

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 856 935**

21) Número de solicitud: 202030245

51) Int. Cl.:

C07D 215/40 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 251/04 (2006.01)

C07C 251/16 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

25.03.2020

43) Fecha de publicación de la solicitud:

28.09.2021

71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (80.0%)
C/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos (Burgos) ES y
UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(20.0%)

72) Inventor/es:

ESPINO ORDÓÑEZ, Gustavo;
CARBAYO MARTÍN, Arancha;
VAQUERO GUTIÉRREZ, Mónica;
YAGÜE IZQUIERDO, Cristina;
ECHEVARRÍA POZA, Igor;
HIDALGO ZORRILLA, Jairo;
JALÓN SOTÉS, Félix Ángel y
MANZANO MANRIQUE, Blanca Rosa

74) Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

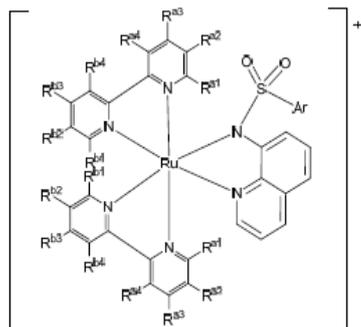
54) Título: **FOTOCATALIZADORES DE RUTENIO (II) Y SÍNTESIS FOTOCATALÍTICA DE IMINAS**

57) Resumen:

Fotocatalizadores de rutenio (II) y síntesis foto catalítica de iminas.

Se describe foto catalizadores de rutenio (II) de fórmula $(M^+{}_nX^n^-)$, en el que X^n^- es un anión y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia):

que comprenden un ligando 8-anilsulfonamidoquinolin, así como su procedimiento de obtención. También se describe el uso de dichos foto catalizadores de rutenio (II) en la síntesis de iminas mediante foto oxidación de aminas en presencia de oxígeno y mediante la utilización de luz visible.



(Ia)

ES 2 856 935 A1

DESCRIPCIÓN**FOTOCATALIZADORES DE RUTENIO (II) Y SÍNTESIS FOTOCATALÍTICA DE IMINAS****CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se encuadra en los campos de la química metalo-orgánica y la química orgánica, en particular describe nuevos fotocatalizadores monocatiónicos de rutenio(II), su síntesis, así como su uso para la síntesis de iminas. Así, un primer aspecto de la invención se refiere a dichos fotocatalizadores de rutenio(II). Un segundo aspecto se refiere a la síntesis de dichos fotocatalizadores. Otro aspecto de la invención se refiere al uso de dichos fotocatalizadores de rutenio(II) en la síntesis de iminas mediante fotooxidación de aminas. Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de iminas en el que los fotocatalizadores de rutenio(II) actúan como fotocatalizadores en presencia de oxígeno o aire y mediante la utilización de luz visible.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las iminas son intermediarios importantes en la síntesis de compuestos útiles en el sector de la química fina y para la síntesis de compuestos bioactivos.

Actualmente, se conocen varios métodos para la preparación de iminas: (a) la condensación de aminas con aldehídos, (b) la oxidación de aminas utilizando oxidantes en cantidades estequiométricas, (c) la oxidación catalítica de aminas primarias y secundarias, (d) la oxidación fotocatalítica de aminas primarias y secundarias y, (e) el acoplamiento entre aminas y bencil-haluros mediante fotooxidación. Sin embargo, la aplicación del método (a) está a veces limitada por la formación de agua y el hecho de que las iminas formadas son susceptibles de sufrir hidrólisis. Por otro lado, el método (b) hace uso de oxidantes corrosivos y produce residuos no deseables. Además, los métodos (a), (b) y (c) requieren el uso de temperaturas elevadas, por lo que son más susceptibles de generar productos secundarios como consecuencia de, por ejemplo, la sobre-oxidación de las iminas obtenidas (por ejemplo, para dar lugar a óxidos de iminio), o como resultado de su hidrólisis. Sin embargo, los métodos (d) y (e) pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente y utilizan oxígeno como oxidante y fotocatalizadores que se activan mediante absorción de luz, por lo que, por todo ello, son métodos que están siendo desarrollados de manera preferente.

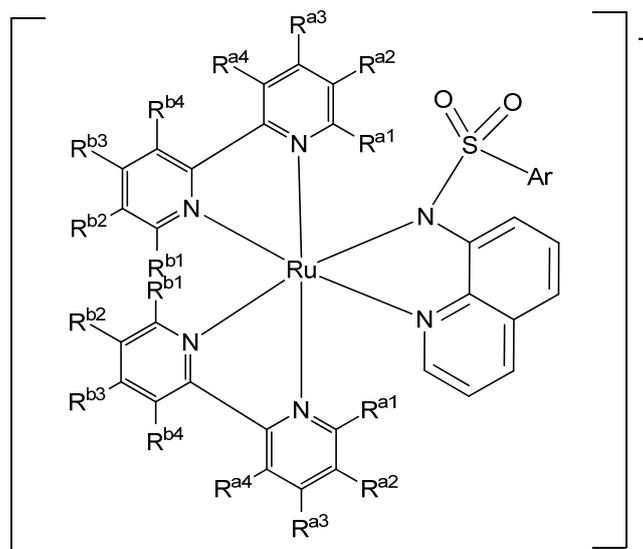
A este respecto, se han desarrollado varios sistemas fotocatalíticos que utilizan, como catalizadores, colorantes orgánicos o complejos organometálicos de rutenio(II), osmio(II), iridio(III), paladio(II) y oro(III). Si bien es cierto que los colorantes orgánicos no producen desechos de metales pesados, como sí lo hacen los mencionados complejos

organometálicos, éstos últimos tienen tiempos de vida media para el estado excitado más largos, ventanas de oxidación más amplias (pudiendo ser utilizados sobre más tipos de sustratos) y requieren el uso de una menor cantidad de catalizador para llevar a cabo la catálisis, siendo, por tanto, una alternativa más eficiente.

- 5 Sin embargo, existe aún la necesidad de mejorar los complejos organometálicos utilizados en las fotooxidaciones de aminas de los métodos (d) y (e), dado que, muchos de estos complejos exhiben una baja eficiencia en el rendimiento de las conversiones de aminas en iminas, o una baja selectividad, produciendo productos secundarios no deseados, o tienen una baja fotoestabilidad, requiriendo, además, en muchos casos, el uso de aditivos, tales como filtros
- 10 moleculares, ligandos de obtención compleja, o el uso de luz ultravioleta en lugar de luz visible.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un fotocatalizador de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia):

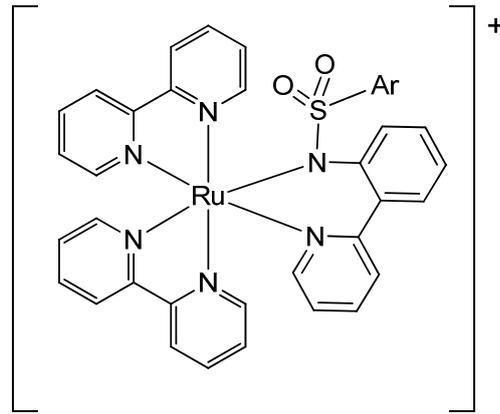


(Ia)

en donde Ar es un grupo aromático y en donde:

- cuando R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} y R^{b4} son todos H, formando dos ligandos 2,2'-bipiridina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa):

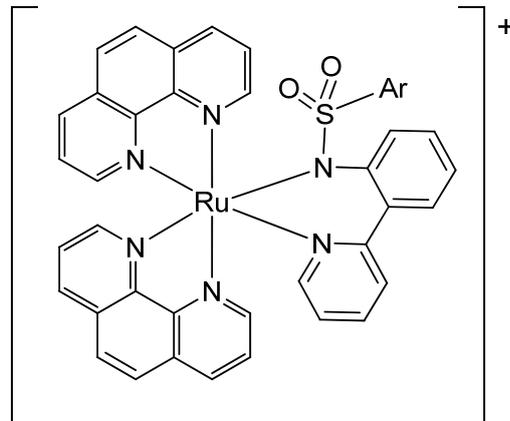
20



(IIa)

o

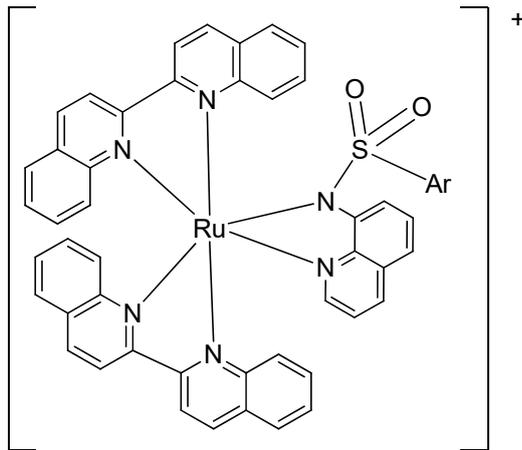
- 5 - cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y; R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{b1} , R^{b2} y R^{b3} son todos H; formando dos ligandos 1,10-fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIIa):



(IIIa)

10 o

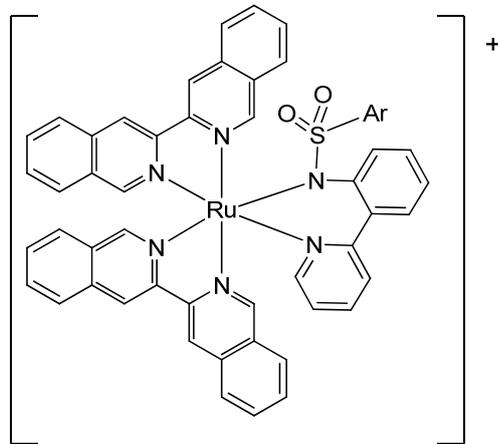
- 15 - cuando R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a3} , R^{a4} , R^{b3} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 2,2'-biquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IVa):



(IVa)

o

- 5
- cuando R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} , siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a4} , R^{b1} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 3,3'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (Va):

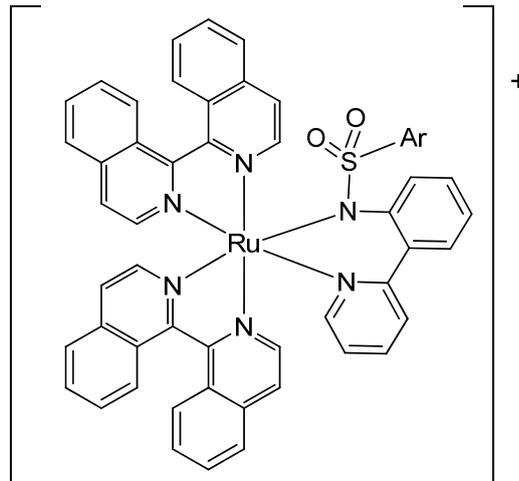


(Va)

10

o

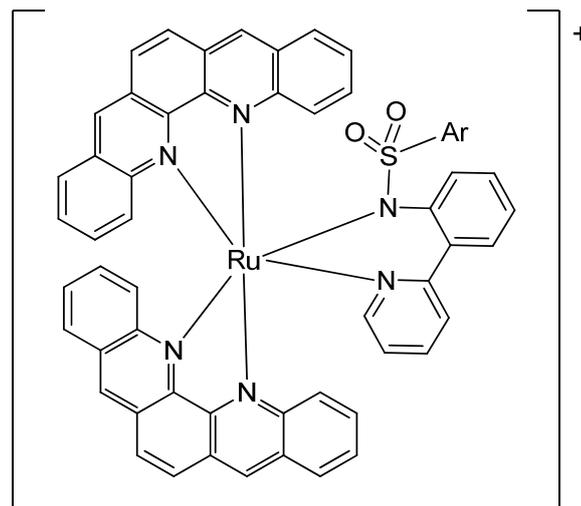
- 15
- cuando R^{a3} se encuentra unido a R^{a4} , siendo R^{a3} y R^{a4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b3} se encuentra unido a R^{b4} , siendo R^{b3} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} y R^{b2} son todos H; formando dos ligandos 1,1'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIa):



(VIa)

o

- 5 - cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a3} y R^{b3} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIa):
- 10



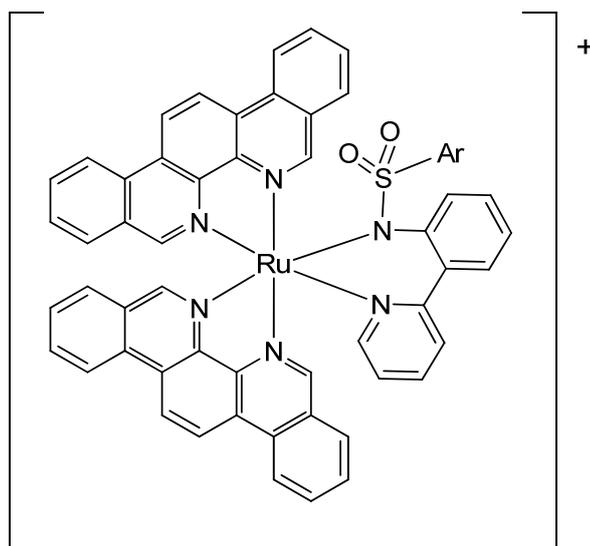
(VIIa)

o

- 15 - cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} ,

siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a1} y R^{b1} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[c,i][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIIa):

5

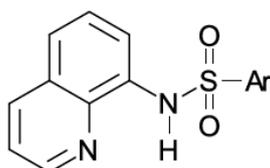


(VIIIa).

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de dichos complejos de rutenio(II), en los que M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia), según la invención descrita anteriormente, donde dicho procedimiento comprende:

10

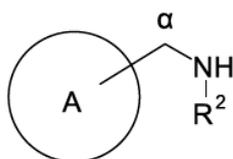
- i. reaccionar 8-amino quinolina con un cloruro de arilsulfonilo de fórmula (Ic) para obtener un pro-ligando 8-arilsulfonamida de fórmula (IIc):



(IIc)

- 15 ii. reaccionar el pro-ligando de fórmula (IIc), en el que Ar tiene la misma definición que en para los complejos de rutenio(II) de la invención descritos anteriormente, con respectivamente:

- cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-bipiridina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o
 - 5 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(1,10-fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-biquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (IVa), o
 - 10 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (Va), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de
 - 15 fórmula (VIa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (VIIa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[c,i][1,10]fenantronina)₂ para dar lugar a un complejo
 - 20 de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión Cl⁻ y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (VIIIa);
- (iii) opcionalmente reaccionar el complejo obtenido con una sal que comprende un anión X⁻ seleccionado de entre el grupo que consiste en: I⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃-C₆H₄-SO₃⁻, PF₆⁻, BF₄⁻ y NO₃⁻, para reemplazar el anión Cl⁻ con, respectivamente el anión X⁻ de dicha sal.
- 25 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de síntesis iminas, a partir de una amina de fórmula (Id):



(Id)

en donde:

- A es:

(a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o

5 (b) un grupo de anillos de 5 o 6 miembros condensados, siendo el anillo unido al grupo -CH₂-NHR² un anillo aromático de 5 o 6 miembros;

y

- R² se selecciona entre el grupo que consiste en: H, alquilo y alquilarilo; o es un grupo -CH₂-, o un grupo -CH₂-CH₂- unido al átomo del grupo A contiguo al átomo unido al carbono α respecto a la amina de fórmula (Id); y

10

en el que dicho procedimiento comprende oxidar dicha amina de fórmula (Id) en presencia de O₂ y de un complejo de rutenio(II) que comprende un complejo catiónico M⁺ de fórmula (Ia), descrito en la presente invención, irradiando con luz visible a temperatura ambiente de entre 15-30 °C.

15 Finalmente, un último aspecto de la invención se refiere al uso de un complejo de rutenio(II) en el que M⁺ es un complejo catiónico M⁺ de fórmula (Ia), descrito en la presente invención, para la síntesis de iminas a partir de una amina de fórmula (Id) descrita también en la presente invención.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de actuación de la familia de complejos organometálicos utilizados como fotocatalizadores.

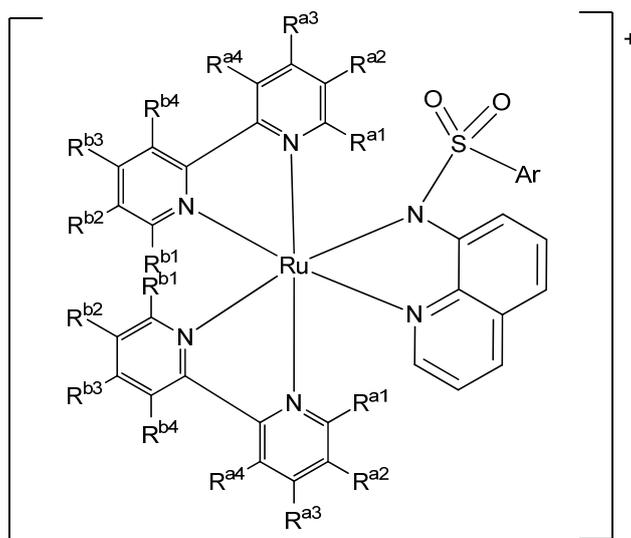
FIGURA 2. Foto-estabilidad del complejo **(2A)** [RuL1]Cl, **(2B)** [RuL2]Cl, **(2C)** [RuL3]Cl y **(2D)** [RuL5]Cl, de la invención, frente a la del complejo [Ru(bipi)₃]Cl₂ **(2E)** del estado de la técnica, todos los ensayos realizados a una concentración de 1.4·10⁻² M en acetonitrilo (luz azul, LED, λ = 460 nm, 24 W). Las líneas representan el espectro de RMN ¹H a 0 hr (a), 2 hr (b), 6 hr (c) y 24 hr (d) de irradiación. Los complejos de la invención ejemplificados en las figuras comprenden dos ligandos bipyridina y un ligando 8-arilsulfonamidoquinolina, en los que dicho grupo aril es L1= *para*-metoxifenilo, L2= fenilo, L3= *para*-trifluorofenilo y L5= naftilo; [Ru(bipi)₃]²⁺ (donde bipi se refiere a un ligando bipyridilo)

25
30

FIGURA 3. Espectros de UV-Vis de los complejos [RuL1]Cl-RuL3]Cl y [RuL5]Cl, de la invención, frente a la del complejo [Ru(bipi)₃]Cl₂ (indicado como [1]Cl₂) en acetonitrilo a 25 °C junto con el espectro de emisión de una luz LED azul usada en fotocatalisis.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA

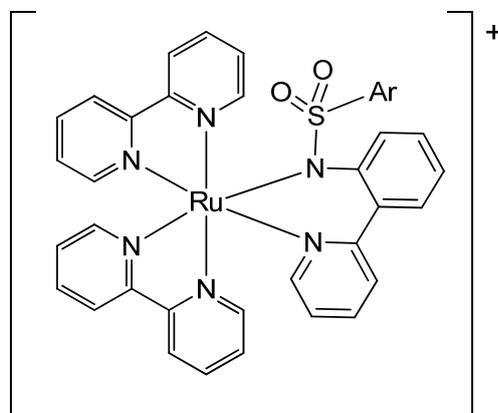
Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un fotocatalizador de rutenio(II) de fórmula (M⁺)_nXⁿ⁻, en el que Xⁿ⁻ es un anión y M⁺ es un complejo catiónico de fórmula (Ia):



(Ia)

10 en donde Ar es un grupo aromático y en donde:

- cuando R^{a1}, R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{b1}, R^{b2}, R^{b3} y R^{b4} son todos H formando dos ligandos bipyridina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa):



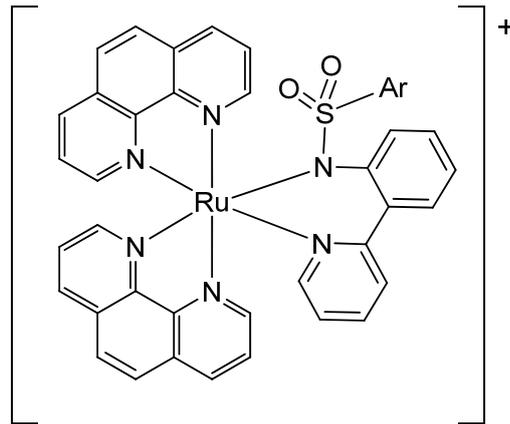
(IIa)

15

o

- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y; R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{b1} , R^{b2} y R^{b3} son todos H; formando dos ligandos 1,10-fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIIa):

5

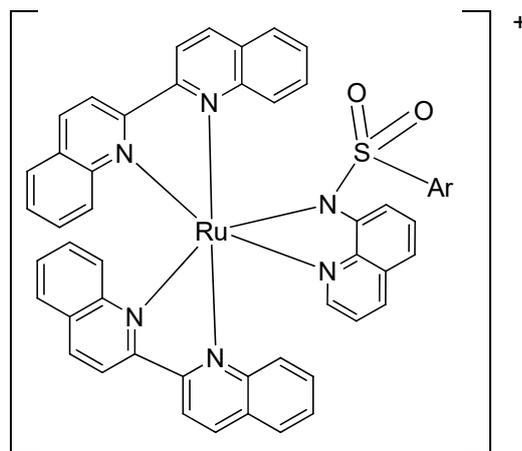


(IIIa)

o

10

- cuando R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a3} , R^{a4} , R^{b3} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 2,2'-biquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IVa):



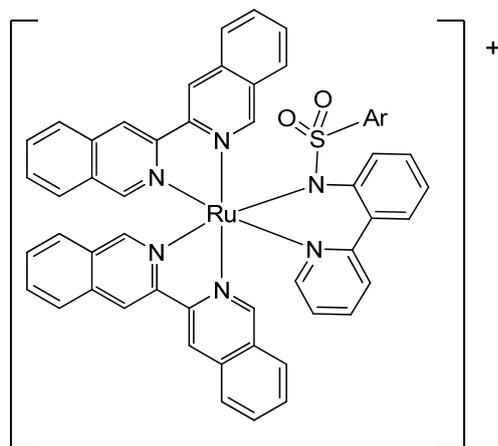
(IVa)

15

o

- cuando R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} , siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a4} , R^{b1} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 3,3'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (Va):

5

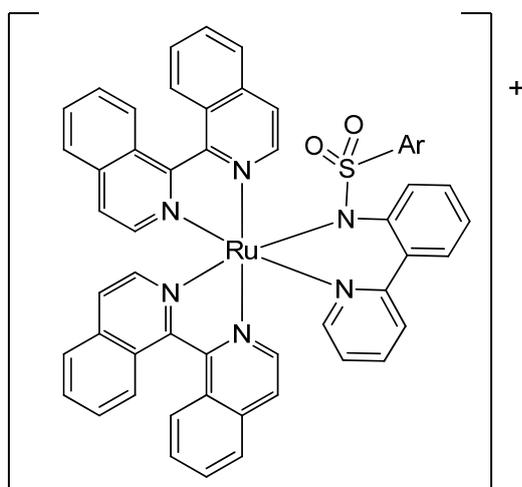


(Va)

o

10

- cuando R^{a3} se encuentra unido a R^{a4} , siendo R^{a3} y R^{a4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b3} se encuentra unido a R^{b4} , siendo R^{b3} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} y R^{b2} son todos H; formando dos ligandos 1,1'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIa):

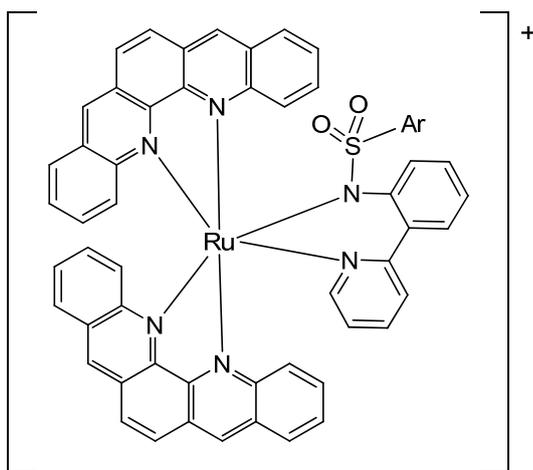


(VIa)

15

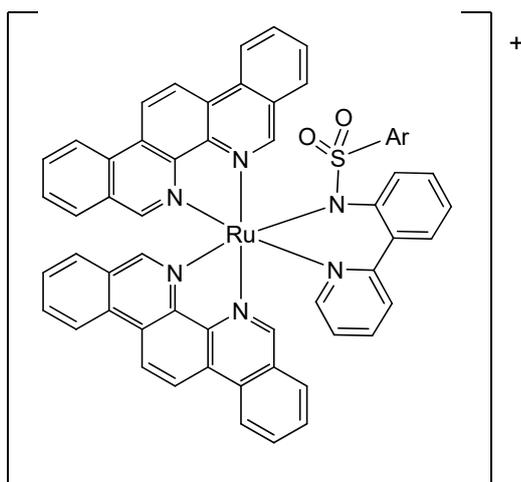
o

- 5
- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a3} y R^{b3} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIa):



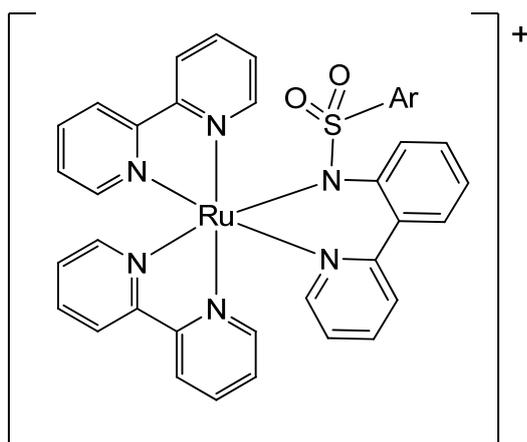
(VIIa)

- 10 o
- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} , siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a1} y R^{b1} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[c,i][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIIa):
- 15



(VIIIa).

En una realización preferente, R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} y R^{b4} son todos H y el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa):



(IIa)

5

Dichos complejos de rutenio(II) de la presente invención, que comprenden complejos monocatiónicos de fórmula (Ia), son, sorprendentemente, buenos fotocatalizadores para la conversión de aminas en iminas, con una muy buena selectividad, es decir, evitando de manera efectiva la formación de productos secundarios y, en particular, aquéllos debidos a la sobreoxidación de las iminas resultantes, o a su hidrólisis; y tienen, además, una estabilidad igual o superior a fotocatalizadores equivalentes, como los complejos de rutenio(II) del tipo, $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, conocidos en el estado de la técnica.

A efectos de la presente invención, el término “los complejos de rutenio(II) de la presente invención”, o “los complejos de la presente invención”, o “los complejos catiónicos de fórmula (Ia) de la presente invención”, o “los complejos $(M^+)_nX^{n-}$ de la presente invención”, o “los complejos

15

en los que M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia) de la presente invención” y similares, se refieren a los complejos descritos en la reivindicación 1 de la presente invención.

En particular, es conocido que, para el desarrollo de nuevos complejos organometálicos como fotocatalizadores, éstos deben cumplir una serie de características. Dichas características están relacionadas con el mecanismo de acción que utilizan dichos complejos organometálicos al interactuar con el oxígeno en presencia de luz, y que se encuentra ilustrado en la figura 1 de la presente descripción. En dicha figura se muestra como un fotocatalizador, al absorber luz, pasa del estado fundamental singlete S_0 al estado excitado singlete S_1 . En dicha transición, un electrón del metal del complejo organometálico es promovido a un estado excitado singlete S_1 , sin que el spin de dicho electrón haya cambiado. A continuación, dicho electrón puede sufrir una relajación parcial que implica la inversión de su spin electrónico, lo que da lugar al estado excitado triplete T_1 , ligeramente menos energético, transición denominada cruce entre sistemas. Una vez en el estado excitado triplete T_1 , el complejo puede volver a su estado fundamental mediante varios procesos: (1) emitiendo luz, es decir, a través de un proceso de fosforescencia, (2) mediante una relajación energética no radiativa, o (3) mediante una transferencia de dicha energía a un sustrato como el oxígeno. Cuando la cantidad de energía que el complejo tiene en el estado excitado triplete T_1 es ligeramente superior a la energía necesaria para formar oxígeno singlete, el complejo puede transferir dicha energía al oxígeno para volver al estado fundamental S_0 y producir oxígeno singlete, que es capaz de actuar como un oxidante muy eficaz. La capacidad de producir oxígeno singlete va a depender de la velocidad a la cual el complejo pierde dicha energía por otros medios, frente a la posibilidad de transferirla. El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia representa el porcentaje de fotones emitidos del total de fotones que un fotocatalizador organometálico ha absorbido y es un parámetro utilizado para medir la eficacia de dicho complejo para producir oxígeno singlete. Por otro lado, en el campo de la invención se acepta la hipótesis de que un fotocatalizador capaz de producir oxígeno singlete debe de ser fosforescente, como prueba de la eficiencia de la transición del estado S_1 excitado al estado excitado triplete T_1 que es el que es capaz de producir oxígeno singlete además de la fosforescencia emitida.

Así, un candidato prometedor, de acuerdo con lo conocido en el estado de la técnica, debe: (1) tener una buena capacidad de absorción en la zona de la luz visible, dado que esto permite, por un lado, el uso de fuentes de luz convencionales, e incluso de la luz solar y, por otro lado, son fuentes de luz con menor energía que la luz ultravioleta, por lo que ayudan a minimizar la posible formación de productos secundarios debido a la activación de enlaces en las aminas sustrato o en las iminas resultantes; (2) ser capaces de generar el estado excitado triplete T_1

al absorber dicha luz visible; (3) tener un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, como prueba de su capacidad de generar el estado excitado triplete T_1 ; (4) que sea fotoestable, es decir que no se degrade en presencia de la luz; y (5) que el tiempo de vida media del estado excitado triplete T_1 sea lo más largo posible, para permitir que se produzca la transferencia de energía al oxígeno de manera lo más eficaz posible .

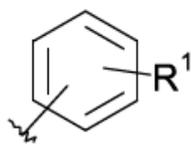
Sorprendentemente, los complejos de la presente invención, que comprenden un complejo monocatiónico de fórmula (Ia), son prácticamente no emisores a temperatura ambiente, en contraste con el complejo del estado de la técnica $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$, también de rutenio(II), en el que el metal se encuentra coordinado a 3 ligandos bipyridina (bipi), que tiene un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia moderado y un tiempo de vida media largos para el estado excitado.

El anión X^{n-} se selecciona, preferentemente, de entre el grupo que consiste en: Cl^- , I^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$, PF_6^- , BF_4^- y NO_3^- . Sin embargo, dicho anión X^{n-} puede ser cualquier otro anión que sea aceptable para estabilizar los complejos catiónicos de fórmula (Ia) descritos en la presente invención.

Por otro lado, se denomina grupo aromático Ar, de acuerdo con la presente invención, a grupos cíclicos o policíclicos, que presentan resonancia debida a la deslocalización de electrones pertenecientes a un sistema π de dobles enlaces que se encuentran conjugados (doble enlace y enlace simple alternos).

Así, el término Ar, de acuerdo con la presente invención se refiere a cualquier grupo cíclico o grupo de anillos aromáticos que presentan aromaticidad. Preferentemente, el grupo Ar se selecciona entre:

- un grupo fenilo (Ib) sustituido con uno o más sustituyentes R^1 :

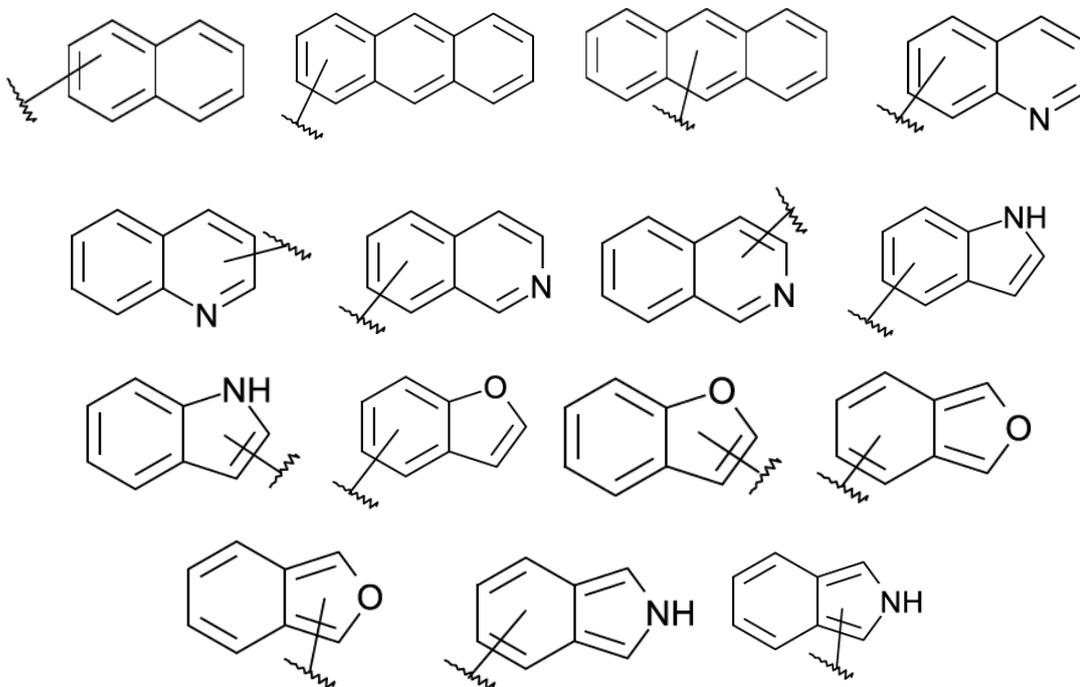


(Ib)

donde dicho sustituyente R^1 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: H, haluro, alcóxido, haloalquilo, sulfonilo, trifluorometilsulfonilo y ciano; o

- un grupo de anillos aromáticos condensados seleccionado entre el grupo que consiste en: naftilo, antraceno, quinolino, isoquinolino, indol, isoindol, benzofuranil y

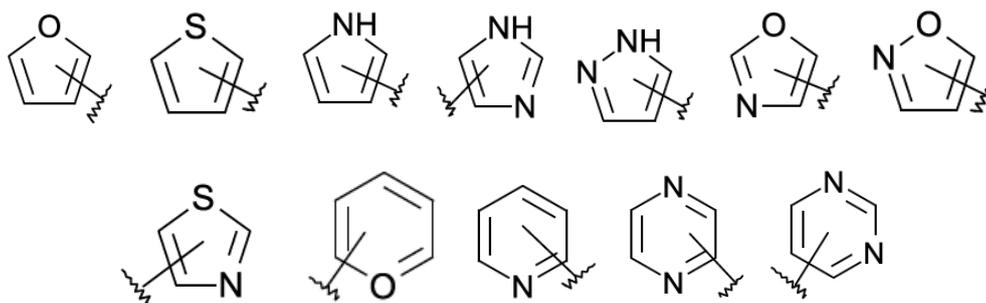
isobenzofuranil, unido al átomo de azufre del catión de fórmula (Ia), por uno cualquiera de sus anillos:



5

o

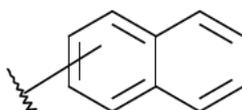
- un heterociclo seleccionado de entre el grupo que consiste en: furanil, tiofenil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, pirenil, piridil, pirazil y pirimidil:



10

15

A efectos de la presente, se ha representado cada grupo funcional indicando un enlace cortado por una línea ondulada. Así, debe interpretarse que dicho enlace cortado se encuentra entre el átomo al cual se une dicho grupo funcional. Por ejemplo, cuando se indica que el grupo Ar se define, de manera preferente como un grupo naftilo:

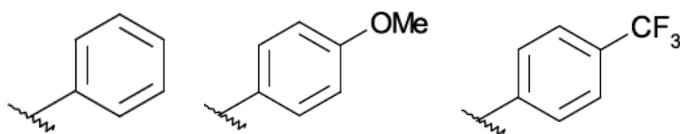


debe ser interpretado que el enlace cortado por la línea de puntos une a uno de los átomos, cualquiera del biciclo naftilo con el átomo de azufre del complejo catiónico de fórmula (Ia) al cual se une dicho grupo Ar.

5 En una realización más preferente de la invención el grupo Ar es un grupo fenilo (Ib) sustituido con uno o más sustituyentes R^1 , dichos sustituyentes R^1 son seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en H, alcóxido y haloalquilo.

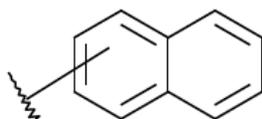
A efectos de la presente invención un grupo alcóxido es un grupo RO^- en el que R es, preferentemente, un grupo C_1-C_6 alquilo. Además, el término haloalquilo se refiere a un grupo C_1-C_6 alquilo lineal o C_3-C_6 lineal o ramificado, que comprende 1 o más sustituciones de
10 grupos halógenos (fluor, cloro, bromo o iodo).

En una realización aún más preferente de la invención el grupo Ar es un grupo fenilo (Ib) sustituido con uno o más sustituyentes R^1 , dichos sustituyentes R^1 son seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en H, metóxido y trifluorometilo:



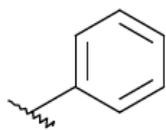
15 o

- un grupo naftilo:

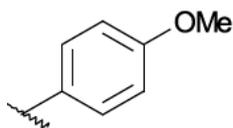


Los complejos de la invención en los que M^+ es un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (Ia) pueden ser obtenidos mediante un procedimiento descrito según otro aspecto de
20 la presente invención.

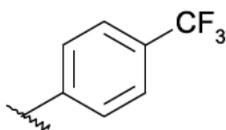
Los ejemplos 1.1 y 1.2 de la presente invención proporcionan variantes de dicho procedimiento de síntesis para complejos en los que: X^{n-} es Cl^- ; en donde R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} y R^{b4} son todos H y, por tanto, el complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa); y en donde el pro-ligando de fórmula (IIc) utilizado tiene un grupo Ar
25 seleccionado entre:



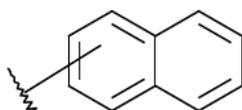
siendo el pro-ligando de fórmula (IIc) el sintetizado en el ejemplo 1.1.b como HL2 y el complejo de rutenio(II) que comprende un complejo catiónico M^+ de fórmula (IIa) $[RuL2]^+$ el sintetizado en el ejemplo 1.2.b;



5 siendo el pro-ligando de fórmula (IIc) el sintetizado en el ejemplo 1.1.a como L1 y el complejo de rutenio(II) que comprende un complejo catiónico M^+ de fórmula (IIa) $[RuL1]^+$ el sintetizado en el ejemplo 1.2.a;



siendo el pro-ligando de fórmula (IIc) el sintetizado en el ejemplo 1.1.c como L3 y el complejo de rutenio(II) que comprende un complejo catiónico M^+ de fórmula (IIa) $[RuL3]^+$ el sintetizado en el ejemplo 1.2.c; y



10 siendo el pro-ligando de fórmula (IIc) el sintetizado en el ejemplo 1.1.d como L5 y el complejo de rutenio(II) que comprende un complejo catiónico M^+ de fórmula (IIa) $[RuL5]^+$ el sintetizado en el ejemplo 1.2.d.

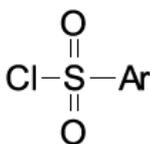
Dado que el anión utilizado en los ejemplos fue Cl^- , los complejos de rutenio(II) obtenidos en el ejemplo 2 son nombrados como $[RuL1]Cl$, $[RuL2]Cl$, $[RuL3]Cl$ y $[RuL5]Cl$ para cada uno de los complejos catiónicos de fórmula (IIa) indicados anteriormente.

El término pro-ligando se refiere a un compuesto que, al unirse al ion metálico, en este caso el rutenio(II) para los complejos de la presente invención, forma un ligando. Así, el pro-ligando de fórmula (IIc), al perder el protón del grupo sulfonamida, se une al rutenio(II), unido ya a dos grupos bipyridilos (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (IIa)), o a dos grupos 1,10-fenantrolil (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (IIIa)), o a dos grupos 2,2'-biquinolil (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (IVa)), o a dos grupos 3,3'-biisoquinolil (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (Va)), o a dos grupos 1,1'-biisoquinolil (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (VIa)), o a dos grupos

dibenzo[b,j][1,10]fenantrolil (si va a dar lugar a un complejo monocatiónico de rutenio(II) de fórmula (VIIa)), o a dos grupos dibenzo[c,i][1,10]fenantronil (si va a dar lugar a un monocomplejo catiónico de rutenio(II) de fórmula (VIIIa)) y dar lugar a los complejos monocatiónicos de rutenio(II) de fórmula (Ia) de la presente invención.

5 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un complejo de la invención, en el que M^+ es un complejo catiónico de rutenio(II) de fórmula (Ia), donde dicho procedimiento comprende los pasos de:

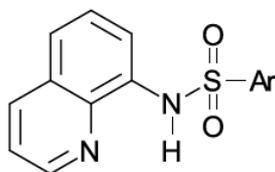
i. reaccionar 8-amino quinolina con un cloruro de sulfonilo de fórmula (Ic):



10

(Ic)

para obtener un pro-ligando de fórmula (IIc):



(IIc)

15 ii. reaccionar el pro-ligando de fórmula (IIc), en el que Ar tiene la misma definición que la descrita anteriormente en referencia a los complejos catiónicos de fórmula (Ia) de la presente invención, con respectivamente:

- cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-bipiridina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o

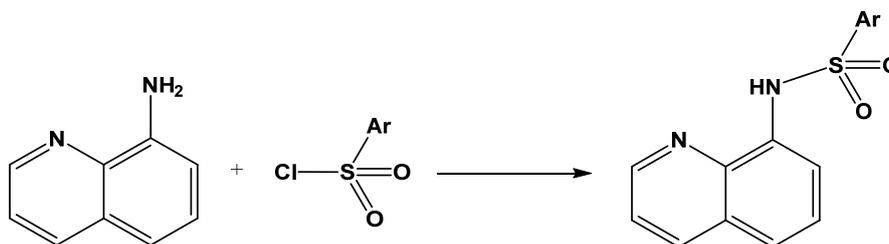
20 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(1,10-fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o

25 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-biquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IVa), o

- cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Va), o
- 5 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIa), o
- cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIIa), o
- 10 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[c,i][1,10]fenantronina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIIIa);

Así, se obtienen complejos de rutenio(II) de la invención, de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- . En una realización de la invención el procedimiento de síntesis de los complejos de la invención comprende un paso (iii) adicional, donde el paso (iii) comprende reaccionar el complejo de rutenio(II) obtenido en el paso (ii) con una sal que comprende el anión X^- seleccionado de entre el grupo que consiste en: I^- , $CF_3SO_3^-$, $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, PF_6^- , BF_4^- y NO_3^- , para reemplazar el anión Cl^- con, respectivamente el anión X^- de dicha sal.

Por tanto, dicho procedimiento de síntesis de los complejos de rutenio(II) descrito según la presente invención comprende un paso (i) en el que el pro-ligando de fórmula (IIc) es obtenido, tal como se puede ilustrar en el siguiente esquema 1:



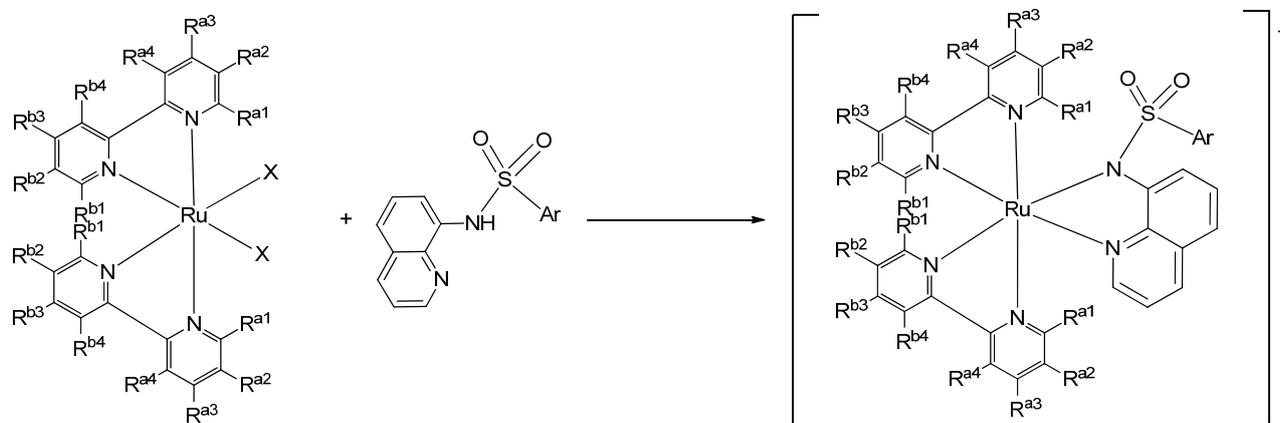
Esquema 1: obtención de los pro-ligandos de fórmula (IIc)

En una realización preferente del procedimiento de síntesis de complejos de rutenio(II) según la invención, dicho paso (i) se lleva a cabo en presencia de una amina y en disolvente aprótico polar. Más preferentemente, dicha amina es una amina terciaria (es decir, una amina que comprende tres sustituciones diferentes a H). Aún más preferentemente dicha amina es trietilamina o piridina.

En una realización aún más preferente del procedimiento de síntesis de complejos de rutenio(II) según la invención, dicho paso (i) se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico y/o en presencia de una amina terciaria a temperatura ambiente. A efectos de la presente invención el término temperatura ambiente se refiere a, y puede ser intercambiado por, una temperatura de entre 15-30 °C y más preferentemente, a una temperatura de entre 20-30 °C.

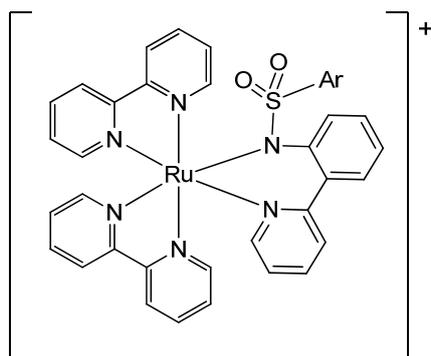
Además, a efectos de la presente invención, el término disolvente polar aprótico se refiere a aquellos disolventes con carácter polar que no comprenden hidrógenos ácidos que pudieran proporcionar la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno como dadores. Disolventes polares apróticos de acuerdo con la presente invención se seleccionan entre el grupo que consiste en diclorometano, piridina, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, hexametilfosforamida y acetonitrilo. Más preferentemente, dicho disolvente polar aprótico es diclorometano o piridina. En otra realización aún más preferente del procedimiento de síntesis del complejo de rutenio(II) según la invención, dicho paso (i) se lleva a cabo en presencia de piridina a 0 °C y subsiguientemente a temperatura ambiente.

Por otro lado, dicho procedimiento de síntesis del complejo de rutenio(II) descrito según la presente invención, comprende un paso (ii) que se puede ilustrar en el siguiente esquema 2, en donde X es cloro:



Esquema 2: obtención de los complejos catiónicos de rutenio(II) de fórmula (Ia)

En una realización preferente del paso (ii), el pro-ligando de fórmula (IIc) reacciona con cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-bipiridina) para dar lugar a un complejo $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa):

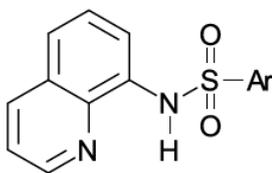


(IIa).

Así, dicho paso (ii), debe llevarse a cabo mediante el reemplazo del grupo X en el complejo de rutenio(II) de partida, reaccionando dicho complejo de partida con el pro-ligando de fórmula (IIc) en presencia de una base. Así, la reacción de dicho paso (ii) puede ser explicada de manera que el pro-ligando de fórmula (IIc) pierde el protón del grupo sulfonamida, para unirse a través de sus dos átomos de nitrógeno al átomo de rutenio(II).

En una realización preferente del procedimiento de síntesis de los complejos de rutenio(II) según la invención, dicho paso (ii) se lleva a cabo en etanol a reflujo y en presencia de exceso de bicarbonato.

Los complejos de rutenio(II) del estado de la técnica, de fórmula $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$, se diferencian de los complejos de la invención que tienen complejos catiónicos de fórmula (Ia), en que dichos complejos del estado de la técnica no incluyen la unión a un pro-ligando 8-arylsulfonamidoquinolina de fórmula (IIc) mediante la pérdida del protón del grupo arilsulfonamida:



(IIc)

Dichos cambios estructurales parecen responsables del hecho de que los complejos monocatiónicos de rutenio(II) de fórmula (Ia) según la presente invención, no sean emisores, a diferencia de los complejos de rutenio(II) del estado de la técnica, de fórmula $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$, por lo que, su rendimiento cuántico de fotoluminiscencia no puede ser, en principio, determinado.

Los complejos no emisores no han sido investigados prácticamente como fotocatalizadores/fotosensibilizadores debido a la premisa mencionada anteriormente, ampliamente aceptada en el campo de la presente invención, que un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia elevado, junto con tiempos de vida media largos del estado excitado, eran los factores que aseguraban una buena actividad de un complejo organometálico como fotocatalizador.

Así, sorprendentemente, los complejos de rutenio (II) de la presente invención, a pesar de no ser emisores y no ser, por tanto, considerados como buenos candidatos para fotocátalisis según las enseñanzas derivadas del estado de la técnica, sí son buenos fotocatalizadores, tal como se muestra en los resultados de los ejemplos de la presente invención.

En concreto, tal como se ha mencionado anteriormente, los complejos de rutenio(II) de la invención tienen una estabilidad igual o superior a fotocatalizadores equivalentes, como los complejos de rutenio(II) del tipo, $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$, conocidos en el estado de la técnica. De hecho, el ejemplo 2 muestra como los complejos $[\text{RuL1}]\text{Cl}$, $[\text{RuL2}]\text{Cl}$, $[\text{RuL3}]\text{Cl}$ sintetizados en el ejemplo 1, tienen una foto-estabilidad similar a la del complejo $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$ (Núm. CAS 14323-06-9) del estado de la técnica, mientras que $[\text{RuL5}]\text{Cl}$ mostró una fotoestabilidad mayor, con solamente un 2% de descomposición después de 24 horas de irradiación.

Además, los complejos de rutenio (II) de la presente invención proporcionan, sorprendentemente, un elevado rendimiento para la conversión de aminas en iminas, con una variedad importante de sustratos de fórmula (Id) y muy buena selectividad, sin producir productos secundarios no deseados, tal como se muestra en el ejemplo 3 de la presente invención. De hecho, la conversión de bencilamina (amina 1a) en su correspondiente imina 2a, con los complejos de la invención sintetizados en el ejemplo 1, obtuvo rendimientos mayores a 90%, similares a los obtenidos con el complejo $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$ del estado de la técnica.

Por otro lado, la foto-estabilidad es una propiedad muy deseable en el contexto de reacciones fotocatalíticas. De hecho, la actividad general fotocatalítica de complejos organometálicos se encuentra limitada de manera principal por su fotólisis, que se cree, ocurre mediante solvolisis fotoinducida de los enlaces metal-nitrógeno. Así, tal como se ha visto en el ejemplo 2, los complejos de la invención tienen una fotoestabilidad igual o superior a la de los complejos análogos del estado de la técnica de rutenio(II) de fórmula $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$.

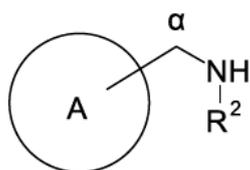
Además, los complejos de la invención presentan, como también se muestra en dicho ejemplo 2, una absorción desplazada hacia longitudes de onda en el rango del color rojo, permitiendo el uso de fuentes de luz visible convencionales y una absorción más eficaz de dicha luz.

Además, la luz visible utilizada por tener menor energía que la luz UV permite llevar a cabo la síntesis con sustratos más sensibles a la sobreoxidación o a la degradación de sus productos por fotoactivación de enlaces, evitando así la formación de productos secundarios no deseados debido al exceso de energía, cuando se utilizan fotocatalizadores que, como se divulga en el estado de la técnica, necesitan de fuentes de luz a longitudes de onda más energéticas (UV, por ejemplo).

Además, los complejos de la invención no requieren el uso de aditivos, haciendo el proceso de conversión de amina a iminas de manera suave a temperatura ambiente y con el uso de oxígeno o aire, oxidantes abundantes, baratos, no corrosivos y que no producen, residuos indeseables.

Por otro lado, de manera muy conveniente, el reemplazo de uno de los tres ligandos bipyridina, del complejo $[Ru(bipi)_3]^{2+}$, por el pro-ligando de fórmula (IIc) mediante pérdida del protón del grupo arilsulfonamida, en los complejos monocatiónicos de rutenio(II) de fórmula (Ia) de la presente invención, hace que la banda de absorción se mueva hacia longitudes de onda de menor energía. Esto permite que los complejos de rutenio(II) de la presente invención absorban más luz visible, con menos energía, y tal como se ha indicado, permiten el uso de luces convencionales. Además, tal como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la utilización de menos energía para realizar la oxidación permite minimizar el riesgo de que se produzca una sobreoxidación de las iminas obtenidas, haciendo que así la formación de productos secundarios no deseados sea mínima o sustancialmente inexistente.

Por tanto, un nuevo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de iminas, a partir de una amina de fórmula (Id):



(Id)

en donde:

- A es:

- (a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o

(b) un grupo de anillos de 5 o 6 miembros condensados, siendo el anillo unido al grupo -CH₂-NHR² un anillo aromático de 5 o 6 miembros;

y

5 - R² se selecciona entre el grupo que consiste en: H, alquilo y alquilarilo; o es un grupo -CH₂-, o un grupo -CH₂-CH₂- unido al átomo del grupo A contiguo al átomo unido al carbono α respecto a la amina de fórmula (Id);

10 y en el cual dicho procedimiento comprende oxidar dicha amina de fórmula (Id) en presencia de O₂ y de un complejo de rutenio(II) de la invención, que comprende un complejo monocatiónico de fórmula (Ia) descrito en la presente invención, irradiando con luz visible a temperatura ambiente de entre 15-30 °C.

A efectos de la presente invención, el término “comprende” indica que incluye un grupo de características, pero no excluye la presencia de otras características, siempre y cuando la presencia de las otras características no haga la invención impracticable. Además, los términos “consta de”, “contiene”, “incluye”, “tiene”, “abarca” y sinónimos de dichos términos, 15 deben ser interpretados de la misma manera que el término “comprende”.

Adicionalmente, a efectos de la presente invención, el término “comprende” puede ser reemplazado por cualquiera de los términos “consiste de”, “consiste en”, “consisten sustancialmente de” o “consisten sustancialmente en”. Así, cuando el término “comprende” se refiere a un grupo de características técnicas A, B y C, debe interpretarse que puede incluir 20 adicionalmente otras características técnicas además de las características técnicas A, B y C, siempre y cuando la presencia de las otras características no haga la invención impracticable, pero también puede interpretarse como que solamente comprende dichas características A, B y C o, sustancialmente dichas características A, B y C y, por tanto, el término “comprende” referido a un grupo que comprende las características A, B y C debe interpretarse que incluye 25 un grupo que consiste de las características A, B y C, o que consiste sustancialmente de las características A, B y C.

Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de síntesis de iminas descrito en este nuevo aspecto de la invención comprende oxidar dicha amina de fórmula (Id) en presencia de O₂ y de un complejo de rutenio(II) de la presente invención, que comprende 30 complejo catiónico fórmula (Ia) descrito en la presente invención, irradiando con luz visible a temperatura ambiente de entre 15-30 °C.

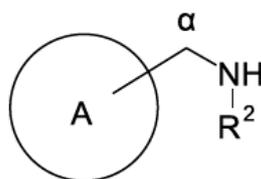
En una realización preferente, el procedimiento de oxidación de dicha amina de fórmula (Id) se lleva a cabo, además, en un disolvente aprótico polar. Más preferentemente dicho

disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en diclorometano, piridina, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, hexametilfosforamida y acetonitrilo. Aún más preferentemente dicho disolvente es acetonitrilo.

5 Preferentemente, la luz utilizada en la oxidación tiene una longitud de onda de entre 400 nm y 600 nm. Más preferentemente entre 450 y 550 nm y aún más preferentemente tiene una longitud de onda de 460 nm.

10 En una realización particularmente preferente, la oxidación se lleva a cabo en un disolvente aprótico polar, en particular en acetonitrilo, en presencia de 1 atmósfera de oxígeno y del complejo de rutenio(II) en el que M^+ es un catión monopositivo de fórmula (Ia), descrito en la presente invención, irradiando con luz con una longitud de onda de entre 450 nm y 550 nm, a entre 20-30 °C.

Un último aspecto de la presente invención se refiere al uso del complejo de rutenio(II) (M^+) $_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia), descrito en la presente invención, para la síntesis de iminas a partir de una amina de fórmula (Id):



15

(Id)

en donde:

- R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo y alquilarilo; y
- A es:

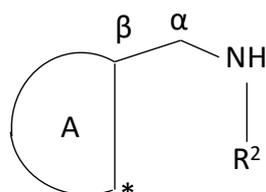
20 (a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o

(b) un grupo de anillos de 5 o 6 miembros condensados, siendo el anillo unido al grupo - CH_2-NHR^2 un anillo aromático de 5 o 6 miembros;

25 en el que, opcionalmente, el grupo R^2 es un grupo alquilo de 1 o 2 carbonos que forma un anillo B de 5 o 6 miembros condensado al anillo aromático de A por dos átomos contiguos de A, siendo uno de dichos átomos, el átomo contiguo al carbono α de la amina.

Por tanto, la amina de fórmula (Id), utilizada en la síntesis de iminas de acuerdo con la presente invención, requiere la presencia de un grupo $-CH_2-$ en posición α , contigua a su átomo de nitrógeno y, en posición β , un grupo aromático A, tal como se ha definido anteriormente, a efectos de la presente invención. Así, la fórmula (Id) también puede ser

5



(Id)

Esto es debido a la participación de dicho carbono en posición α en el mecanismo de oxidación de dichas aminas.

10 En este sentido, el grupo A es:

- (a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o
- (b) un grupo de anillos, cada uno de ellos con 5 o 6 miembros, condensados, siendo el anillo unido al grupo $-CH_2-NHR^2$ un anillo aromático de 5 o 6 miembros;

15 Es decir, en la opción (a), el grupo A es un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende opcionalmente al menos 1 heteroátomo, preferentemente seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y azufre. El carbono β puede ser cualquiera de los átomos de carbono o de nitrógeno de dicho anillo, llevándose a cabo la unión mediante reemplazo de uno de los H del anillo original. Preferentemente, en la opción (a), A es un grupo seleccionado de entre el grupo que

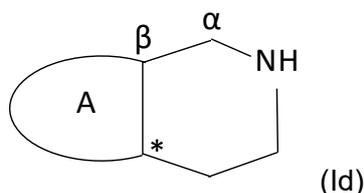
20 consiste en: fenilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, piranilo, piridilo, pirazilo y pirimidilo. Sin embargo, A puede ser otro anillo aromático que el experto en la materia considere equivalente a los mencionados anteriormente.

Por otro lado, en la opción (b), el grupo A es un grupo de anillos, en el que cada uno de ellos comprende 5 o 6 miembros, condensados, siendo como condición, que el anillo en posición β

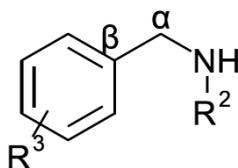
25 al átomo de nitrógeno de la amina de fórmula (Id) sea un anillo aromático. Así, el anillo en posición β se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en: fenilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, piranilo, piridilo, pirazilo y pirimidilo. Sin embargo, dicho anillo en posición β puede ser otro anillo aromático que el experto en la materia considere equivalente a los mencionados anteriormente. Dicho anillo

aromático en posición β del átomo de nitrógeno de la amina de fórmula (Id) se encuentra condensado a otro anillo u otros anillos en dicha opción (b) que pueden comprender opcionalmente al menos 1 heteroátomo y ser aromáticos, saturados o contener insaturaciones. Preferentemente dicho anillo u anillos condensados al anillo aromático en posición β respecto al nitrógeno de la amina de fórmula (Id) se selecciona entre fenilo, pirenilo, piridilo, furanilo, pirrolilo, tetrahidropiraniolo, oxolano, dioxolano, piperidinilo, tiofenilo y tiolano.

Además, R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en: H, alquilo y alquilarilo; o es un grupo $-\text{CH}_2-$, o un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ unido al átomo del grupo A contiguo al átomo unido al carbono α de la amina de fórmula (Id); es decir, el grupo R^2 une el átomo en posición β respecto al nitrógeno de la amina de fórmula (Id) con un átomo del grupo A contiguo (marcado con * en la fórmula (Id) anterior) a dicho carbono en posición β , formando así un heterociclo nitrogenado de 5 o 6 miembros (pirrolidil o piperidil) condensado al grupo aromático A por dichos carbonos β y su átomo contiguo. Por ejemplo, de manera ilustrativa, cuando R^2 es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ unido al átomo del grupo A en posición contigua (marcada como *) al átomo en posición β respecto al nitrógeno de la amina de fórmula (Id):



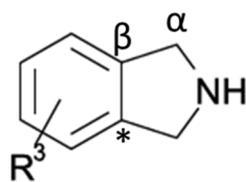
En una realización preferente, el grupo A es un grupo fenilo sustituido con al menos 1 grupo R^3 y la amina de fórmula (Id) es una bencilamina de fórmula (IIId):



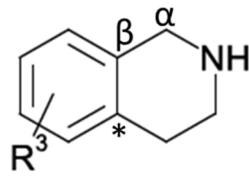
20

(IIId)

en donde R^2 es un grupo $-\text{CH}_2-$, o un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, estando unido al carbono contiguo al carbono β ; y R^3 se selecciona de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido. Así en esta realización particularmente preferente, la amina de fórmula (IIId) se selecciona entre 2a y 2b:



2a

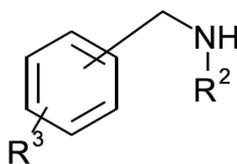


2b

en donde R^3 se selecciona de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

En otra realización preferente alternativa, el grupo A es:

- 5 - un grupo fenilo sustituido con al menos una o más sustituciones R^3 y la amina tiene fórmula (IId):



(IId)

o

- 10 - un anillo aromático de 5 o 6 átomos de carbono condensado a otro anillo de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y azufre; o
- un grupo de anillos aromáticos condensados seleccionado entre el grupo que consiste en: naftilo, antraceno, quinolino, isoquinolino, indol, isoindol, benzofuranil e isobenzofuranil; o
- 15 - un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado de entre el grupo que consiste en: furanil, tiofenil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, piranil, piridil, pirazil y pirimidil;

en donde dicho fenilo, dicho anillo aromático, dicho grupo de anillos aromáticos, o dicho heterociclo aromático comprende una o más sustituciones R^3 seleccionadas de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

Aún más preferentemente A es:

- 20 - un grupo fenilo sustituido con un grupo R^3 seleccionado de entre el grupo que consiste en: H, metilo, flúor y metóxido; o
- un anillo aromático de 6 carbonos condensado, en posiciones *meta*- y *para*- al grupo - CH_2-NHR^2 , a un heterociclo de 5 miembros con 2 oxígenos; o
- un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros seleccionado entre un piridilo o un tiofeno;

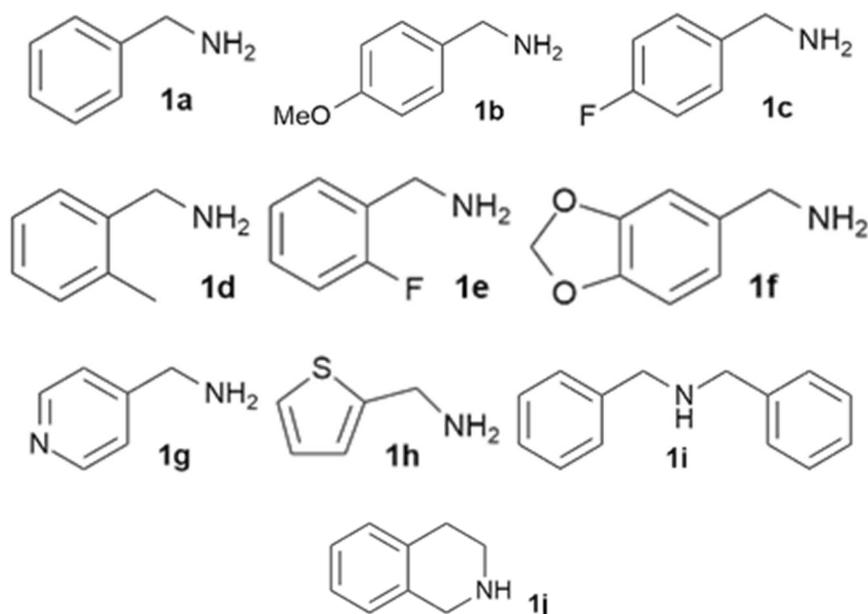
y

- R² se selecciona entre el grupo que consiste en H, y bencilo.

Se entiende, a efectos de la presente invención, que cuando se nombra un grupo funcional, la nomenclatura utilizada en la presente invención puede ser de manera equivalente el nombre del compuesto del cual deriva dicho grupo funcional. Así un grupo funcional pirrol, o un grupo funcional pirrolil, se deben entender como términos equivalentes y que describen un grupo derivado del compuesto pirrol, en el que se han sustituido 1 o más grupos hidrógeno para conectar dicho anillo a otro átomo u otros átomos (p.ej. cuando un grupo funcional es un anillo que se encuentra condensado a otro anillo).

- 10 A efectos de la presente invención se define un grupo alquilarilo, equivale a un grupo alquilo unido a un grupo arilo, en particular fenilo. Un ejemplo preferente de grupo alquilarilo es el grupo bencilo que se refiere a un grupo fenilo unido por uno de sus carbonos a un grupo -CH₂-.

- 15 En una realización aún más preferente, la amina de fórmula (Id) se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 1i y 1j:



20 EJEMPLOS

A continuación, se incluyen una serie de ejemplos que describen de manera no limitante el ámbito de protección de la presente invención.

Información general relativa a los ejemplos descritos a continuación: El RuCl₃ x H₂O fue comprado a Johnson Matthey y utilizado tal como se recibió. El precursor metálico [Ru(bipi)₂Cl₂]

(bipi= 2,2'-bipiridina) fue preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en Sprouse et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653. Los cloruros de arilsulfonilo fueron comprados a Sigma Aldrich y usados sin purificar. Los disolventes deuterados CDCl_3 y CD_3CN fueron suministrados por Eurisotop.

5 Todas las manipulaciones sintéticas se llevaron a cabo en una atmósfera de trabajo seca usando técnicas Schlenk estándar, bajo nitrógeno y libre de oxígeno (excepto en los ejemplos relativos al procedimiento de oxidación de aminas de la invención). Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser usados. Los análisis elementales fueron realizados en un equipo Thermo Fisher Scientific EA Flash 2000 Elemental Microanalyzer. Los
10 datos analíticos se obtuvieron de muestras cristalinas cuando fue posible. Los espectros de IR se tomaron en un espectrofotómetro Jasco FT/IR-4200 (rango de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) con un Single Reflection ATR Measuring Attachment. Los espectros de absorción UV-Vis se midieron en un espectrofotómetro Evolution 300 UV-VIS de doble haz (Thermo Scientific). Las medidas de fluorescencia y de tiempos de vida media fueron obtenidas en un fluorímetro FLS980 (Edinburg
15 Instruments) con una lámpara de arco de Xenon de 450W y un láser TCSPC, respectivamente.

Los espectros de masas de alta resolución (posición de los picos en Da) fueron realizados en un sistema Agilent LC-MS (espectrofotómetro 1260 Infinity LC / 6545 Q-TOF MS) usando DCM (diclorometano) como disolvente de muestra y 0,1% HCOOH/MeOH acuoso como fase móvil. Los valores m/z experimentales se expresaron en Da comparados con los valores m/z de
20 fragmentos monoisotópicos.

Las muestras para RMN se prepararon disolviendo la cantidad requerida de los compuestos correspondientes en 0,5 mL del respectivo disolvente deuterado y los espectros se realizaron a 298 K en un Varian Unity Inova-400 (399.94 MHz para ^1H ; 376.29 MHz para ^{19}F ; 100.6 MHz for ^{13}C). Normalmente, los espectros de RMN de ^1H se registraron con 32 escaneos con 32k
25 puntos de datos sobre un ancho espectral de 16 pm. Los desplazamientos químicos ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se referenciaron internamente a TMS a las señales residuales de ^1H y ^{13}C de CDCl_3 ($\delta = 7.26\text{ ppm}$ and $\delta = 77.16\text{ ppm}$), de acuerdo con los valores descritos por Fulmer et al. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se indicaron en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz. Las resonancias de carbono
30 son singletes excepto para los núcleos de carbono de grupos $-\text{CF}_3$.

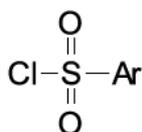
El desplazamiento químico de las resonancias de protón en los datos de RMN de ^1H se definieron como s=singlete, d=doblete, t=triplete, q=cuartete, m=multiplete, bs= singlete ancho. Cq se refiere a un carbono cuaternario. Los espectros 2D de RMN, tales como $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ gCOSY, $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ NOESY, $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ gHSQC y $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ gHMBC se registraron usando secuencias de

pulsos estándar. Todo el procesamiento de los datos de RMN se llevó a cabo utilizando MestReNova versión 10.0.2.

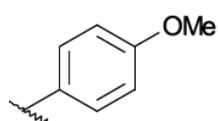
Ejemplo 1. Síntesis de los complejos de rutenio (II) de la invención que comprenden cationes monopositivos de fórmula (Ia)

1.1. Síntesis de pro-ligandos de fórmula (IIc)

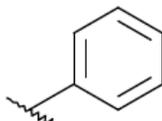
Se utilizaron los siguientes cloruros de arilsulfonilo de fórmula (Ic):



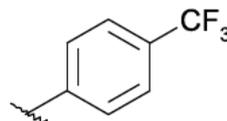
(Ic); donde Ar era:



(Ar1)

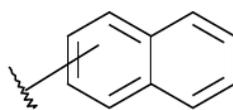


(Ar2)



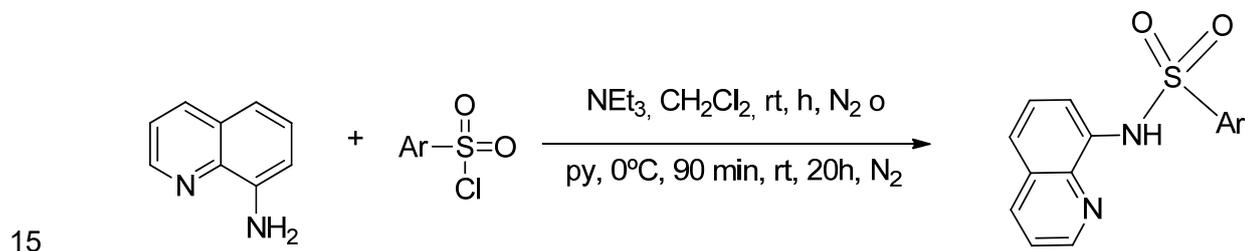
(Ar3)

10 y



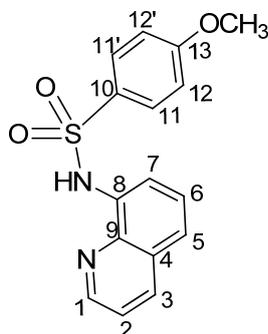
(Ar5)

para la síntesis de los correspondientes pro-ligandos de fórmula (IIc). La reacción para obtener los pro-ligandos de fórmula (IIc) se puede visualizar en el siguiente esquema 3 de reacción:



Esquema 3: obtención de pro-ligandos de fórmula (IIc)

1.1.a. Síntesis del pro-ligando de fórmula (IIc): 4-metoxi-N-(quinolin-8-il) benzenosulfonamida (HL1)

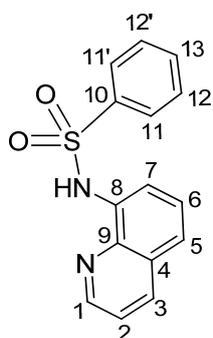


HL1

En un matraz Schlenk de 100 ml se disolvió 8-aminoquinolina (0,232 g, 1,615 mmol) en
 5 diclorometano (12 ml). A continuación, la disolución se enfrió a 0 °C, se añadió trietilamina (337
 µL, 2,418 mmol) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Después de esto, en un matraz Schlenk
 de 100 ml diferente enfriado en un baño de hielo, el cloruro de 4-metoxibencenosulfunilo (0.500
 g, 2,423 mmol) se disolvió en diclorometano (12 mL), y se agitó durante algunos minutos.
 Entonces, esta solución fue añadida lentamente a 0 °C sobre la primera y, la mezcla resultante
 10 fue agitada a temperatura ambiente durante 22 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La evolución
 de la reacción se monitorizó por cromatografía de capa fina (TLC). A continuación, se añadió una
 solución saturada acuosa de NaHCO₃ (20 ml × 3) para extraer las sales inorgánicas. La fase
 orgánica separada se secó sobre MgSO₄. Después de esto, se filtró la suspensión y el filtrado
 fue concentrado a presión reducida. Finalmente, el crudo de reacción fue purificado por columna
 15 de cromatografía en gel de sílice (CH₂Cl₂/AcOEt, (10:1)). Sólido blanco (122.5 mg, 0.39 mmol).
 Rendimiento: 24%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.19 (s, 1H; NH), 8.75 (dd, J_{H-H} = 4.2, 1.7 Hz,
 1H), 8.09 (dd, J_{H-H} = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.84 (dd, J_{H-H} = 8.7, 1.9 Hz, 2H), 7.79 (m, 1H), 7.42 (m, 3H),
 6.81 (d, J_{H-H} = 8.9 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H; -OCH₃) ppm. El espectro de RMN de protón coincide con
 los datos descritos por Kumar et al., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3829-3843.

20

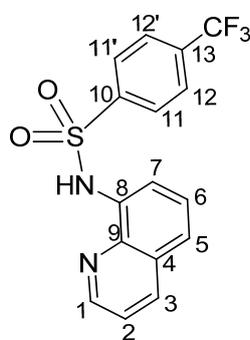
1.1.b. Síntesis del pro-ligando de fórmula (IIc): N-(quinolin-8-il) benzenosulfonamina (HL2)



HL2

Se utilizó un procedimiento sintético similar que el utilizado para HL1, con 8-aminoquinolina (0,272 g, 1,89 mmol) en diclorometano (28 ml), trietilamina (394.4 μ L, 2,829 mmol), cloruro de benceno sulfonilo (361.1 μ L, 2.829 mmol) en diclorometano (12 ml). El crudo de reacción fue purificado por columna cromatográfica en gel de sílice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, (10:1)). Sólido blanco: (175 mg, 0.62 mmol). Rendimiento 33%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.25 (s, 1H; NH), 8.76 (dd, J_{H-H} = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.09 (dd, J_{H-H} = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.92 (m, 2H), 7.84 (dd, J_{H-H} = 6.2, 2.7 Hz, 1H), 7.45 (m, 4H), 7.36 (m, 2H) ppm. El RMN de protón coincide con el descrito por Kumar et al., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3829-3843.

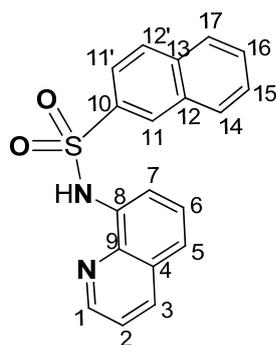
10 1.1.c. Síntesis del pro-ligando de fórmula (IIc): N-(quinolin-8-il)-4-(trifluorometil) bencenosulfonamida (HL3)



HL3

Se utilizó un procedimiento de síntesis similar al utilizado para HL1: 8-aminoquinolina (0.186 g, 1.29 mmol), diclorometano (19 ml), trietilamina (269.6 μ L, 1.93 mmol), cloruro de 4-(trifluorometil)bencenosulfonilo (0.4731 g, 1.934 mmol). El producto fue purificado por columna cromatográfica en gel de sílice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, (10:1)). Sólido blanco (157 mg, 0.447 mmol). Rendimiento 35%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9.28 (s, 1H; NH), 8.76 (dd, J_{H-H} = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.12 (dd, J_{H-H} = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 8.02 (m, 2H), 7.86 (dd, J_{H-H} = 7.1, 1.8 Hz, 1H), 7.62 (d, J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H), 7.47 (m, 3H) ppm. El RMN de protón coincide con el descrito por Rouffet et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8232-8233.

10 1.1.d. Síntesis del pro-ligando de fórmula (IIc): N-(quinolin-8-il)naftalen-2-sulfonamida (HL5)



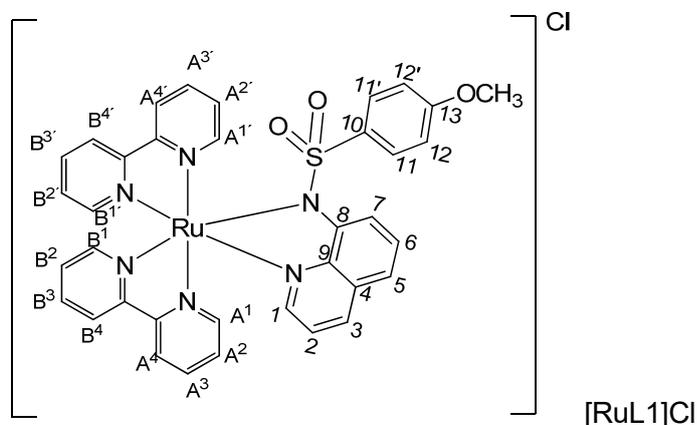
HL5

Se utilizó un procedimiento de síntesis similar al utilizado para HL1: 8-aminoquinolina (0.212 g, 1.47 mmol) en diclorometano (11 ml), trietilamina (615 μ L, 4.41 mmol), cloruro de 2-naftalensulfonilo (0.50 g, 2.21 mmol) en diclorometano (11 mL). La purificación se llevó a cabo por columna de cromatografía en gel de sílice utilizando diclorometano como eluyente. Sólido blanco (204 mg, 0.61 mmol). Rendimiento 42%. $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.34 (s, 1H; NH), 8.76 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.52 (m, 1H), 8.06 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.2, 1.8$ Hz, 1H), 7.88 (m, 3H), 7.79 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.41 (m, 3H) ppm. El espectro RMN de protón coincide con el descrito por Rouffet et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8232-8233.

10 1.2. Síntesis y caracterización de complejos de rutenio(II) de la presente invención.

La composición y estructura de los complejos de rutenio(II) de la invención obtenidos fue determinada por espectrometría multinuclear y RMN 2D, junto con espectrometría de masas de alta resolución (HR-ESI), IR y análisis elemental.

15 1.2.a. Síntesis de un complejo de rutenio(II) que comprende un anión cloruro y un complejo catiónico de fórmula (IIa) con un pro-ligando HL1: $[\text{RuL1}]\text{Cl}$

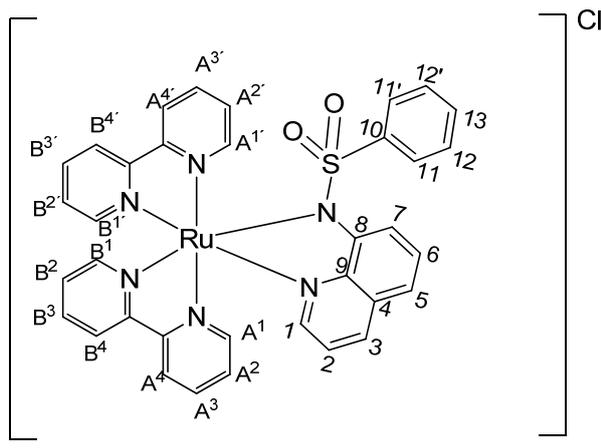


El complejo $[\text{RuL1}]\text{Cl}$ comprende un catión de Ru(II) coordinado a dos ligandos bipyridilo y a un ligando L1 (derivado del pro-ligando HL1 por coordinación al rutenio(II)).

En un matraz Schlenk de 100 ml, previamente purgado con nitrógeno, se disolvieron el pro-ligando HL1 (0.054 g, 0.170 mmol) sintetizado en el ejemplo 1.1.a y el complejo $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0887 g, 0.170 mmol) en etanol (19 ml). A continuación, se añadió NaHCO_3 (0.051 g, 0.849 mmol, 1:5 respecto a HL1), y la suspensión se agitó a reflujo a 90°C durante 20 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando acabó la reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a presión reducida. Después de esto, el producto se disolvió en DCM (diclorometano) para eliminar las sales, se filtró y el

disolvente fue evaporado bajo presión reducida. El crudo fue lavado con dietiléter (30 mL), filtrado y secado a vacío. Sólido rojo oscuro (114.7mg, 0.151 mmol). Rendimiento 89%. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 9.34 (d, J_{H-H} = 5.5 Hz, 1H; H^{A1}), 8.93 (d, J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H; H^{B4}), 8.88 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 1H; H^{A4}), 8.40 (d, J_{H-H} = 8.3 Hz, 1H; H^{A4}), 8.31 (d, J_{H-H} = 8.24 Hz, 1H; H^{B4}), 8.11 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1H; H⁷), 8.02 (m, 3H; H^{B3}, H³; H^{A3}), 7.94 (m, 1H; H^{A3}), 7.78 (m, 1H; H^{B3}), 7.73 (m, 1H; H^{B1}), 7.54 (d, J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H; H^{A1}), 7.43 (m, 3H; H^{B1}, H^{A2}, H⁶), 7.35 (m, 2H; H¹, H^{B2}), 7.26 (m, 1H; H^{A2}), 7.20 (d, J_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H⁵), 7.13 (m, 2H; H^{B2}, H²), 6.83 (d, J_{H-H} = 8.7 Hz, 2H; H¹¹, H^{11'}), 6.41 (d, J_{H-H} = 8.8 Hz, 2H; H¹², H^{12'}), 3.74 (s, 3H; CH₃) ppm. **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 161.56 (Cq), 158.93 (Cq), 158.48 (Cq), 157.22 (Cq), 156.79 (Cq), 153.51 (CH), 152.23 (CH), 150.89 (CH), 150.51 (CH), 148.97 (Cq), 148.33 (CH), 146.02 (Cq), 137.34 (CH), 136.81 (CH), 136.28 (CH), 136.05 (Cq), 135.97 (CH), 135.69 (CH), 130.29 (Cq), 129.34 (CH), 127.52 (CH), 127.06 (2 CH), 126.84 (CH), 126.39 (CH), 125.72 (CH), 125.10 (CH), 124.50 (CH), 123.86 (CH), 123.00 (CH), 121.97 (CH), 118.79 (CH), 117.23 (CH), 113.43 (2 CH), 55.75 (CH₃) ppm. **FT-IR (ATR):** 3025 (ν, C-H), 1593, 1563, 1496, 1458, 1375 (ν_{as}, S=O), 1308, 1282, 1252, 1133-1107-1082 (ν, S-O), 943, 855, 822, 762, 658, 557, 433. **Anal. Calc. para C₃₆H₂₉ClN₆O₃RuS·(H₂O)₃:** C 52.97; H 4.32; N 10.30; S 3.93. Encontrado: 52.30; H 3.99; N 10.41; S 3.89. **HRMS-ESI(+)** (*m/z*): [M]⁺ calcd para [C₃₆H₂₉N₆O₃RuS]⁺ 727.1065; encontrado, 727.1071.

20 1.2.b. Síntesis de un complejo de rutenio(II) que comprende un anión cloruro y un complejo catiónico de fórmula (IIa) con un pro-ligando HL2: [RuL₂]Cl



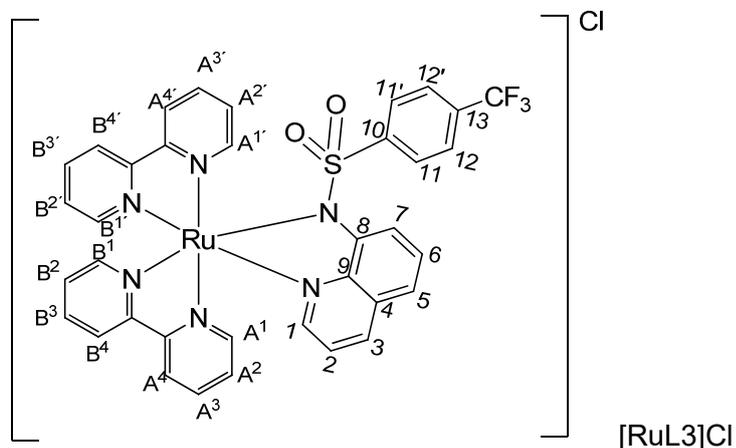
El complejo [RuL₂]Cl comprende un catión de Ru(II) coordinado a dos ligandos bipyridilo y a un ligando L2 (derivado del pro-ligando HL2 por coordinación al rutenio(II)).

25

En un matraz Schlenk de 100 ml, previamente purgado con nitrógeno, se disolvieron el pro-ligando HL2 (0.054 g, 0.192 mmol) y [Ru(bipi)₂Cl₂]·2H₂O (0.100 g, 0.192 mmol) en etanol (19

mL). A continuación, se añadió NaHCO_3 (0.058 g, 0.965 mmol, 1:5 respecto a **HL2**) y la suspensión se agitó y se puso a reflujo a 90°C durante 20 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante fue enfriada a temperatura ambiente y filtrada para eliminar el exceso de bicarbonato. Después de esto, su volumen fue reducido por evaporación del disolvente bajo presión reducida. El producto fue precipitado con dietiléter (10 ml), filtrado y lavado con dietiléter (5ml). El sólido fue disuelto en metanol caliente (1 ml), filtrado y precipitado otra vez con dietiléter (10 ml). Finalmente, la suspensión fue filtrada, y el crudo rojo oscuro se lavó otra vez con dietiléter (5ml), filtrado y secado a vacío. Sólido rojo oscuro (64.3 mg, 0.088 mmol). Yield: 46%. **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3)** δ 9.33 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.7, 0.9$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}1}$), 8.92 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{B}4}$), 8.88 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}4}$), 8.30 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}4}$), 8.21 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{B}4}$), 8.14 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.2, 1.0$ Hz, 1H; H^7), 8.00 (m, 3H; $\text{H}^{\text{B}3}$, H^3 , $\text{H}^{\text{A}3}$), 7.89 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.9, 1.5$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}3}$), 7.72 (m, 2H; $\text{H}^{\text{B}3}$, $\text{H}^{\text{B}1}$), 7.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}1}$), 7.41 (m, 3H; $\text{H}^{\text{A}2}$, H^6 , $\text{H}^{\text{B}1}$), 7.33 (m, 2H; H^1 , $\text{H}^{\text{B}2}$), 7.20 (m, 3H; $\text{H}^{\text{A}2}$, H^5 , H^{13}), 7.12 (m, 2H; $\text{H}^{\text{B}2}$, H^2), 6.91 (m, 4H; $\text{H}^{11,11'}$, $\text{H}^{12,12'}$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3)** δ 158.91 (Cq), 158.37 (Cq), 157.25 (Cq), 156.76 (Cq), 153.51 (CH), 152.38 (CH), 150.91 (CH), 150.47 (CH), 148.94 (Cq), 148.48 (CH), 146.01 (Cq), 144.27 (Cq), 137.41 (CH), 136.89 (CH), 136.33 (CH), 136.09 (CH), 135.69 (CH), 131.10 (CH), 130.31 (Cq), 129.35 (CH), 128.31 (2CH), 127.53 (CH), 126.80 (CH), 126.39 (CH), 125.74 (CH), 125.15 (CH), 124.99 (2CH), 124.55 (CH), 123.89 (CH), 122.89 (CH), 122.03 (CH), 118.93 (CH), 117.52 (CH) ppm. **FT-IR (ATR):** 2922 (ν , C-H), 1561, 1457, 1442, 1420, 1374, 1309 (ν_{as} , S=O), 1282, 1260, 1229, 1136 (ν_{s} , S-O), 1107, 1083, 945, 854, 835, 758, 736, 580, 566, 427. **Anal. Calc. para $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{RuS}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{3.3}$:** C 53.10; H 4.28; N 10.62; S 4.05. encontrado: C 52.57; H 3.83; N 11.29; S 4.03. **HRMS-ESI(+)** (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd para $[\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{RuS}]^+$, 697.0960; encontrado, 697.0966.

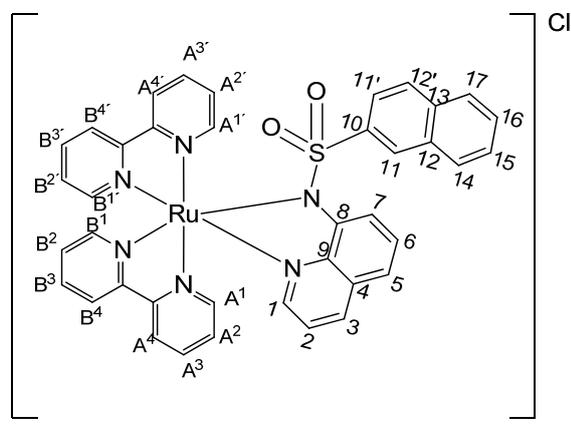
25 1.2.c. Síntesis de un complejo de rutenio(II) que comprende un anión cloruro y un complejo catiónico de fórmula (IIa) con un pro-ligando HL3: $[\text{RuL3}]\text{Cl}$



El complejo [RuL3]Cl comprende un catión de Ru(II) coordinado a dos ligandos bipyridilo y a un ligando L3 (derivado del pro-ligando HL3 por coordinación al rutenio(II)).

En un matraz Schlenk de 100 ml, previamente purgado con nitrógeno, se disolvieron el ligando HL3 (0.0677 g, 0.192 mmol) y [Ru(bipi)₂Cl₂] \cdot 2H₂O (0.1015 g, 0.195 mmol) en etanol (19 ml). Se añadió un exceso de NaHCO₃ (0.058 g, 0.961 mmol, 1:5 con respecto a **HL3**), y la suspensión se agitó a reflujo a 90 °C durante 20 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando acabó la reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a presión reducida. Después de esto, el producto se disolvió en DCM (diclorometano) para eliminar las sales, se filtró y el disolvente fue evaporado bajo presión reducida. El crudo fue lavado con dietiléter (30 mL), filtrado y secado a vacío. El sólido rojo oscuro crudo fue lavado con dietiléter (5ml), filtrado y secado a vacío durante 4 horas. Sólido rojo oscuro (150.3 mg, 0.188 mmol). Rendimiento 96%. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 9.30 (dd, J_{H-H} = 5.6, 0.9 Hz, 1H; H^{A1}), 9.02 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1H; H^{B4}), 8.97 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1H; H^{A4}), 8.18 (dd, J_{H-H} = 8.2 Hz, 0.9, 1H; H⁷ or H^{A4}), 8.15 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1H; H⁷ or H^{A4}), 8.11 (d, J_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H^{B4}), 8.04 (m, 3H; H^{B3}, H³, H^{A3}), 7.87 (td, J_{H-H} = 7.8, 1.5 Hz, 1H; H^{A3}), 7.77 (m, 2H; H^{B3}, H^{B1}), 7.54 (d, J_{H-H} = 4.9 Hz, 1H; H^{A1}), 7.46 (m, 2H; H⁶, H^{A2}), 7.39 (m, 3H; H^{B1}, H¹, H^{B2}), 7.27 (m, 2H, H⁵, H^{A2}), 7.19 (m, 4H, H¹², H^{12'}, H^{B2'}, H²), 7.05 (br s, 1H; H¹¹ or H^{11'}), 7.03 (br s, 1H; H¹¹ or H^{11'}) ppm. **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 158.78 (Cq), 158.36 (Cq), 157.33 (Cq), 156.60 (Cq), 153.16 (CH), 152.64 (CH), 150.91 (CH), 150.76 (2CH), 148.97 (CH), 148.37 (Cq), 148.02 (Cq), 137.81 (CH), 137.18 (Cq), 136.50 (CH), 135.97 (CH), 135.73 (CH), 130.38 (Cq), 129.33 (2 CH), 127.79 (CH), 126.88 (CH), 126.53 (CH), 126.01 (CH), 125.58 (2CH, Cq), 125.52 (m, 3C; 2CH, CF₃), 124.86 (CH), 123.45 (CH), 122.56 (CH), 122.33 (CH), 118.96 (CH), 118.32 (CH) ppm. **¹⁹F RMN (282 MHz, CDCl₃)** δ -62.99 (CF₃) ppm. **FT-IR (ATR):** 3027 (ν , C-H), 1564, 1485, 1421, 1375 (ν , C-F), 1311 (ν_{as} , S=O), 1288, 1155 (ν_s , S=O), 1105, 1085, 1058, 946, 852, 823, 761, 707, 602, 562, 422. **Anal. Calcd para C₃₆H₂₆ClN₆O₂RuSF₃ \cdot (H₂O)_{1.5}:** C 52.27; H 3.53; N 10.16; S 3.88. Encontrado: 52.09; H 3.26; N 10.57; S 3.84. **HRMS-ESI(+)** (m/z): [M]⁺ calcd para [C₃₆H₂₆F₃N₆O₂RuS]⁺ 765.0834; encontrado, 765.0839.

1.2.d. Síntesis de un complejo de rutenio(II) que comprende un anión cloruro y un complejo catiónico de fórmula (IIa) con un pro-ligando HL5: [RuL5]Cl



El complejo [RuL5]Cl comprende un catión de Ru(II) coordinado a dos ligandos bipyridilo y a un
5 ligando L5 (derivado del pro-ligando HL5 por coordinación al rutenio(II)).

En un matraz Schlenk de 100 ml, previamente purgado con nitrógeno, se disolvieron el ligando
HL5 (0.064 g, 0.19 mmol) y [Ru(bipi)₂Cl₂] \cdot 2H₂O (0.100 g, 0.19 mmol) en etanol (25 mL). Se
añadió un exceso de NaHCO₃ (0.058 g, 0.961 mmol, 1:5 con respecto a **HL5**), y la suspensión
10 se agitó a reflujo a 90 °C durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando acabó la
reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a
presión reducida. Después de esto, el producto se disolvió en DCM (diclorometano) para
eliminar las sales. El disolvente fue evaporado bajo presión reducida y el crudo fue lavado con
dietiléter (30 mL), filtrado y secado a vacío durante 6 horas. Sólido rojo oscuro (127.50 mg,
15 0.16 mmol). Rendimiento 85%. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 9.40 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 8.95 (d,
J = 8.2 Hz, 1H), 8.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.02 (m, 3H), 7.84 (d, *J* =
8.0 Hz, 1H), 7.75 (m, 3H), 7.68 (m, 2H), 7.61, (s, 1H), 7.60, (s, 1H), 7.49 (m, 6H), 7.32 (m, 4H),
7.17 (m, 3H), 6.99 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 1H) ppm. **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 158.79
(Cq), 158.01 (Cq), 157.27 (Cq), 156.61 (Cq), 153.46 (CH), 152.65 (CH), 150.75 (CH), 150.46
20 (CH), 149.14 (Cq), 148.56 (CH), 145.91 (Cq), 141.99 (Cq), 137.56 (CH), 136.95 (CH), 136.35
(CH), 135.59 (CH), 135.46 (CH), 134.15 (Cq), 131.70 (Cq), 130.37 (Cq), 129.48 (CH), 129.02
(CH), 128.41 (CH), 128.11 (CH), 127.70 (CH), 127.64 (CH), 127.11 (CH), 126.78 (CH), 126.33
(CH), 125.78 (CH), 125.25 (2 CH), 124.61 (CH), 122.97 (CH), 122.33 (CH), 122.06 (CH),
25 121.03 (CH), 118.81 (CH), 117.63 (CH). **FT-IR (ATR):** 2969 (ν, C-H), 1559, 1456, 1420, 1366,
1308 (ν_{as}, S-O), 1228, 1216, 1127 (ν_s, S-O), 1068, 952, 863, 760, 727, 651, 614, 566, 545,
416. **Anal. Calc. for C₃₉H₂₉ClN₆O₂RuS \cdot (CH₂Cl₂)_{1.5}:** C 53.67; H 3.44; N 9.41; S 2.93.

Encontrado: C 53.47; H 3.55; N 9.24; S 3.52. **HRMS-ESI(+)** (*m/z*): [M]⁺ calcd para [C₃₉H₂₉N₆O₂RuS]⁺ 747.1116; encontrado, 747.1121.

Ejemplo 2: propiedades de los complejos de rutenio(II) de la invención

5 2.1. Foto-estabilidad

Se midió la foto-estabilidad de los complejos sintetizados en el ejemplo 1 y del complejo [Ru(bipi)₃]Cl₂ ([1]Cl₂ en las figuras) en CD₃CN (1,4x10⁻² M) primero en la oscuridad y después bajo irradiación con luz azul (LED λ_{irr} = 460 nm, 24 W), monitorizándola por ¹H RMN en un periodo de 24 horas en un tubo de RMN tapado con un septum bajo aire atmosférico (ver figuras 2A-2E).

10 Todos los compuestos son muy estables en la oscuridad.

Por otro lado, los complejos **RuL1]Cl-[RuL3]Cl** y **[1]Cl₂** exhibieron una fotoestabilidad moderada en acetonitrilo deuterado, con valores de descomposición de 17 %, 28 %, 16 % y 19 % tras 24 h (ver figuras 2A-2E). Además, **[RuL5]Cl** presentó solamente 2% de descomposición después de 24 horas bajo irradiación. Por lo que el grupo Ar parece importante a la hora de modular la foto-

15 estabilidad de estos compuestos.

2.2. Propiedades de absorción lumínica:

La figura 3 y la tabla 1, a continuación, muestran los espectros UV-Vis de los complejos sintetizados en el ejemplo 2, **[RuL1]Cl-[RuL3]Cl** y **[RuL5]Cl** frente al complejo del estado de la técnica **[1]Cl₂**.

Complejo	λ _{abs} [nm]	ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]
[RuL1]Cl	247, 292, 340, ^[a] 483 ^[a]	0.471, 0.505, 0.088, ^[a] 0.115 ^[a]
[RuL2]Cl	248, 293, 344, ^[a] 479 ^[a]	0.398, 0.466, 0.080, ^[a] 0.103 ^[a]
[RuL3]Cl	248, 292, 342, ^[a] 482 ^[a]	0.345, 0.389, 0.070, ^[a] 0.088 ^[a]
[RuL5]Cl	221, 242, 287, 334, ^[a] 456 ^[a]	0.709, 0.456, 0.476, 0.09, ^[a] 0.108 ^[a]
[1]Cl₂	238, 282, 445	0.275, 0.838, 0.152

20 **Tabla 1:** longitudes de onda λ y coeficientes de extinción molares ε a la máxima absorción y máxima relativa medida en acetonitrilo a 25°C. [a] se refiere a la longitud de onda del punto medio de la banda ancha de absorción.

25 En particular los espectros de absorción de los complejos de la invención **[RuL1]Cl-[RuL3]Cl** y **[RuL5]Cl** son virtualmente iguales y muestran dos bandas de absorción intensas centradas en 247 y 293 nm que pueden ser atribuidas a transiciones centradas en el ligando (¹LC) permitidas por el spin, que incluyen, tanto a los ligandos bipyridina, como a los ligandos L1-L3 y L5 de fórmula

(IIc). Dos bandas más débiles, anchas y no estructuradas aparecen en los intervalos de 381-600 nm y se asignan a transiciones permitidas de espín $^1\text{MLCT}$, $^1\text{LLCT}$, y a transiciones prohibidas por espín $^3\text{MLCT}$ (singlete a triplete $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$), $^3\text{LLCT}$ (singlete a triplete, $^3\pi(\text{N}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$).

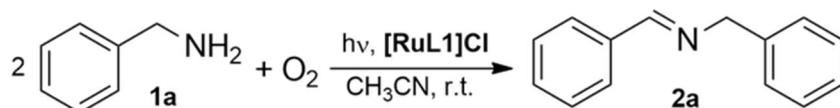
- 5 En comparación con el compuesto de referencia **[1]Cl₂** ($[\text{Ru}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$) (Núm. CAS 14323-06-9) del estado de la técnica, el remplazo de uno de los ligandos bipyridina por el ligando de fórmula (IIc), L1-L3 y L5, produce un ensanchamiento y un desplazamiento hacia el rojo del perfil de absorción de los complejos y, por tanto, mejora su capacidad de absorber luz. Además, dicho perfil de absorción se superpone de manera adecuada con el espectro de emisión de la luz
10 utilizada para las reacciones de fotoxidación del ejemplo 3 ($\lambda = 460 \text{ nm}$).

2.3. Fotoluminiscencia

Los intentos de registrar los espectros de emisión para los complejos sintetizados en el ejemplo 1.2 en acetonitrilo desoxigenado o en DMSO (10^{-5} M) a diferentes longitudes de onda de excitación y a temperatura ambiente, resultaron infructuosos. Así, se puede concluir que los
15 complejos de la invención, ejemplificados por los complejos sintetizados en el ejemplo 1.2, en la práctica son no emisores. Por este motivo los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PLQY) y los tiempos de vida media del estado excitado no pudieron ser determinados. Resulta paradójico que los complejos de esta invención no sean fotoluminiscentes y que al mismo tiempo presenten actividad fotocatalítica. De hecho, los complejos no emisores no han sido apenas
20 investigados como fotocatalizadores debido a la premisa ampliamente aceptada hasta ahora en el estado de la técnica de que altos PLQY y tiempos de vida media del estado excitado aseguran una buena actividad fotocatalítica.

Ejemplo 3: Síntesis de iminas fotocatalizada por los complejos de rutenio(II) de la invención.

Se evaluaron las propiedades como fotocatalizadores de los complejos de rutenio(II) de la invención, ejemplificados por los complejos **[RuL1]Cl**-**[RuL3]Cl** y **[RuL5]Cl** sintetizados en el ejemplo 1.2. Se escogió bencilamina (1a) como sustrato inicial, acetonitrilo como disolvente y el complejo **[RuL1]Cl** como fotocatalizador (0,1% mol) y se irradió la correspondiente disolución con
30 luz azul (LED) de longitud de onda de 460 nm bajo 1 atmósfera de oxígeno, a temperatura ambiente durante 14 horas. Se obtuvo una conversión total de la amina 1a en la imina 2a, sin que se produjeran productos de sobre-oxidación (benzonitrilo, benzamida, N-bencilhidroxilamina, benzaldehído oxima, N-benciliden-bencilamida N-óxido o N-bencilbenzamida), ni productos de hidrólisis (benzaldehído) detectables.

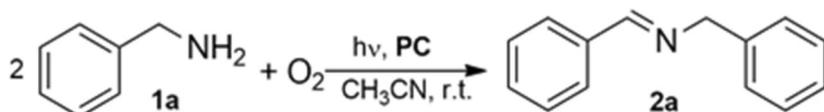
Tabla 2. Acoplamiento fotocatalítico oxidativo de bencilamina **1a** con **[RuL1]Cl** y experimentos de control.^[a]

Experimento	Condiciones	Rendimiento (%)
1	[RuL1]Cl , O ₂ , luz	> 99
2	[RuL1]Cl , O ₂ , no luz	7
3	No PC , O ₂ , luz	5
4	[RuL1]Cl , N ₂ , luz	12
5	[RuL1]Cl , O ₂ , luz, TEMPO ^b	96
6	[RuL1]Cl , O ₂ , luz, DABCO ^c	5

[a] Condiciones de reacción: bencilamina **1a** (10 mM), **[RuL1]Cl** (10⁻² mM, 0.1 mol %), CH₃CN (0.5 mL) a temperatura ambiente, bajo atmósfera saturada de O₂ o N₂ (1 atm) y bajo irradiación con luz azul (LED, λ = 460 nm, 24 W) durante 14 h en un tubo tapado con un septum. Los rendimientos se determinaron por análisis de ¹H RMN de la mezcla en crudo como media de valores de al menos dos experimentos independientes. Los productos de sobreoxidación y/o hidrólisis no fueron detectados en ningún caso. [b] TEMPO (11 mM). [c] DABCO (11 mM). PC=fotocatalizador

Los experimentos de control hicieron posible la verificación de la participación del oxígeno en la oxidación y la naturaleza fotocatalítica de este proceso de oxidación, ya que, tanto el oxígeno, como la luz y el fotocatalizador de rutenio de la invención son todos esenciales para obtener la transformación de la amina **1a** en la imina **2a** (líneas 2, 3 y 4 de la tabla 2). El experimento en presencia de TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil) que es un desactivador de superóxido dio lugar a un buen rendimiento de 96%, mientras que, por el contrario, el experimento llevado a cabo en presencia de DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) que es un desactivador de oxígeno singlete, suprimió casi cuantitativamente la formación del producto de oxidación **2a**. Estos resultados permiten concluir que el oxígeno singlete es el agente oxidante, y no el anión radicalario superóxido, en el mecanismo de reacción de oxidación catalizada por los complejos de rutenio(II) de la invención. A continuación, se realizó un screening con varios fotocatalizadores para determinar cuál de ellos es el más activo. Para ello, se llevaron a cabo ensayos de fotocatalisis oxidativa con los complejos sintetizados en el ejemplo 1.2, de la invención, en la amina **1a** como sustrato, frente al complejo [1]Cl₂ del estado de la técnica como referencia. Los resultados se recogen en la tabla 3:

Tabla 3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los complejos de rutenio(II) de la invención usando bencilamina **1a** como sustrato.^[a]



Experimento	Fotocatalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	[RuL1]Cl	14	99
2	[RuL2]Cl	14	94
3	[RuL3]Cl	14	> 99
4	[RuL5]Cl	14	> 99
9	[1]Cl ₂	14	> 99
10	[RuL1]Cl	6	78
11	[RuL2]Cl	6	75
12	[RuL3]Cl	6	91
13	[RuL5]Cl	6	66
14	[RuL3]Cl	1	69 ^[b]
15	[RuL3]Cl	2	97 ^[b]
16	[RuL3]Cl	1	96 ^{[b],[c]}

[a] Condiciones de reacción: bencilamina **1a** (10 mM), **PC** (10⁻² mM, 0.1 mol %), CH₃CN (0.5 mL) a temperatura ambiente, bajo atmósfera saturada de O₂ (1 atm) y con irradiación de luz azul (LED, λ = 460 nm, 24 W) durante el tiempo indicado en la tabla en un tubo tapado con un septum. Los rendimientos de conversión se determinaron por análisis de ¹H RMN de la mezcla en crudo como valor medio de al menos dos experimentos independientes. No se detectaron productos de sobreoxidación ni de hidrólisis en ningún caso. [b] [RuL3]Cl (1 mol %). [c] La reacción se llevó a cabo en CD₃CN.

Se obtuvieron conversiones casi cuantitativas dando lugar a la imina **2a** después de 14 horas en prácticamente todos los casos, demostrando una actividad similar a la del compuesto de referencia [1]Cl₂, mientras que la fotoestabilidad de los complejos es, como se vio en el anterior ejemplo, igual o superior. Experimentos llevados a cabo con menor número de horas de reacción mostraron que el complejo [RuL3]Cl es especialmente activo.

Finalmente, se llevaron a cabo reacciones de oxidación utilizando los complejos de rutenio (II) de la invención, ejemplificados por el complejo [RuL3]Cl o [RuL5]Cl de la invención, como fotocatalizadores en una serie de aminas **1a-1j** como sustratos. Los resultados se recogen en la tabla 4:

Tabla 4. Experimentos de fotooxidación de aminas **1a-1j** con **[RuL3]Cl** o **[RuL5]Cl** bajo atmósfera de O₂ e irradiación con luz azul-LED (λ = 460 nm).^[a]

$$2 \text{ Ar-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, r.t.}]{\text{h}\nu, \text{PC}} \text{Ar-CH=N-CH}_2\text{-Ar}$$

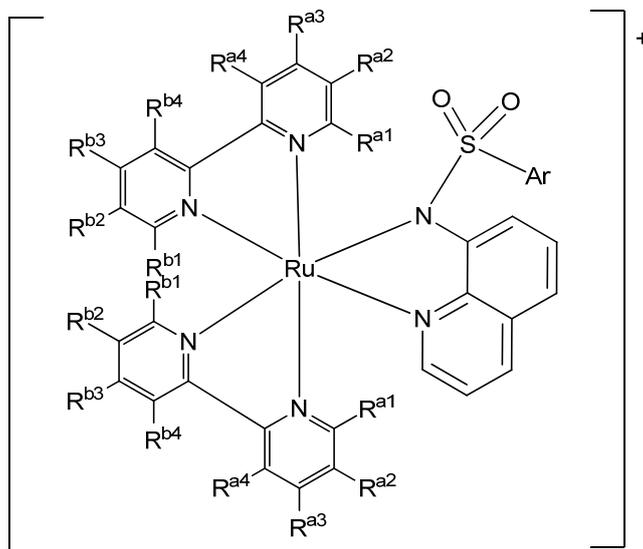
Exp	Sustrato	PC	Producto	T (h)	Rend. (%)
1		[RuL3]Cl		14	> 99
2		[RuL3]Cl		14	> 99
3		[RuL3]Cl		14	> 99
4		[RuL5]Cl		14	99
5		[RuL3]Cl		14	95 (>99) ^[b]
6		[RuL3]Cl		14	73 (> 99) ^[b]
7		[RuL3]Cl		14	90 (> 99) ^[b]
8		[RuL5]Cl		14	89 (>99) ^[b]

Exp	Sustrato	PC	Producto	T (h)	Rend. (%)
9		[RuL3]Cl		14	> 99
10		[RuL5]Cl		14	93

[a] Condiciones de reacción. Aminas **1a-1j** (10 mM), [RuL3]Cl o [RuL5]Cl (10^{-2} mM, 0.1 mol %), CH₃CN (0.5 mL) a temperatura ambiente, bajo atmósfera saturada de O₂ y con irradiación con luz azul (LED, $\lambda = 460$ nm, 24 W) durante 14 h en un tubo tapado con un septum. Los rendimientos de conversión se determinaron por análisis de RMN de ¹H de la mezcla de reacción cruda como valor medio de al menos dos experimentos independientes. No se detectaron productos de sobreoxidación ni de hidrólisis en ningún caso. [b] [RuL3]Cl (1 mol %).

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Ia):



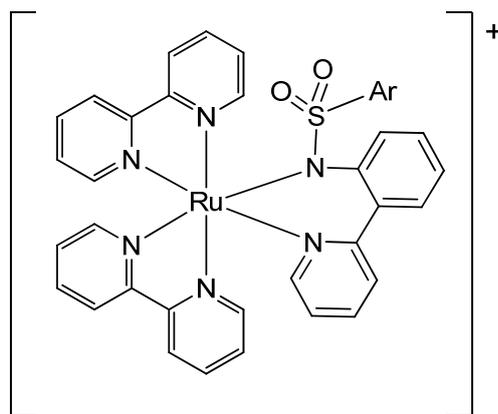
5

(Ia)

en donde Ar es un grupo aromático y en donde:

- cuando R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} y R^{b4} son todos H, formando dos ligandos 2,2'-bipiridina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa):

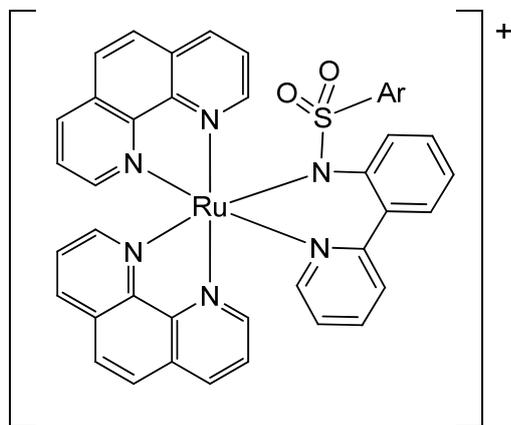
10



(IIa)

o

- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y; R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{b1} , R^{b2} y R^{b3} son todos H; formando dos ligandos 1,10-fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIIa):

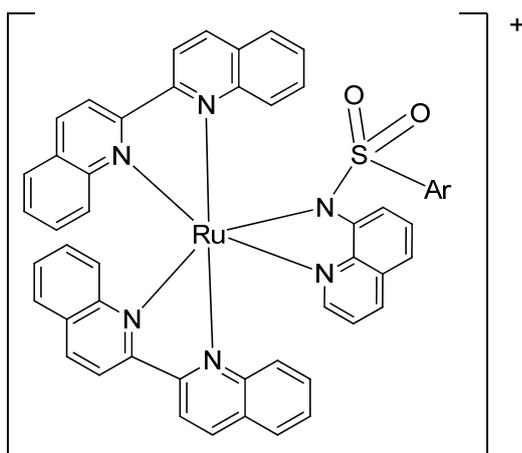


(IIIa)

o

10

- cuando R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a3} , R^{a4} , R^{b3} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 2,2'-biquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IVa):



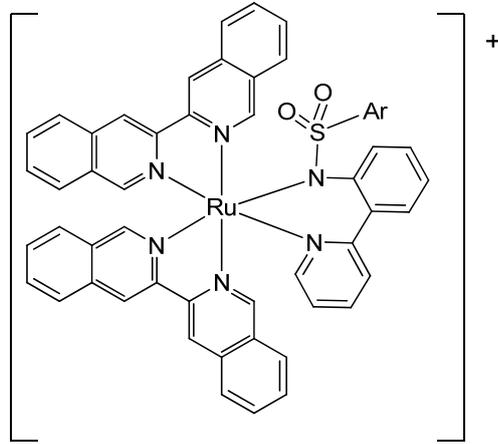
(IVa)

15

o

- cuando R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} , siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de

un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a4} , R^{b1} y R^{b4} son todos H; formando dos ligandos 3,3'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (Va):



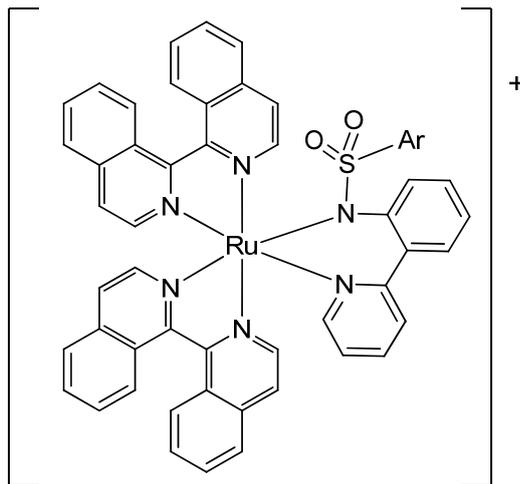
(Va)

5

o

- cuando R^{a3} se encuentra unido a R^{a4} , siendo R^{a3} y R^{a4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{b3} se encuentra unido a R^{b4} , siendo R^{b3} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono y, R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} y R^{b2} son todos H; formando dos ligandos 1,1'-biisoquinolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIa):

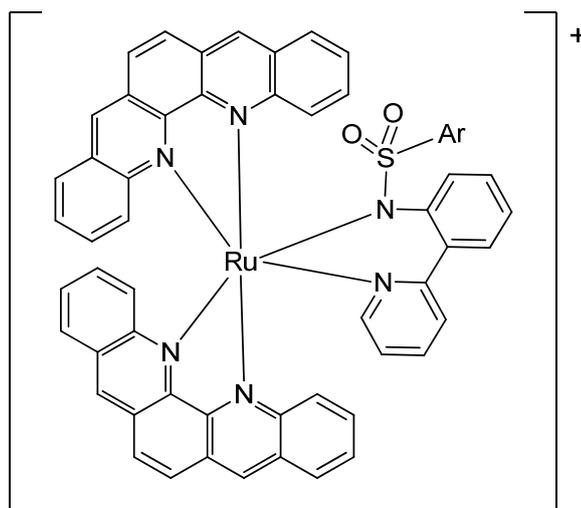
10



(VIa)

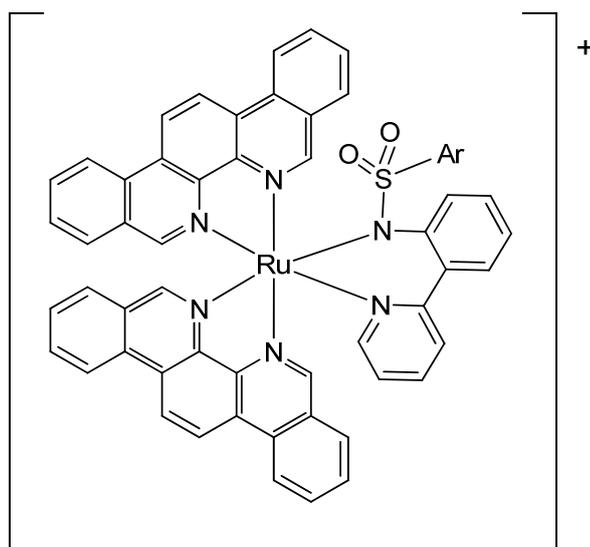
o

- 5
- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a1} se encuentra unido a R^{a2} , siendo R^{a1} y R^{a2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b1} se encuentra unido a R^{b2} , siendo R^{b1} y R^{b2} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a3} y R^{b3} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIa):



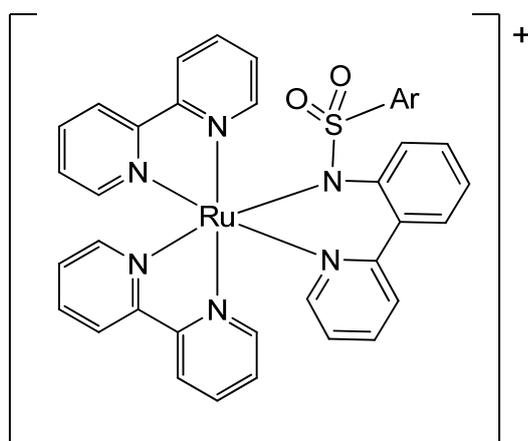
(VIIa)

- 10 o
- cuando R^{a4} y R^{b4} se encuentran unidos por dos átomos de carbono, siendo R^{a4} y R^{b4} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{a2} se encuentra unido a R^{a3} , siendo R^{a2} y R^{a3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; R^{b2} se encuentra unido a R^{b3} , siendo R^{b2} y R^{b3} parte de un anillo aromático de 6 átomos de carbono; y R^{a1} y R^{b1} son ambos H; formando dos ligandos dibenzo[c,i][1,10]fenantrolina unidos al rutenio(II); el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (VIIIa):
- 15



(VIIIa).

2. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} y R^{b4} son todos H y el complejo catiónico de fórmula (Ia) tiene la fórmula (IIa):

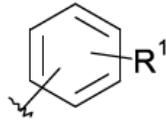


(IIa).

5

10

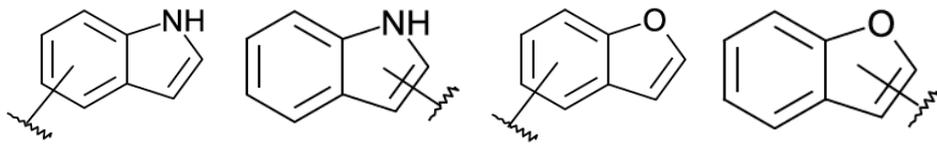
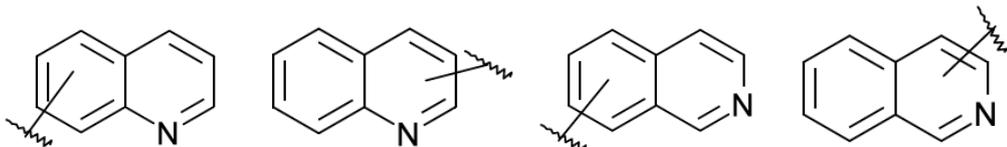
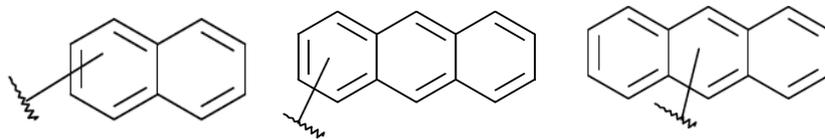
3. Un complejo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el anión X^{n-} se selecciona entre el grupo que consiste en: Cl^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, PF_6^- , BF_4^- y NO_3^- .
4. Un complejo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Ar es:
- un grupo fenilo (Ib) sustituido con uno o más sustituyentes R^1 :



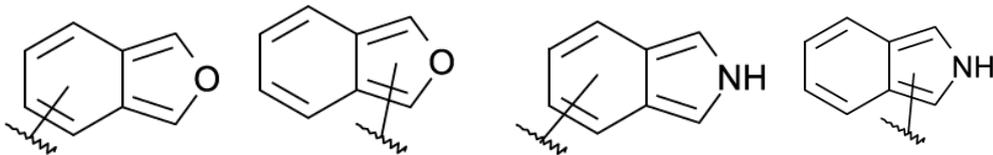
(Ib)

el que dicho sustituyente R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: H, haluro, alcóxido, haloalquilo, sulfonilo, trifluorometilsulfonilo y ciano; o

- 5 - un grupo de anillos aromáticos condensados seleccionado entre el grupo que consiste en: naftilo, antraceno, quinolino, isoquinolino, indol, isoindol, benzofuranil y isobenzofuranil, unido al átomo de azufre por uno cualquiera de sus anillos:

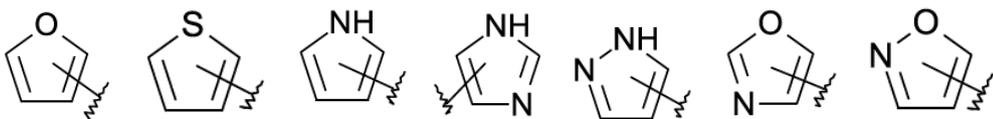


10

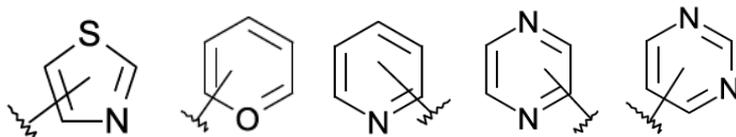


o

- un heterociclo seleccionado de entre el grupo que consiste en: furanil, tiofenil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, piranilo, piridil, pirazil y pirimidil:



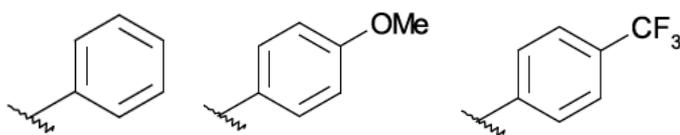
15



5. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que Ar- es un grupo fenilo (Ib) sustituido con uno o más sustituyentes R¹ seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en H, alcóxido y haloalquilo.

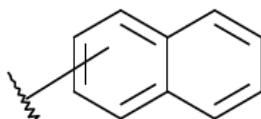
5 6. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el grupo Ar es:

- un grupo fenilo (Ib) sustituido con un sustituyente R¹ en posición *para*- respecto al átomo de azufre y donde R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en H, metóxido y trifluorometilo:



10 o

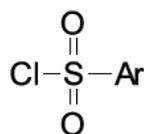
- un grupo naftilo:



7. Procedimiento de síntesis de un complejo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende los pasos de:

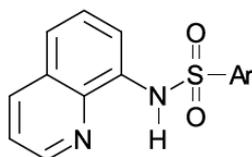
15

- i. reaccionar 8-amino quinolina con un cloruro de sulfonilo de fórmula (Ic):



(Ic)

para obtener un pro-ligando de fórmula (IIc):



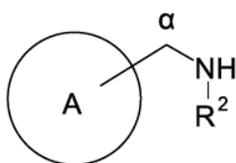
(IIc)

20

ii. reaccionar el pro-ligando de fórmula (IIc), en el que Ar tiene la misma definición que en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, con respectivamente:

- 5
- cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-bipiridina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(1,10-fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa), o
 - 10 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(2,2'-biquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IVa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (Va), o
 - 15 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIa), o
 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[b,j][1,10]fenantrolina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIIa), o
 - 20 - cis-(dicloro)-rutenio(II)(dibenzo[c,i][1,10]fenantronina)₂ para dar lugar a un complejo de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (VIIIa);
- (iii) opcionalmente reaccionar el complejo obtenido con una sal que comprende un anión
- 25 X^- seleccionado de entre el grupo que consiste en: I^- , $CF_3SO_3^-$, $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, PF_6^- , BF_4^- y NO_3^- , para reemplazar el anión Cl^- con, respectivamente el anión X^- de dicha sal.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el paso (ii) comprende
- 30 reaccionar el pro-ligando de fórmula (IIc), en el que Ar tiene la misma definición que en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, con cis-(dicloro)rutenio(II)(3,3'- biisoquinolina)₂ para dar lugar a de rutenio(II) de fórmula $(M^+)_nX^{n-}$, en el que X^{n-} es un anión Cl^- y M^+ es un complejo catiónico de fórmula (IIa).

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el paso (i) se lleva a cabo en presencia de una amina y en disolvente aprótico polar.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el paso (ii) se lleva a cabo en etanol a reflujo y en presencia de exceso de bicarbonato.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el paso (i) se lleva a cabo en presencia de trietilamina o piridina.
- 10 12. Procedimiento de síntesis iminas, a partir de una amina de fórmula (Id):

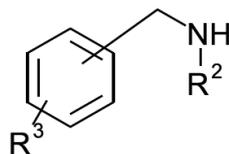


(Id)

en donde:

- A es:
 - 15 (a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o
 - (b) un grupo de anillos, cada uno de ellos con 5 o 6 miembros, condensados, siendo el anillo unido al grupo -CH₂-NHR² un anillo aromático de 5 o 6 miembros;
 - y
 - 20 - R² se selecciona entre el grupo que consiste en: H, alquilo y alquilarilo; o es un grupo -CH₂-, o un grupo -CH₂-CH₂- unido al átomo del grupo A contiguo al átomo unido al carbono α de la amina;
- y en el que dicho procedimiento comprende oxidar dicha amina de fórmula (Id) en presencia de O₂ y de un complejo de rutenio (II) de las reivindicaciones 1 a 6, irradiando con luz visible a temperatura ambiente de entre 15-30°C.
- 25

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que A es:
- un grupo fenilo sustituido con al menos una o más sustituciones R³ y la amina tiene fórmula (IId):



(IIId)

o

- 5
- un anillo aromático de 5 o 6 átomos de carbono condensado a otro anillo de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y azufre; o
 - un grupo de anillos aromáticos condensados seleccionado entre el grupo que consiste en: naftilo, antraceno, quinolino, isoquinolino, indol, isoindol, benzofuranil e isobenzofuranil; o
 - 10 - un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado de entre el grupo que consiste en: furanil, tiofenil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, piridil, pirazolil y pirimidil;

15 en donde dicho fenilo, dicho anillo aromático, dicho grupo de anillos aromáticos, o dicho heterociclo aromático comprende una o más sustituciones R³ seleccionadas de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

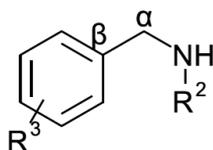
14. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 13, en el que A es:

- un grupo fenilo sustituido con un grupo R³ seleccionado de entre el grupo que consiste en: H, metilo, flúor y metóxido; o
- 20 - un anillo aromático de 6 carbonos condensado, en posiciones *meta*- y *para*- al grupo -CH₂-NHR², a un heterociclo de 5 miembros con 2 oxígenos; o
- un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros seleccionado entre un piridilo o un tiofeno;

y

- 25 - R² se selecciona entre el grupo que consiste en H, y bencilo.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la amina de fórmula (Id) es una bencilamina de fórmula (IIId):

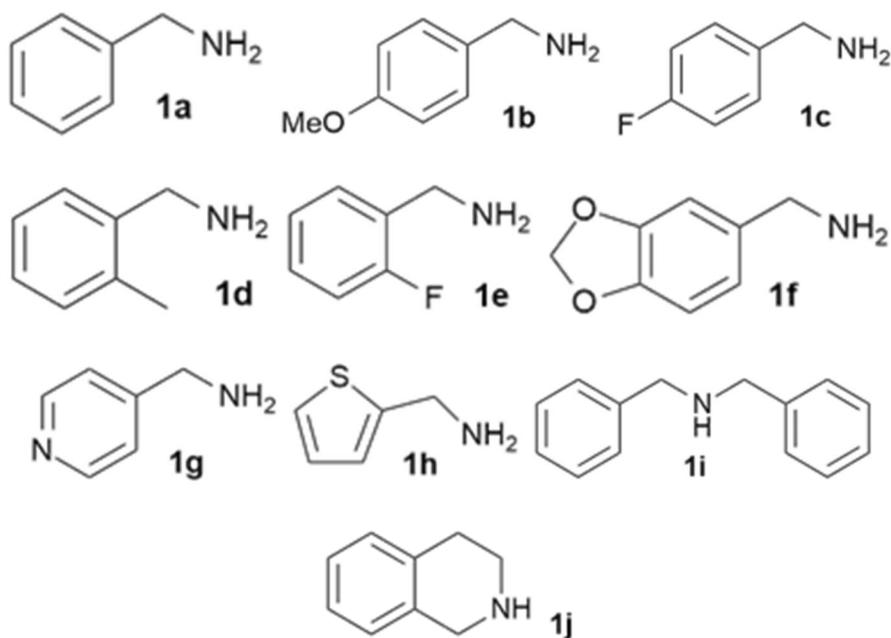


(III d)

en donde R² es un grupo -CH₂-, o un grupo -CH₂-CH₂-, estando unido al carbono contiguo al carbono β; y R³ se selecciona de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

5

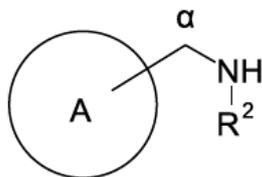
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la amina de fórmula (I d) se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 1i y 1j:



10

- 15 17. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que la luz que se irradia tiene una longitud de onda de entre 400 nm y 600 nm.

18. Uso del complejo de las reivindicaciones 1 a 6 para la síntesis de iminas a partir de una fórmula (I d):



en donde:

- R² se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo y alquilarilo; y

5 - A es:

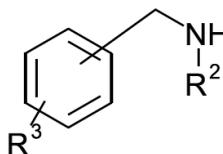
(a) un anillo aromático de 5 o 6 miembros que comprende, opcionalmente, al menos 1 heteroátomo; o

(b) un grupo de anillos, cada uno de ellos con 5 o 6 miembros, condensados, siendo el anillo unido al grupo -CH₂-NHR² un anillo aromático de 5 o 6 miembros;

10 en el que, opcionalmente, el grupo R² es un grupo alquilo de 1 o 2 carbonos que forma un anillo B de 5 o 6 miembros condensado al anillo aromático de A por dos átomos contiguos de A, siendo uno de dichos átomos, el átomo contiguo al carbono α de la amina.

19. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que A es:

15 - un grupo fenilo sustituido con al menos una o más sustituciones R³ y la amina tiene fórmula (IId):



o

20 - un anillo aromático de 5 o 6 átomos de carbono condensado a otro anillo de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y azufre; o

- un grupo de anillos aromáticos condensados seleccionado entre el grupo que consiste en: naftilo, antraceno, quinolino, isoquinolino, indol, isoindol, benzofuranil e isobenzofuranil; o
- un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que comprende al menos 1 heteroátomo seleccionado de entre el grupo que consiste en: furanil, tiofenil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, piridil, pirazil y pirimidil;

en donde dicho fenilo, dicho anillo aromático, dicho grupo de anillos aromáticos, o dicho heterociclo aromático comprende una o más sustituciones R^3 seleccionadas de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

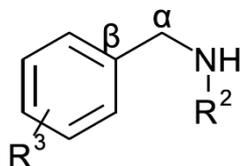
20. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 o 19, en el que A es:

- un grupo fenilo sustituido con un grupo R^3 seleccionado de entre el grupo que consiste en: H, metilo, flúor y metóxido; o
- un anillo aromático de 6 carbonos condensado, en posiciones *meta*- y *para*- al grupo $-CH_2-NHR^2$, a un heterociclo de 5 miembros con 2 oxígenos; o
- un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros seleccionado entre un piridilo o un tiofeno;

y

- R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en: H y bencilo.

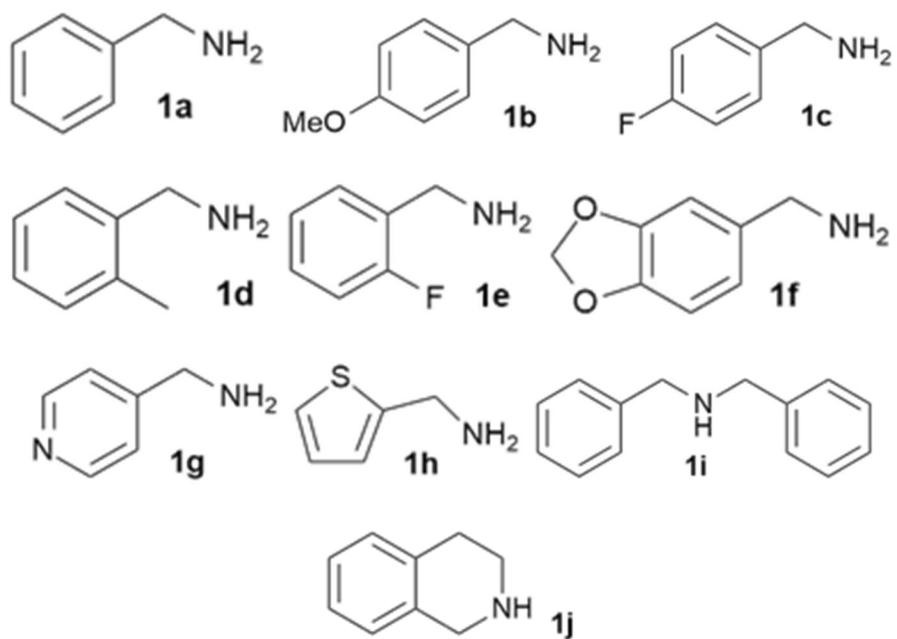
21. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la amina de fórmula (Id) es una bencilamina de fórmula (IIIId):



(IIIId)

en donde R^2 es un grupo $-CH_2-$, o un grupo $-CH_2-CH_2-$, estando unido al carbono contiguo al carbono β ; y R^3 se selecciona de entre el grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno y alcóxido.

22. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la amina se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 1i y 1j:



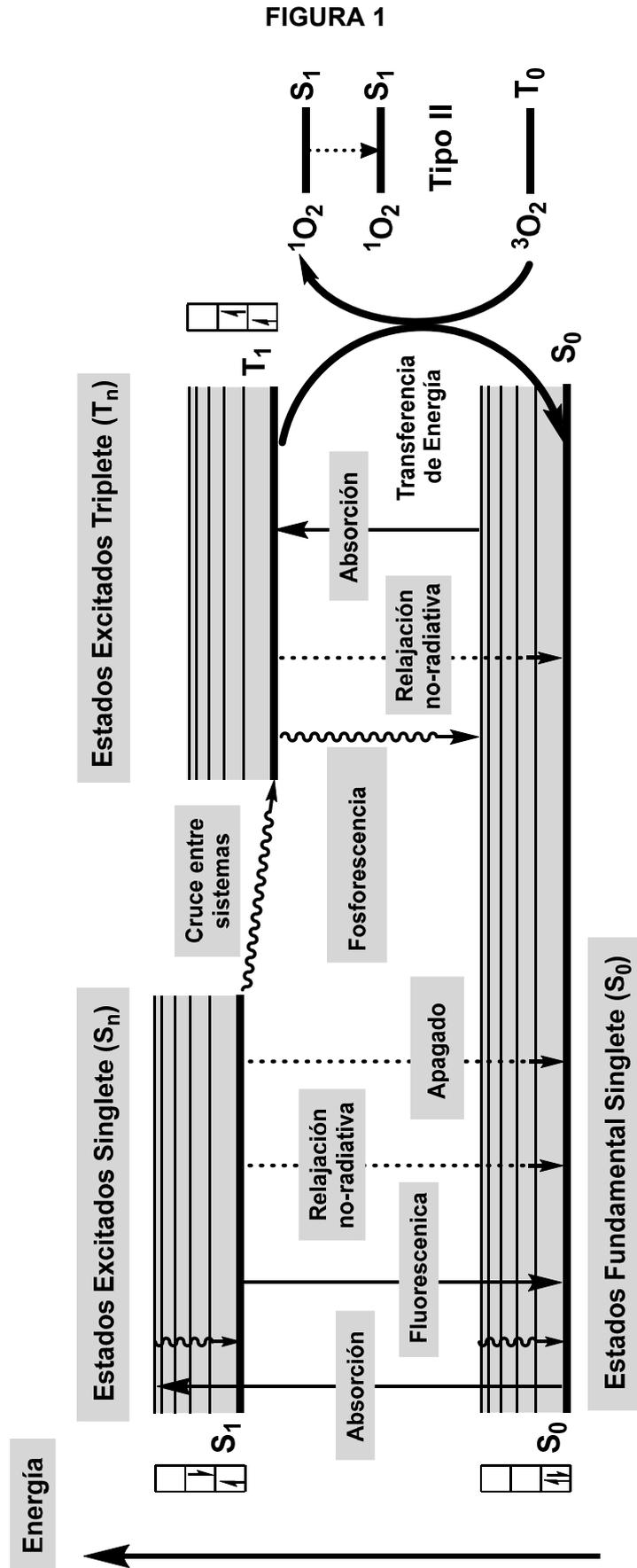


FIGURA 2

A

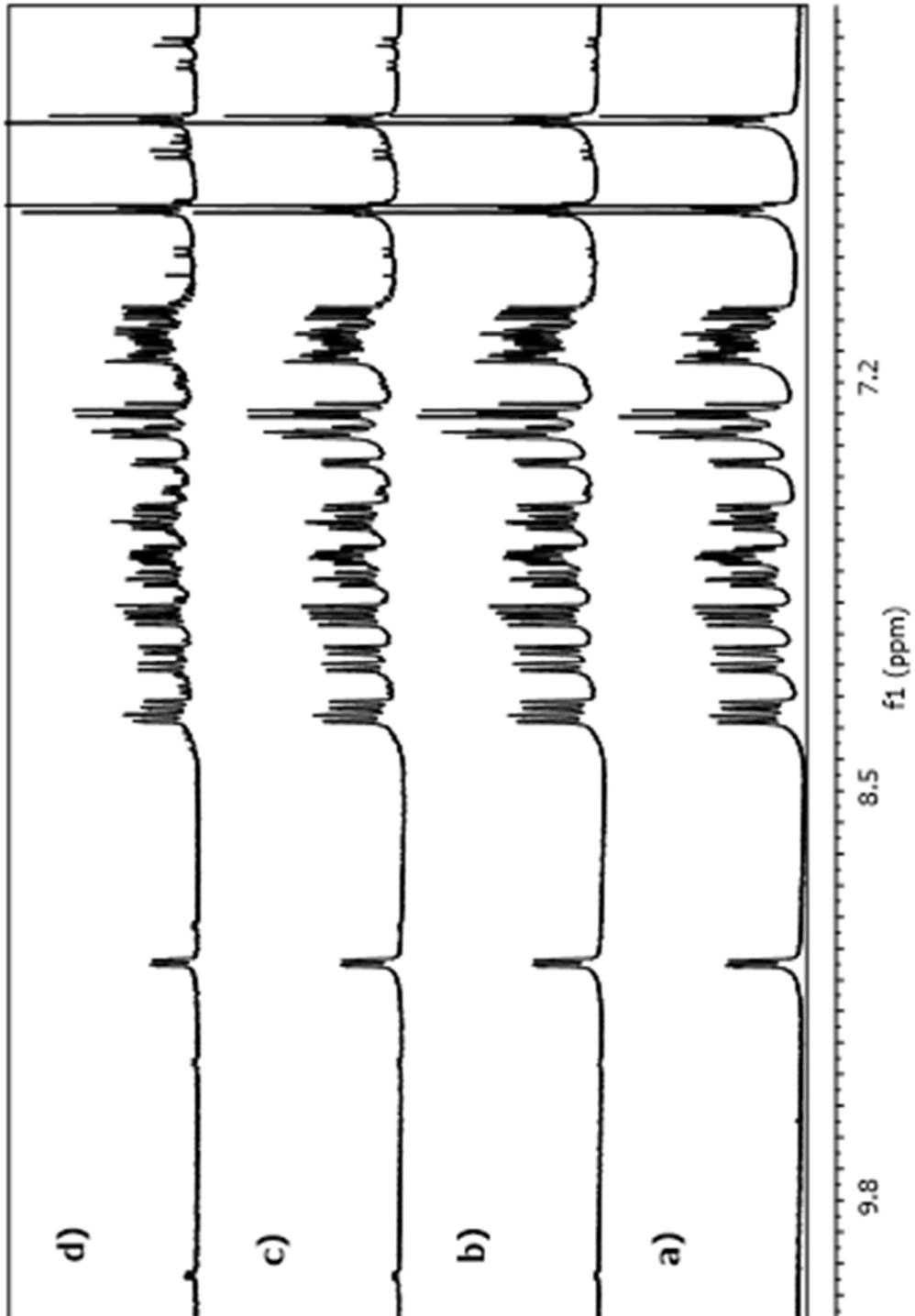


FIGURA 2 (CONT.)

B

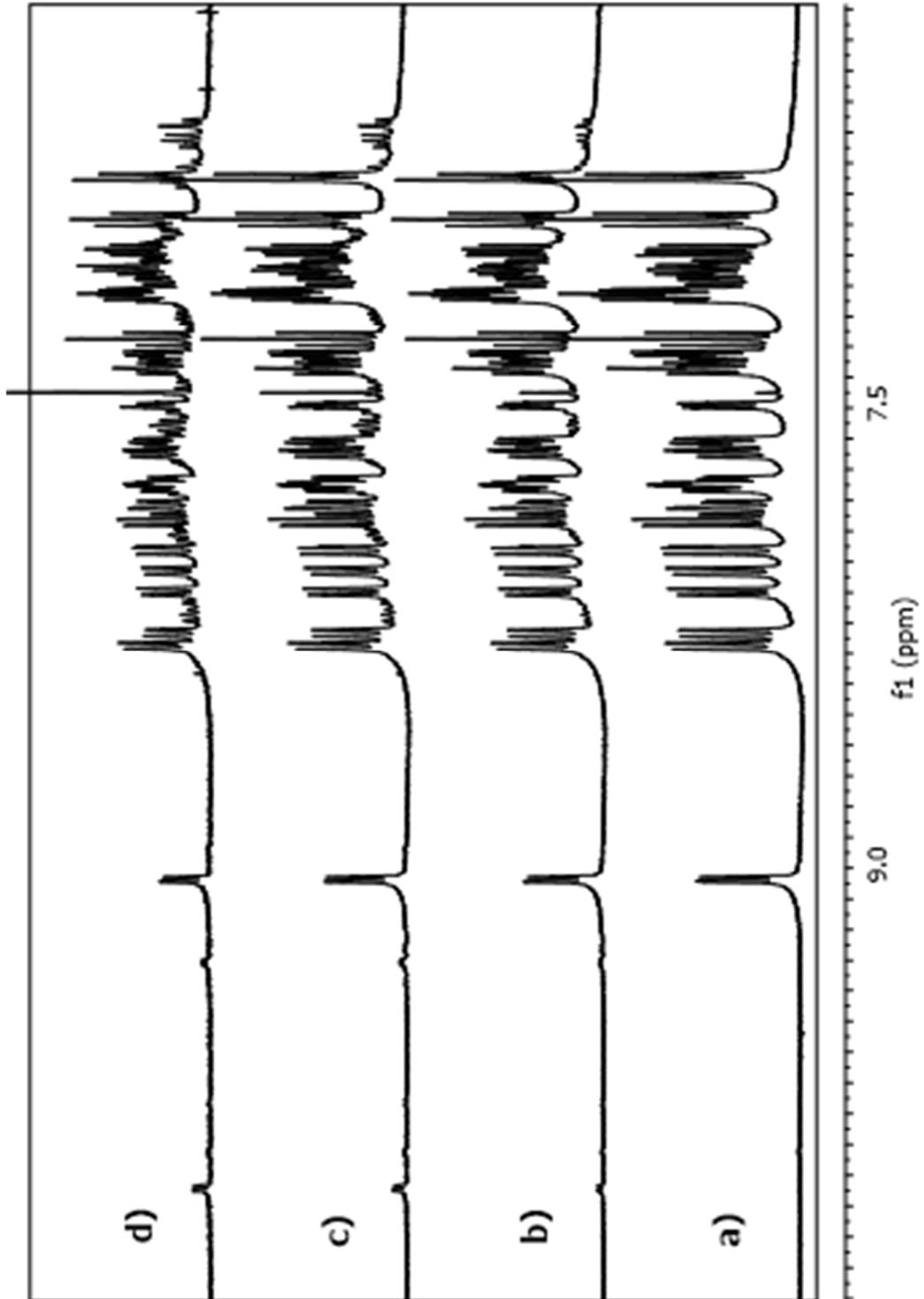


FIGURA 2 (CONT.)

C

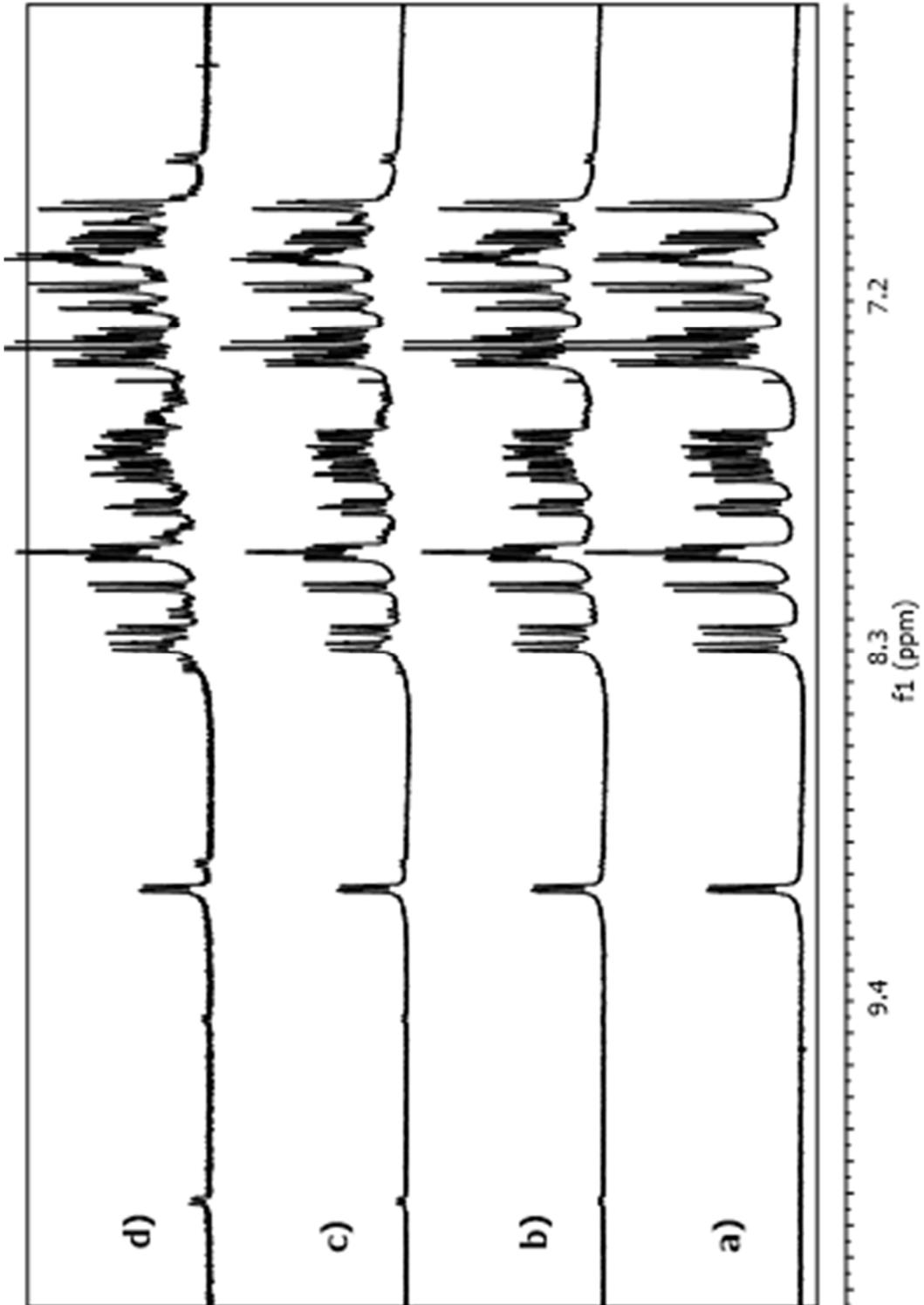


FIGURA 2 (CONT.)

D

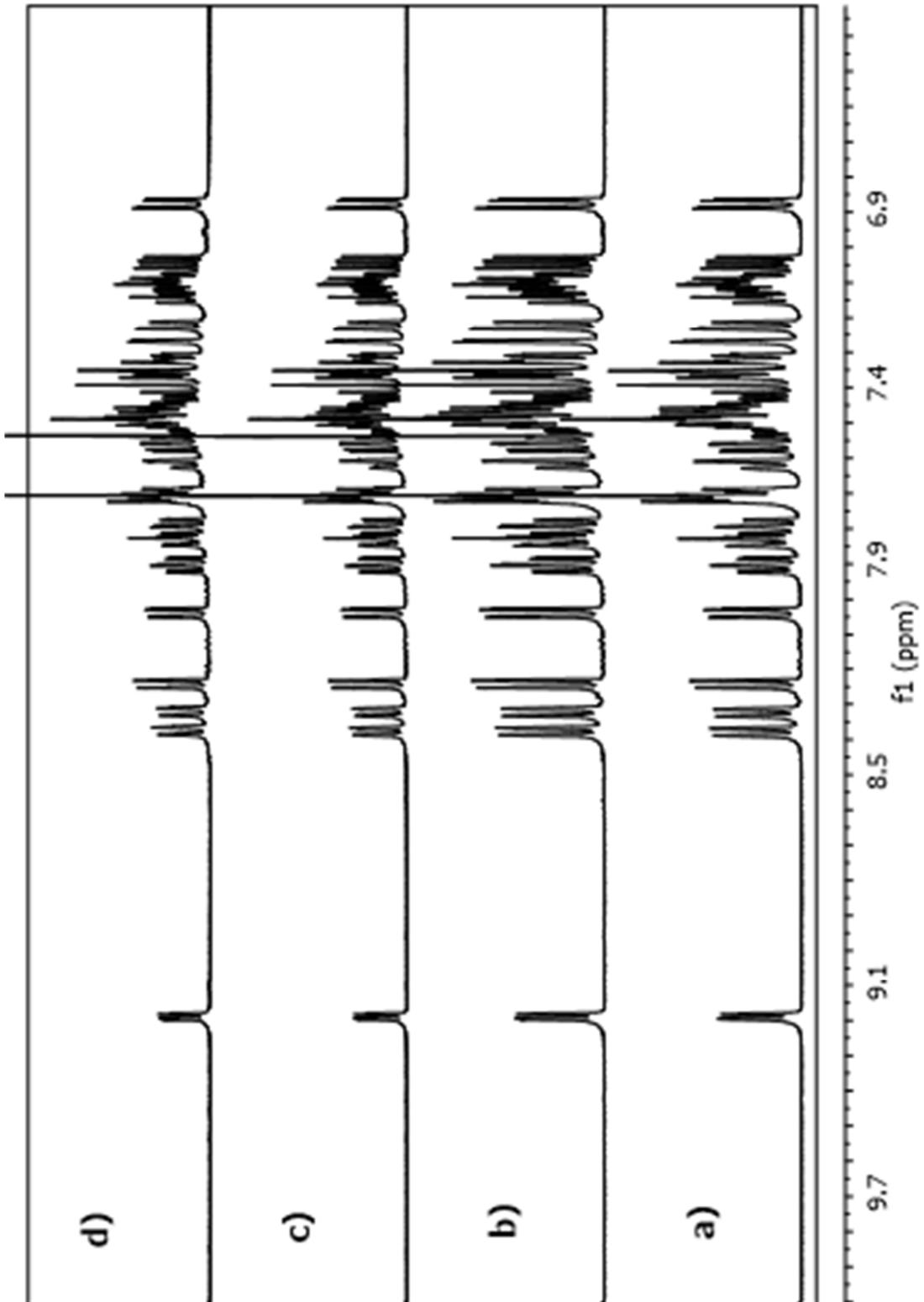


FIGURA 2 (CONT.)

E

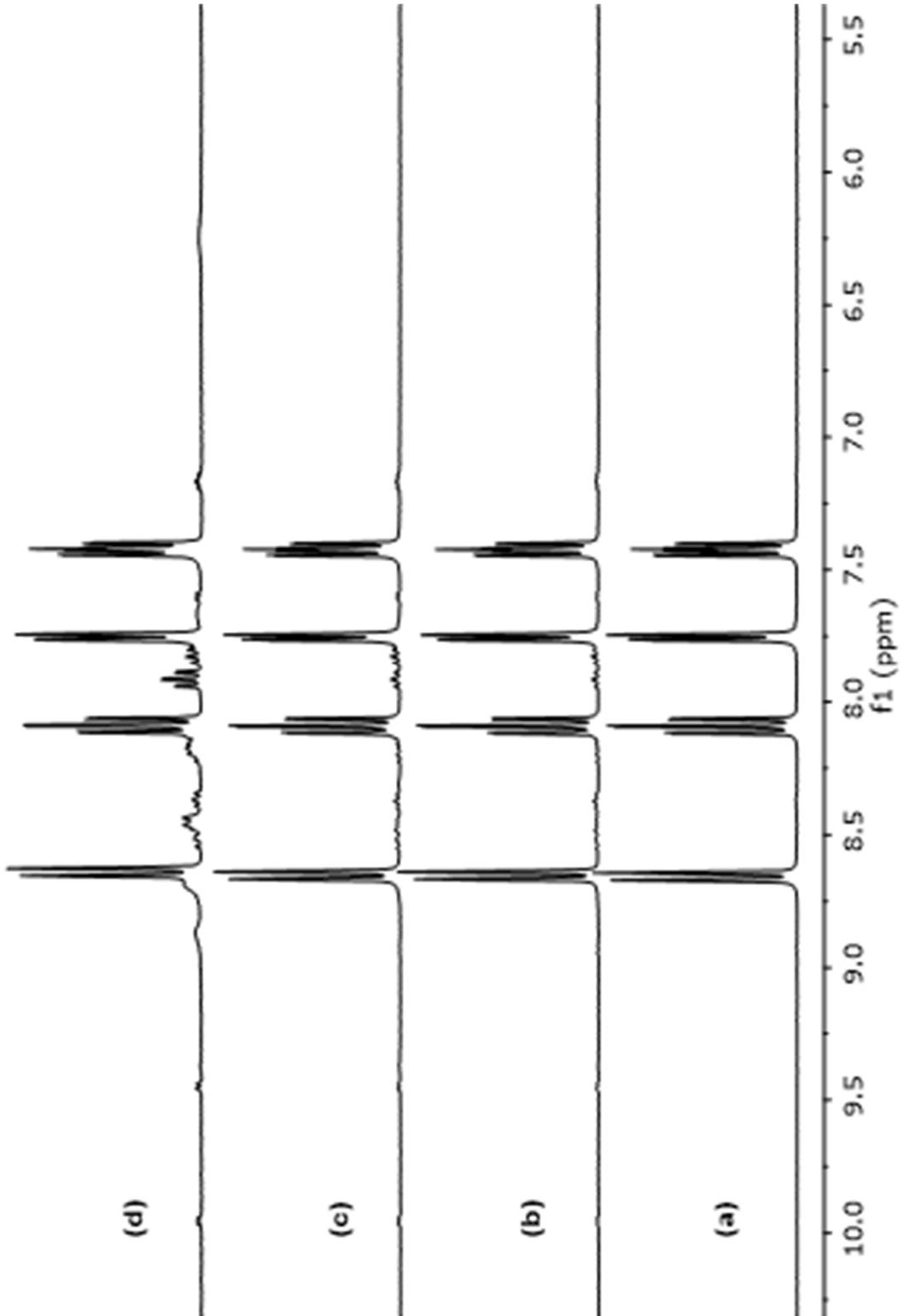
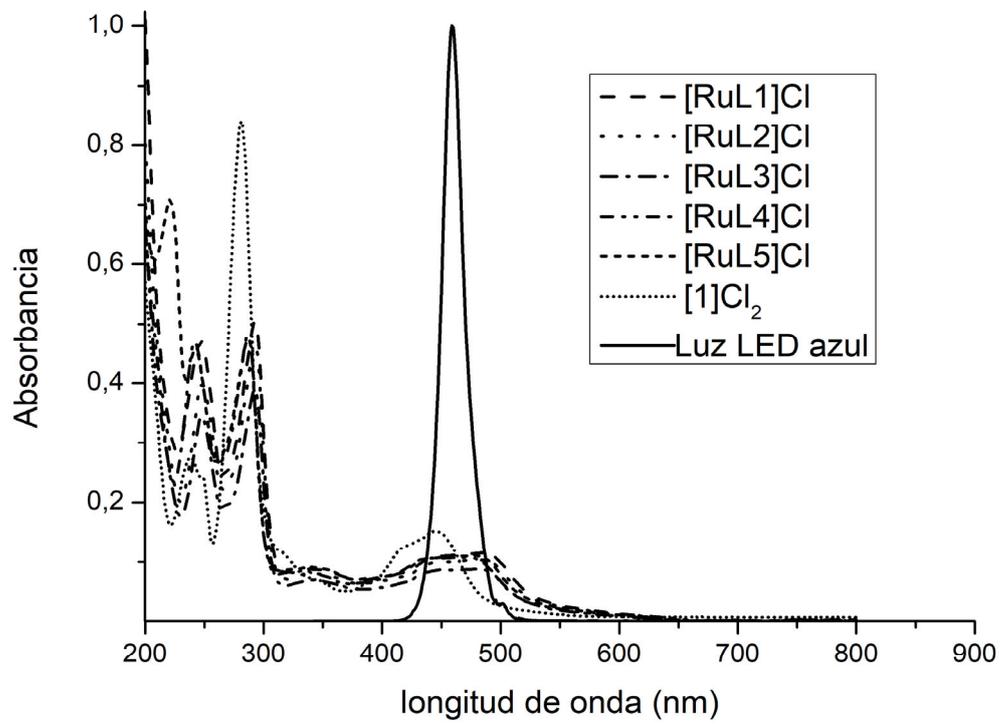


FIGURA 3





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202030245

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2020

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	COUCHMAN, S.M. et al. "Structures, electrochemical and spectroscopic properties of ternary ruthenium(II)-polypyridyl complexes with additional carboxylate, biguanide or sulfonamide donors". Polyhedron 1998, Volumen 17, Número 20, páginas 3541-3550. ISSN: 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00145-4. [Recuperado el 14.07.2020]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538798001454 >. Ver página 3541, resumen; página 3542, figura y experimental; página 3546, figura 3.	1-22
A	HUANG, L. et al. "Bodipy Derivatives as Organic Triplet Photosensitizers for Aerobic Photoorganocatalytic Oxidative Coupling of Amines and Photooxidation of Dihydroxynaphthalenes". Journal of Organic Chemistry 2013, Volumen 78, Número 11, páginas 5627-5637. ISSN: 0022-3263; 1520-6904 (en línea). DOI: 10.1021/jo400769u. [Disponible en línea el 13.05.2013]. Ver página 5627, resumen; página 5628, esquema 1; página 5629, apartado 2.3 y tabla 2; página 5630, tabla 3.	1-22
A	QIU, X. et al. "Solventless Oxidative Coupling of Amines to Imines by Using Transition-Metal-Free Metal-Organic Frameworks". ChemSusChem 2014, Volumen 7, Número 6, páginas 1684-1688. ISSN: 1864-5631; 1864-564X (en línea). DOI: 10.1002/cssc.201301340. [Disponible en línea el 06.05.2014]. Ver página 1684, resumen e introducción; página 1685, tablas 1 y 2; página 1687, conclusiones.	1-22
A	OBALI, A.Y. & UCAN, H.I. "Ruthenium (II) Complexes of Mono-, Di- and Tripodal Polypyridine Ligands: Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies". Journal of Fluorescence 2015, Volumen 25, páginas 647-655. DOI: 10.1007/s10895-015-1550-0. ISSN: 1053-0509; 1573-4994 (en línea). [Disponible en línea el 17.03.2015]. Ver página 647, resumen; página 650, figura 2, compuesto C1; página 650, columna 2, párrafo 2.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.07.2020

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 202030245

②² Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2020

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ZHAO, S. et al. "Oxidative Coupling of Benzylamines to Imines by Molecular Oxygen Catalyzed by Cobalt(II) β -Tetrakis(trifluoromethyl)-mesotetraphenylporphyrin". Journal of Organic Chemistry 2014, Volumen 79, Número 18, páginas 8926-8931. DOI: 10.1021/jo5017212. ISSN: 0022-3263; 1520-6904 (en línea). [Disponible en línea el 27.08.2014]. Ver página 8926, resumen; página 8927, tabla 1.	1-22
A	LI, Y.-H. et al. "Osmium(II) complexes for light-driven aerobic oxidation of amines to imines". Dalton Transactions 2016, Volumen 45, Número 31, páginas 12400-12408. DOI: 10.1039/c6dt02331b. ISSN: 1477-9226; 1477-9234 (en línea). [Disponible en línea el 05.07.2016]. Ver página 12400, resumen; página 12401, esquema 1; página 12405, tabla 4; página 12406, tabla 5.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
22.07.2020

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D215/40 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C07C251/04 (2006.01)

C07C251/16 (2006.01)

B01J23/70 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C07F, C07C, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, PATENW, TXTE, REGISTRY, CAPLUS, XPESP, BIOSIS, MEDLINE, NPL, EMBASE, GOOGLE PATENTS, GOOGLE SCHOLAR