). 44
- Figura 33:** Estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3c**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad. 44
- Figura 34:** Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3c**). 46
- Figura 35:** Espectro de ^1H RMN de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3c**), zona de alquilos. 47
- Figura 36:** Espectro de TOCSY de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe) $_2$ (NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N) $_2$](PF $_6$) $_2$ (**3c**), ampliación. 48

- Figura 37:** Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación, zona de aromáticos. 48
- Figura 38:** Espectro de HSQC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación, zona de alquilos. 49
- Figura 39:** Espectro de HMBC de *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**), ampliación. 49
- Figura 40:** mer-[Ru(dmpzH)₃](PF₆)₂ (**4a**). 50
- Figura 41:** Estructura del compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). Se omiten los aniones hexafluorofosfato para mayor claridad. 51
- Figura 42:** Espectro de ¹H de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). 53
- Figura 43:** Espectro de ¹H de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación, zona de aromáticos. 54
- Figura 44:** Espectro de ¹H de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación, zona de alquilos. 54
- Figura 45:** Espectro de NOESY de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 1. 55
- Figura 46:** Espectro de NOESY de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 2. 56
- Figura 47:** Espectro de NOESY de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 3. 56
- Figura 48:** Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). 57
- Figura 49:** Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 1. 57
- Figura 50:** Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 2. 58
- Figura 51:** Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz-κ²-N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 3. 58

Figura 52: Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 4. 59

Figura 53: Espectro de HSQC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación 5. 59

Figura 54: Espectro de HMBC de *mer*-[Ru(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**), ampliación. 60

Tablas

Tabla 1: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpz)₂](PF₆)₂ (**1c**). 21

Tabla 2: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpz)₂](PF₆)₂ (**1c**). 21

Tabla 3: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**). 25

Tabla 4: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**). 25

Tabla 5: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**). 43

Tabla 6: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**). 43

Tabla 7: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**). 45

Tabla 8: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**). 45

Tabla 9: Distancias interatómicas de enlace metal-ligando para el compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). 51

Tabla 10: Ángulos de enlace metal-ligando para el compuesto *mer*-[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**). 52

Tabla 11: Energías libres de Gibbs relativas. 61

8 Bibliografía

- (1) Romero, A.; Vegas, A.; Santos, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C8–C10.
- (2) Albers, M.O.; S. Crosby, F.A.; Liles, D.C.; Robinson, D.J.; Shaver, A.; Singleton, E. *Organometallics* **1987**, *6*, 2014–2017.
- (3) López, J.; Santos, A.; Romero, A.; Echavarren, A. M. S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 221–228.
- (4) Kollipara, M. R.; Sarkhel, P.; Chakraborty, S.; Lalrempuia, R. *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 1085–1091.
- (5) Govindaswamy, P.; Mozharivskyj, Y. A.; Kollipara, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3265–3274.
- (6) Cuéllar, E.; Diez-Varga, A.; Torroba, T.; Domingo-Legarda, P.; Alemán, J.; Cabrera, S.; JMartín-Alvarez, J.M.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7008–7022.
- (7) Cuéllar, E. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, 2021.
- (8) Gómez-Iglesias, P.; Arroyo, M.; Bajo, S.; Strohmann, C.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12437–12448.
- (9) Lo, K. K. W.; Tsang, K. H. K.; Sze, K. S.; Chung, C. K.; Lee, T. K. M.; Zhang, K. Y.; Hui, W. K.; Li, C. K.; Lau, J. S. Y.; Ng, D. C. M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2292–2310.
- (10) Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508.
- (11) Smith, J. A.; George, M. W.; Kelly, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2666–2675.
- (12) Baggaley, E.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1762–1785.
- (13) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- (14) Zhou, J.; Liu, Q.; Feng, W.; Sun, Y.; Li, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 395–465.

- (15) Gómez-Iglesias, P.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Ulrich, G.; Knorr, M.; Martín-Alvarez, J.M.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17516–17528.
- (16) Cuéllar, E.; Pastor, L.; García-Herbosa, G.; Nganga, J.; M. Angeles-Boza, A.; Diez-Varga, A.; Torroba, T.; M. Martín-Alvarez, J.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 692–704.
- (17) Hayes, B. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*; 2002. CEM Publishing, Mathews, NC, USA.
- (18) Kitchen, H. J.; Vallance, S. R.; Kennedy, J. L.; Tapia-Ruiz, N.; Carassiti, L.; Harrison, A.; Whittaker, A. G.; Drysdale, T. D.; Kingman, S. W.; Gregory, D. H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1170–1206.
- (19) Bratsos, I.; Alessio, E. *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 148–152.
- (20) Brindell, M.; Stochel, G.; Bertolasi, V.; Boaretto, R.; Sostero, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2353–2359.
- (21) Underwood, C. C.; Stadelman, B. S.; Sleeper, M. L.; Brumaghim, J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405*, 470–476.
- (22) Arroyo, M.; Miguel, D.; Villafañe, F.; Nieto, S.; Pérez, J.; Riera, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (17), 7018–7026.
- (23) Antón, N.; Arroyo, M.; Gómez-Iglesias, P.; Miguel, D.; Villafañe, F. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (18), 3074–3080.
- (24) Gómez-Iglesias, P.; Arroyo, M.; Bajo, S.; Strohmman, C.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (23), 12437–12448.
- (25) Merillas, B.; Cuéllar, E.; Diez-Varga, A.; Torroba, T.; García-Herbosa, G.; Fernández, S.; Lloret-Fillol, J.; Martín-Alvarez, J. M.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (15), 11152–11165.
- (26) Gómez-Iglesias, P.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Ulrich, G.; Knorr, M.; Martín-Alvarez, J. M.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (40), 17516–17528.
- (27) Velders, A. H.; Van Der Schilden, K.; Hotze, A. C. G.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2004**, *4* (3), 448–455.

9 Anexos

Tabla A1: Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura del compuesto *trans*-[Ru(NCMe)₄(dmpzH)₂](PF₆)₂ (**1c**).

Identification code	DS06A
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₆ N ₁₆ F ₂₄ P ₄ Ru ₂
Formula weight	1494.98
Temperature/K	293(1)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	8.8635(5)
b/Å	10.4553(8)
c/Å	16.4420(10)
α/°	90
β/°	99.908(5)
γ/°	90
Volume/Å³	1500.96(17)
Z	1
ρ_{calc}/cm³	1.654
μ/mm⁻¹	0.727
F(000)	748.0
Crystal size/mm³	0.298 × 0.249 × 0.072
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.88 to 59.158
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	10920
Independent reflections	3691 [R _{int} = 0.0602, R _{sigma} = 0.0774]
Data/restraints/parameters	3691/0/191
Goodness-of-fit on F²	1.046
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0830, wR ₂ = 0.1933
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1551, wR ₂ = 0.2486
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	1.09/-1.46

Tabla A2: Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura del compuesto *cis,trans,cis*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**2c**).

Identification code	DS08B
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₉ F ₁₂ N ₉ P ₂ Ru
Formula weight	786.53
Temperature/K	293(2)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	11.0915(7)
b/Å	12.5881(10)
c/Å	12.8343(12)
α/°	98.283(7)
β/°	114.702(8)
γ/°	96.436(6)
Volume/Å³	1581.1(2)
Z	2
ρ_{calc}/cm³	1.652
μ/mm⁻¹	0.696
F(000)	788.0
Crystal size/mm³	? × ? × ?
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.538 to 59.226
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	13512
Independent reflections	7359 [R _{int} = 0.0297, R _{sigma} = 0.0569]
Data/restraints/parameters	7359/0/406
Goodness-of-fit on F²	1.060
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0686, wR ₂ = 0.1781
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0958, wR ₂ = 0.2080
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.93/-0.74

Tabla A3: Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)indz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3b**).

Identification code	DS24B
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ N ₈ F ₁₂ P ₂ RuO _{0.25}
Formula weight	795.50
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a/Å	8.7824(3)
b/Å	16.7321(6)
c/Å	20.6542(10)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	3035.1(2)
Z	4
ρ_{calc} /cm ³	1.741
μ /mm ⁻¹	0.726
F(000)	1584.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	7.01 to 59.332
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	10258
Independent reflections	3628 [R _{int} = 0.0273, R _{sigma} = 0.0344]
Data/restraints/parameters	3628/0/211
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.1429
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0725, wR ₂ = 0.1664
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.56/-0.50

Tabla A3: Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura del compuesto *trans,trans,trans*-[Ru(NCMe)₂(NH=C(Me)dmpz- κ^2 -N,N)₂](PF₆)₂ (**3c**).

Identification code	DS26A
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₈ F ₁₂ N ₈ P ₂ Ru
Formula weight	747.470
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	10.0153(6)
b/Å	8.4150(5)
c/Å	16.8012(9)
α/°	90
β/°	94.221(5)
γ/°	90
Volume/Å³	1412.14(14)
Z	2
ρ_{calc}/cm³	1.758
μ/mm⁻¹	0.773
F(000)	746.6
Crystal size/mm³	$\bar{i} \times \bar{i} \times \bar{i}$
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.68 to 59.38
Index ranges	-7 $\leq$ h $\leq$ 12, -10 $\leq$ k $\leq$ 11, -22 $\leq$ l $\leq$ 20
Reflections collected	6841
Independent reflections	3372 [R_{int} = 0.0275, R_{sigma} = 0.0455]
Data/restraints/parameters	3372/0/195
Goodness-of-fit on F²	1.064
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0402, wR_2 = 0.0848
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0598, wR_2 = 0.0996
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.59/-0.57

Tabla A5: Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura del compuesto mer-
[Ru(NH=C(Me)pz- κ^2 -N,N)₃](PF₆)₂ (**4a**).

Identification code	DS16A
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₉ F ₁₂ N ₁₀ P ₂ Ru
Formula weight	754.43
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pna2 ₁
a/Å	13.0550(7)
b/Å	15.0558(7)
c/Å	14.8680(6)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å³	2922.4(2)
Z	4
ρ_{calc}/cm³	1.715
μ/mm⁻¹	0.750
F(000)	1492.0
Crystal size/mm³	? × ? × ?
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.804 to 59.082
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	9866
Independent reflections	5847 [R _{int} = 0.0244, R _{sigma} = 0.0388]
Data/restraints/parameters	5847/1/382
Goodness-of-fit on F²	1.026
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0638, wR ₂ = 0.1727
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0877, wR ₂ = 0.2027
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	1.37/-0.83