



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 540 781

51 Int. Cl.:

C07D 401/14 (2006.01) C07D 249/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.12.2010 E 10787766 (4)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.03.2015 EP 2509976
- (54) Título: Compuestos a base de un grupo triazol adecuados para complejar al menos un elemento metálico y complejo de coordinación a base de estos compuestos
- (30) Prioridad:

08.12.2009 FR 0958753

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.07.2015

73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%) 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D" 75015 Paris, FR; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (33.3%) y UNIVERSITE PARIS-SUD (PARIS XI) (33.3%)

(72) Inventor/es:

LEIBL, WINFRIED; VAUZEILLES, BORIS; BARON, AURÉLIE; AUKAULOO, ALLY; HERRERO, CHRISTIAN y CHARLOT, MARIE-FRANCE

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

DESCRIPCIÓN

Compuestos a base de un grupo triazol adecuados para complejar al menos un elemento metálico y complejo de coordinación a base de estos compuestos

Campo técnico

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

65

La presente invención se refiere a nuevos compuestos químicos adecuados para complejar al menos un elemento metálico así como a complejos de coordinación de estos compuestos con uno o varios elementos metálicos tales como el rutenio.

Estos compuestos y los complejos de coordinación a base de los mismos presentan posiblemente propiedades fotoquímicas, es decir que pueden inducir una conversión de una energía luminosa en energía química mediante la producción, concretamente, de electrones y/o de protones que pueden participar a continuación en reacciones químicas, tales como reacciones químicas de oxidorreducción.

Debido a ello, estos compuestos pueden encontrar aplicación en numerosos campos que implican a la luz como fuente de energía, tales como el campo de la producción de carburantes, el campo de la producción de productos sintéticos que implica reacciones de oxidorreducción, el campo terapéutico o del diagnóstico que también implica reacciones de oxidorreducción, el campo de la producción de electricidad.

Estado de la técnica anterior

Debido a sus campos de aplicación muy diversos, numerosos equipos de investigación se han fijado por tanto como objetivo poner a punto compuestos adecuados, tras la fijación de un elemento metálico mediante complejación, para que presenten propiedades fotoquímicas.

Es el caso concretamente de Graetzel *et al.* (en Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 1447-1453), que han desarrollado un complejo a base de rutenio de fórmula [Ru(Bipy(COO)₂)₂(NCS)₂], estando el rutenio por tanto quelado mediante dos grupos bipiridina que portan dos grupos carboxilo (simbolizado en la fórmula mediante (Bipy(COO)₂)₂) y dos grupos isotiocianato (simbolizado en la fórmula mediante (NSC)₂). Este complejo se usa en dispositivos fotovoltaicos, en los que se adsorbe en la superficie de un electrodo que comprende granos de dióxido de titanio, desempeñando este electrodo el papel de ánodo. Al contacto con una luz visible, este complejo absorbe fotones y expulsa, a cambio, electrones, que se captan por la banda de conducción del dióxido de titanio constitutivo de los granos del electrodo, electrones que a continuación se transportan hacia un cátodo conectado al ánodo, en el que inducen la reducción de un par redox que desempeña el papel de un relé electrónico (l₃-/l⁻).

Para ampliar el panel de aplicaciones de los compuestos adecuados para complejar elementos metálicos y que pueden presentar así propiedades fotoquímicas, algunos autores han trabajado sobre el diseño de compuestos orgánicos que comprenden, además de los grupos complejantes, otros grupos unidos a dichos grupos complejantes, concretamente por medio de grupos espaciadores, pudiendo presentar estos otros grupos diferentes funcionalidades, tales como el anclaje mediante enlace covalente sobre diversos soportes, propiedades catalíticas y/o propiedades de direccionamiento (es decir, una capacidad para presentar una afinidad por una diana, tal como una célula dada, un compartimento celular). Estos compuestos pueden calificarse de compuestos modulares.

Por tanto, determinados autores han desarrollado tales compuestos modulares mediante asociación de los grupos anteriormente mencionados por medio de grupos espaciadores, tales como grupos espaciadores amídicos (tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 3932-3936) o grupos espaciadores de imidazol (tal como se describen en Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 1536-1540). No obstante, la realización de tales compuestos usando este tipo de grupos espaciadores se realiza en condiciones difíciles de poner en práctica, concretamente, a gran escala.

Para reducir estos inconvenientes de síntesis, algunos autores han desarrollado compuestos modulares acoplando un grupo complejante con otro grupo basándose en una reacción de acoplamiento entre dichos grupos de puesta en práctica sencilla y eficaz: la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de tipo Huisgen de un grupo que porta una función azida y de un grupo que porta una función alquino, por medio de lo cual se obtiene un compuesto que comprende un grupo complejante unido a otro grupo por medio de un grupo espaciador de triazol. Es el caso concretamente de Winter *et al.* en Synthesis, 2009, n.º 9, págs. 1506-1512, que describen compuestos que comprenden un grupo terpiridina unido a otros grupos (concretamente grupos arilo) por medio de un grupo espaciador de triazol, complejando el grupo terpiridina al rutenio. Los autores de esta publicación han constatado que había una mala comunicación electrónica entre el grupo arilo y el grupo terpiridina separados uno de otro por un grupo triazol y han atribuido esta mala conducción electrónica a las malas propiedades conductoras de este grupo triazol.

Por tanto, a la vista de la técnica anterior, existe un auténtico prejuicio técnico de usar un grupo triazol que forma un puente entre dos grupos, de los cuales al menos uno de los grupos es un grupo complejante de al menos un elemento metálico, para obtener compuestos:

ES 2 540 781 T3

- que presenten propiedades fotoquímicas; y
- que presenten una buena conducción electrónica entre el grupo complejante y el otro grupo mediante un grupo espaciador de triazol.

Los autores de la presente invención se han fijado el objetivo de proponer nuevos compuestos de los que al menos uno de los grupos constitutivos de dicho compuesto sea un grupo complejante de al menos un elemento metálico, que presenten tras la complejación con un elemento metálico, propiedades fotoquímicas en presencia de un estímulo luminoso, estando el grupo complejante unido a otro grupo que puede presentar diversas funcionalidades (por ejemplo, una funcionalidad de anclaje sobre un soporte, una funcionalidad catalítica, etc.) mediante un grupo espaciador, debiendo ser eficaz la conducción electrónica entre el grupo complejante y dicho otro grupo.

Exposición de la invención

Los presentes autores han descubierto, de manera sorprendente y a pesar del prejuicio técnico existente, que eligiendo un grupo complejante de manera juiciosa es posible obtener compuestos que comprenden dicho grupo complejante unido a un otro grupo mediante un grupo espaciador de triazol, sin que la conducción electrónica entre el grupo complejante y el otro grupo se interrumpa ni disminuya por el grupo espaciador de triazol, tal como es el caso con los compuestos de la técnica anterior.

Por tanto, la invención se refiere a un compuesto que responde a la siguiente fórmula (I):

en la que:

5

10

20

25

40

45

*A es un grupo adecuado para complejar al menos un elemento metálico, que es un grupo bipiridina;

*T es un grupo triazol directamente unido al grupo A;

*Z es un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo de fórmula -NR¹R², un grupo de fórmula -SR¹, un grupo de fórmula -S(=O)₂(OR¹), un grupo de fórmula -O-S(=O)₂(OR¹), un grupo de fórmula -S(=O)(R¹), un grupo de fórmula -S(=O)(R¹), un grupo de fórmula -S(=O)(R¹), un grupo de fórmula -PR¹R², un grupo de fórmula -P(=O)(OR¹)(OR²), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR¹)(OR²), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR²)(OR²), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR²)(O

Eligiendo de manera apropiada el grupo A, los autores han descubierto, de manera sorprendente, que este grupo permite mejorar la conductividad electrónica del grupo triazol al que está unido, mientras que este grupo triazol se conoce por ser un mal conductor de electrones, concretamente cuando está unido a grupos, tales como un grupo terpiridina. Los compuestos pueden usarse por tanto como compuestos adecuados para conducir cargas electrónicas y para transportarlas, por ejemplo, hacia un dispositivo en el que pueden injertarse (eligiendo de manera apropiada un grupo Z que presenta funciones adecuadas para injertarse en la superficie de un dispositivo de este tipo).

Además, el grupo triazol es muy estable térmica y químicamente y resiste concretamente condiciones de oxidación y de reducción muy duras.

El grupo A tal como se mencionó anteriormente también presenta una capacidad para complejar elementos metálicos, tales como el rutenio.

Los compuestos de la invención también son de diseño sencillo, debido a la posibilidad de unir el grupo A al grupo Z mediante una simple reacción de acoplamiento denominada "reacción de química *click*" entre una función azida y una función alquino para dar el grupo T triazol.

Según la invención, el grupo A de los compuestos de la invención es un grupo bipiridina, pudiendo estar dicho grupo eventualmente sustituido.

Por grupo bipiridina se entiende un grupo de la siguiente fórmula:

60

indicando el enlace situado en el centro del enlace carbono-carbono que la unión al grupo triazol puede realizarse por uno cualquiera de los átomos de carbono constitutivos del ciclo bipiridina. El grupo bipiridina anteriormente mencionado puede estar sustituido con uno o varios sustituyentes situados a nivel de los átomos de carbono constitutivos del ciclo salvo por el que está unido al grupo T.

Cuando el grupo A está sustituido, puede estar sustituido con al menos un átomo de halógeno y/o al menos un grupo elegido de los grupos alquilo, arilo, amino, alcoxilo o hidroxilo.

Ventajosamente, el grupo A es un grupo bipiridina que responde a la siguiente fórmula:

5

10

20

30

35

40

indicando el enlace que interseca uno de los ciclos que el grupo bipiridina puede unirse por uno cualquiera de los átomos de carbono constitutivos de los ciclos de la bipiridina al grupo T triazol.

Tal como se mencionó anteriormente, el grupo T es un grupo triazol unido directamente al grupo A anteriormente mencionado (es decir, que está unido directamente a uno de los átomos de carbono constitutivos del o de los ciclos aromáticos del grupo A), respondiendo el grupo triazol a la siguiente fórmula:

indicando el enlace que corta el doble enlace carbono-carbono que el grupo triazol está unido al grupo A o al grupo Z mediante uno de los átomos de carbono constitutivos de este doble enlace mientras que el enlace unido al átomo de nitrógeno indica que el triazol está unido al otro grupo (A o Z) por medio de este átomo de nitrógeno.

Tal como se mencionó anteriormente, Z puede ser un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo de fórmula -NR^1R^2, un grupo de fórmula -SR^1, un grupo de fórmula -S(=O)_2(OR^1), un grupo de fórmula -O-S(=O)_2(OR^1), un grupo de fórmula -O-S(=O)_2(R^1), un grupo de fórmula -S(=O)_2(R^1), un grupo de fórmula -PR^1R^2, un grupo de fórmula -P(=O)(OR^1)(OR^2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR^1)(OR^2), un grupo de fórm

Por átomo de halógeno se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un átomo que puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de flúor, un átomo de vodo.

Por grupo nitro se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo de fórmula -NO₂.

Por grupo ciano se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo de fórmula -CN.

Por grupo alquilo eventualmente sustituido se precisa que puede tratarse de un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pudiendo estar al menos uno de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo sustituido, por ejemplo, por un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo de fórmula -NR¹R², un grupo de fórmula -S(=O)₂(OR¹), un grupo de fórmula -OS(=O)₂(OR¹), un grupo de fórmula -S(=O)(OR¹), un grupo de fórmula

 $-S(=O)(R^1), \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -P(=O)(OR^1)(OR^2), \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -P(=O)(OR^1)(OR^2), \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -O-P(=O)(OR^1)(R^2), \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -OR^1 \ o \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -CO-R^1, \ un \ grupo \ de \ fórmula \ -CO_2R^1, \ representando \ R^1 \ y \ R^2 \ independientemente \ un \ átomo \ de \ hidrógeno, \ un \ grupo \ alquilo \ o \ un \ grupo \ arilo, \ estando \ dichos \ grupos \ alquilo \ o \ arilo \ eventualmente \ sustituidos.$

Por grupo arilo eventualmente sustituido se precisa que puede tratarse de un grupo arilo que comprende de 6 a 18 átomos de carbono, tal como un grupo fenilo, un grupo naftilo, estando al menos uno de los átomos de hidrógeno portados por al menos uno de los ciclos aromáticos del grupo eventualmente sustituido, por ejemplo, por un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo de fórmula -NR 1 R 2 , un grupo de fórmula -SR 1 , un grupo de fórmula -S(=O) $_2$ (OR 1), un grupo de fórmula -O-S(=O) $_2$ (OR 1), un grupo de fórmula -S(=O)(R 1), un grupo de fórmula -S(=O)(R 1), un grupo de fórmula -P(=O)(OR 1), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1) o un grupo alquilo o un grupo arilo, estando dichos grupos alquilo o arilo eventualmente sustituidos.

Ventajosamente, Z puede ser un grupo arilo, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno y/o al menos un grupo $-NR^1R^2$ o $-CO_2R^1$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente.

- 20 Debido a su naturaleza química, el grupo Z puede desempeñar diferentes funciones:
 - Z puede estar destinado a permitir el injerto de los compuestos de la invención sobre un soporte, interviniendo este injerto mediante reacción química entre una función portada por el grupo Z y una función del soporte, pudiendo ser el soporte, por ejemplo, un soporte de sílice, un soporte de óxido de titanio, un soporte de silicio, un soporte metálico (tal como un soporte de oro), un soporte de carbono, un soporte de óxido de estaño y de indio (también denominado soporte ITO por "Indium Tin Oxide"), soporte que puede ser un electrodo de un dispositivo fotovoltaico;
 - Z puede estar destinado a desempeñar una función catalítica, a saber que el grupo Z puede llevar electrones procedentes del grupo A, tras la complejación de este último con un elemento metálico seguido por una excitación luminosa, hacia otros compuestos para garantizar una reacción de oxidorreducción de estos compuestos;
 - Z puede estar destinado a desempeñar una función de control de las propiedades o de la actividad de otro grupo al que está unido, por ejemplo del grupo A;
- Z puede estar destinado a desempeñar una función de direccionamiento, a saber que puede presentar una afinidad química por una diana dada, tal como una célula dada, un compartimento celular dado, una molécula dada (tal como una molécula de ácido nucleico).

Compuestos según la invención y particularmente ventajosos son compuestos para los que A es un grupo bipiridina y Z es un grupo arilo eventualmente sustituido.

Compuestos que responden a esta definición son compuestos que responden a la siguiente fórmula (II):

(II)

45

5

10

15

25

30

representando X un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo - NR^1R^2 o un grupo - CO_2R^1 , respondiendo R^1 y R^2 a la misma definición que la facilitada anteriormente.

Muy particularmente, X puede ser un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo -N(CH₃)₂ o un grupo -CO₂-

CH₃.

10

15

Tal como se mencionó anteriormente, los compuestos de la invención son de diseño facilitado, en la medida en que pueden sintetizarse mediante una simple reacción de acoplamiento entre una función azida (o alquino) portada por un grupo A o precursor del mismo y una función alquino (o azida) portada por un grupo Z o precursor del mismo según el principio de la cicloadición 1,3-dipolar de tipo Huisgen, por medio de lo cual se obtiene el grupo triazol T que forma un puente entre el grupo A y el grupo Z. Esta reacción de acoplamiento puede estar catalizada por cobre en forma de sal (tal como sulfato de cobre en presencia de un reductor tal como el ascorbato de sodio, o incluso tal como el yoduro de cobre CuI o el bromuro de cobre CuBr). Esta reacción puede ponerse en práctica en un disolvente que comprende aqua.

Tal como se mencionó anteriormente, los compuestos de la invención comprenden un grupo A específico adecuado para complejar al menos un elemento metálico, es decir para unirse a al menos un elemento metálico mediante al menos un enlace de coordinación.

Por tanto, la invención se refiere, según un segundo objeto, a complejos de coordinación de al menos un elemento metálico con al menos un compuesto de la invención tal como se definió anteriormente.

Se precisa que por complejo de coordinación se entiende, de manera clásica, una construcción poliatómica que comprende el elemento metálico alrededor del cual están unidos grupos pertenecientes a los compuestos de la invención (en este caso, el grupo A) mediante enlaces de coordinación, creándose el enlace de coordinación mediante el aporte de un par de electrones pertenecientes a dichos grupos a un orbital vacío del elemento metálico.

El elemento metálico puede ser un metal de transición, tal como Ti, Zr, Hf, V, Nb, Re, Ru, Ta, un elemento lantánido, un elemento actínido, así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

En particular, el elemento metálico es ventajosamente un metal de transición, tal como el rutenio Ru.

Además de los compuestos según la invención, los complejos definidos anteriormente pueden comprender otros compuestos distintos de los de la invención adecuados para complejar dicho elemento metálico, tales como compuestos ligandos tales como la piridina y la bipiridina.

Compuestos de la invención particularmente ventajosos adecuados para participar en la constitución de complejos de la invención son compuestos de la siguiente fórmula (II):

40

(II)

representando X un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo -NR¹R² o un grupo -CO₂R¹, respondiendo R¹ y R² a la misma definición que la facilitada anteriormente, pudiendo usarse estos compuestos en asociación en el mismo complejo con otros compuestos tales como la bipiridina.

Por tanto, complejos ventajosos según la presente invención pueden responder a la siguiente fórmula (III):

siendo X tal como se definió anteriormente y siendo M un elemento metálico tal como el rutenio, representando los enlaces en líneas discontinuas enlaces de coordinación.

En particular, X puede ser un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo dietilamino -N(CH₃)₂ o un grupo -CO₂CH₃.

5

30

35

Con tales complejos, el elemento metálico, bajo la acción de fotones, puede encontrarse así en un estado excitado liberando así un electrón que puede circular mediante el grupo triazol, buen conductor de electrones gracias a la elección específica del grupo A, y mediante el grupo Z, realizándose la transferencia de manera rápida concretamente cuando el grupo Z comprende una función aceptora de electrones (tal como un átomo de halógeno como el flúor).

Cuando el grupo Z comprende una función donadora de electrones (concretamente cuando Z es un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo -NR¹R²), puede producirse, bajo la acción de fotones, una transferencia rápida de electrones del grupo Z hacia el grupo A complejado con un elemento metálico.

Puede deducirse por tanto que el grupo triazol que forma un puente entre el grupo A y el grupo Z permite en el interior del ligando una transferencia de electrones fotoinducida privilegiada del grupo más donador hacia el grupo más aceptor, propiedad muy buscada en los campos en los que se producen fenómenos de transferencia de electrones fotoinducidos.

También debe observarse que, aunque el grupo triazol permite una transferencia rápida de electrones entre el grupo 25 A y Z o viceversa, no altera por ello en absoluto los estados excitados del elemento metálico complejado por el grupo A.

Los compuestos de la invención y los complejos de coordinación que se desprenden de los mismos, debido a la capacidad de transferir rápidamente electrones del grupo A hacia el grupo Z y viceversa, pudiendo a su vez entrar en contacto con otra entidad que va a aceptar dicho electrón (por ejemplo, un electrodo, un compuesto químico, una célula biológica), encontrarán una aplicación en todos los campos en los que la transferencia de electrones es necesaria, lo cual es el caso en los siguientes campos:

- el campo de producción de carburantes que implica reacciones de oxidorreducción, tal como la producción de hidrógeno y de oxígeno mediante descomposición fotoinducida del agua o la reducción fotoinducida del dióxido de carbono, constituyendo estas reacciones medios ecocompatibles de producción de carburantes a partir de una fuente de energía renovable, la energía luminosa; en este caso, los complejos de la invención pueden incluirse en una célula de fotocatálisis, más particularmente en un fotoánodo, por ejemplo de dióxido de titanio, en el que se produce la oxidación del reactivo (por ejemplo, oxidándose el agua para dar oxígeno), conduciéndose a continuación los electrones producidos por esta reacción hacia un fotocátodo en el que se produce la reducción de otro reactivo (por ejemplo, la reducción de protones), pudiendo usarse los productos procedentes de las reacciones de oxidación y de reducción como carburante;

- el campo de producción de productos sintéticos, que se fabrican mediante oxidación o reducción de un precursor;

- el campo terapéutico o del diagnóstico, en el que puede ser necesario oxidar o reducir una molécula biológica;
- el campo de la producción de electricidad, pudiendo así participar los complejos de la invención en la constitución de dispositivos fotovoltaicos.

Se entiende que pueden considerarse otras aplicaciones distintas de las anteriormente mencionadas, siempre que impliquen una transferencia de electrones fotoinducida.

10 Ahora va a describirse la invención con referencia a los siguientes ejemplos facilitados a modo ilustrativo y no limitativo.

Exposición detallada de modos de realización particulares

15 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto precursor necesario para la preparación de los compuestos de la invención: el N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina, respondiendo este compuesto intermedio a la siguiente fórmula:

$$N_3$$

20

5

Se preparó este compuesto precursor mediante nitración del N'-óxido de 2,2'-bipiridina para dar N'-óxido de 4'-nitro-2,2'-bipiridina seguido por un desplazamiento del grupo nitro por un grupo azida, pudiendo resumirse estas reacciones mediante el siguiente esquema de reacción:

25

El protocolo operativo de preparación del N'-óxido de 4'-nitro-2,2'-bipiridina es el siguiente:

35

30

Se disuelve N'-óxido de 2,2'-bipiridina (2,00 g, 11,6 mmol) en ácido sulfúrico concentrado (12,0 ml, 22,1 g, 225 mmol, 19,4 eq.) con agitación. Se añade ácido nítrico fumante (19,0 ml, 28,9 g, 459 mmol, 39,5 eq.) en ácido sulfúrico concentrado (10,0 ml, 18,4 g, 188 mmol, 16,2 eq.) durante 10 minutos a la mezcla anterior y se lleva la mezcla de reacción así obtenida a reflujo (a saber, a 120°C) durante 4,5 horas. A continuación se vierte la mezcla de reacción en hielo (80 g) y se neutraliza, con enfriamiento con baño de hielo, mediante adición de una disolución acuosa de sosa al 38% hasta la obtención de un pH de 8. Se filtra el precipitado formado de color ligeramente amarillo y se lava con agua. A continuación se disuelve el precipitado sólido en cloruro de metileno, se añade agua y se extrae la mezcla resultante con cloruro de metileno. A continuación se combinan las fases orgánicas, se secan con sulfato de sodio, se filtran y después se concentran para dar 834 mg (el 33% de rendimiento) de un sólido beis que consiste en N'-óxido de 4'-nitro-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

40

El protocolo operativo de preparación del N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina es el siguiente:

45 Se ponen en suspensión N'-óxido de 4'-nitro-2,2'-bipiridina (400 mg, 1,84 mmol, 1 eq.) y azida de sodio (426 mg,

6,55 mmol, 3,6 eq.) en dimetilformamida (DMF) anhidra (20,0 ml) y después se calientan a 100°C durante 20 horas bajo una atmósfera de argón. Tras evaporación, se añade agua (25 ml) y se extrae la mezcla con cloruro de metileno (3*20 ml). Se secan las fases orgánicas combinadas con sulfato de sodio, se filtran y se concentran para dar un aceite pardusco. Se purifica el material bruto obtenido mediante cromatografía en columna con gel de sílice (CH₂Cl₂/CH₃OH, 95/5) para dar 190 mg (es decir, el 49% de rendimiento) de N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

$$N_3$$

10 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto según la invención: la 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina que responde a la siguiente fórmula:

15

Este compuesto se prepara en dos etapas: una primera etapa de preparación del N'-óxido de 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina y una segunda etapa de preparación de la 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina, pudiendo resumirse estas etapas mediante el siguiente esquema de reacción:

20

a) Preparación del N'-óxido de 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

30

25

Se pone en suspensión N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina preparado según el ejemplo 1 (42,6 mg, 200 μ mol, 1 eq.) en cloruro de metileno (1,67 ml) bajo una atmósfera de argón. Se añade fenilacetileno (22,0 μ l, 20,4 mg, 200 μ mol, 1 eq.) a la mezcla anterior, después se añaden agua (1,51 ml), ascorbato de sodio (80 μ l, 49,5 mg por ml de agua, 20 μ mol, 0,1 eq.) y sulfato de cobre pentahidratado (80 μ l, 31,2 mg por ml de agua, 10 μ mol, 0,05 eq.) de manera secuencial. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 20 horas. Tras este periodo, una cromatografía en capa fina en CH₂Cl₂/metanol (9/1) muestra que la reacción de acoplamiento es cuantitativa. A continuación se diluye la mezcla de reacción con 6 ml de una mezcla de CH₂Cl₂/H₂O (1/1) y se extrae con cloruro de metileno (3*6 ml). Se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran para dar 61,5 mg (es decir, el 98% de rendimiento) de un sólido ligeramente amarillo que consiste en N'-óxido de 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

b) Preparación de la 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

A una disolución de N'-óxido de 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina preparado previamente (59,8 mg, 190 μmol, 1 eq.) en cloruro de metileno (3,8 ml) bajo una atmósfera de argón, se le añade tricloruro de fósforo (49,7 μl, 78,3 mg, 570 μmol, 3,0 eq.) a 0°C. Se lleva la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas, después se vierte en 4 ml de hielo y se neutraliza con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 38,5%. Se extrae la fase acuosa varias veces con cloruro de metileno (3*5 ml). A continuación se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, después se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran. Se purifica el residuo mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice (CH₂Cl₂/metanol, 95/5), para dar 49,2 mg (es decir, el 87% de rendimiento) de un sólido ligeramente amarillo correspondiente a la 4'-(4"-fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

Se preparó un complejo de coordinación de la siguiente fórmula:

a partir del compuesto sintetizado anteriormente y de compuestos de bipiridina.

Se procedió a las mediciones de los espectros de absorción y de emisión de este complejo, que presentan un pico de absorción máxima a 458 nm y un pico de emisión máxima a 632 nm (con respecto, respectivamente, a 451 nm y 608 nm para un complejo de rutenio que comprende tres grupos bipiridina no sustituidos). Por tanto, puede deducirse que la presencia de un grupo triazol no perturba las características de absorción y de emisión del

20

cromóforo a base de rutenio.

EJEMPLO 3

15

20

25

30

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto según la invención: la 4'-(4"-(4"-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina que responde a la siguiente fórmula:

10 Este compuesto se prepara en dos etapas: una primera etapa de preparación del N'-óxido de 4'-(4"-(4"-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina y una segunda etapa de preparación de la 4'-(4"-(4"-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina, pudiendo resumirse estas etapas mediante el siguiente esquema de reacción:

a) Preparación del N'-óxido de 4'-(4"-(4"-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

Se ponen en suspensión N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina preparado según el ejemplo 1 (32,0 mg, 150 μ mol, 1 eq.) y 4-etinil-N,N-dimetilanilina (22,5 mg, al 97%, 150 μ mol, 1 eq.) en cloruro de metileno (1,20 ml) bajo una atmósfera de argón. Se añade agua (1,08 ml) a la mezcla de reacción seguido por ascorbato de sodio (60 μ l, 49,5 mg por ml de agua, 15 μ mol, 0,1 eq.) y sulfato de cobre pentahidratado (60 μ l, 31,2 mg por ml de agua, 7,5 μ mol, 0,05 eq.) que se añaden de manera secuencial. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 20 horas. Tras este periodo, una cromatografía en capa fina en CH₂Cl₂/metanol (9/1) muestra que la reacción de acoplamiento es cuantitativa. A continuación se diluye la mezcla de reacción con 5 ml de una mezcla de CH₂Cl₂/H₂O (1/1) y se extrae con cloruro de metileno (3*5 ml). Se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran para dar 51,4 mg (es decir, el 96% de rendimiento) de un sólido naranja correspondiente al N'-óxido de 4'-(4"-(4"'-(dimetilamino)-fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

b) Preparación de la 4'-(4"-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

A una disolución de N'-óxido de 4'-(4"-(4"'-(dimetilamino)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina preparado anteriormente (53,4 mg, 149 μ mol, 1 eq.) en cloruro de metileno (3,0 ml) bajo una atmósfera de argón, se le añade tricloruro de fósforo (39,0 μ l, 61,4 mg, 447 μ mol, 3,0 eq.) a 0°C. Se lleva la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas, después se vierte en 3 ml de hielo y se neutraliza con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 38,5%. Se extrae la fase acuosa varias veces con cloruro de metileno (3*5 ml). A continuación se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, después se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran. Se purifica el residuo mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice (CH₂Cl₂/metanol, 95/5), para dar 40,1 mg (es decir, el 79% de rendimiento) de un polvo amarillo correspondiente a la 4'-(4"-(4"'-(dimetilamino)fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

Se preparó un complejo de coordinación de la siguiente fórmula:

10

15

25

20 a partir del compuesto sintetizado anteriormente y de compuestos de bipiridina.

Se procedió a las mediciones de los espectros de absorción y de emisión de este complejo, que presentan un pico de absorción máxima a 458 nm y un pico de emisión máxima a 627 nm (con respecto, respectivamente, a 451 nm y 608 nm para un complejo de rutenio que comprende tres grupos bipiridina no sustituidos). Por tanto, puede deducirse que la presencia de un grupo triazol no perturba las características de absorción y de emisión del cromóforo a base de rutenio.

Ensayos realizados con este complejo en presencia de metilviológeno (aceptor de electrones externo) (10 mM de metilviológeno en acetonitrilo) bajo una luz de excitación (energía: 10 mJ; longitud de onda λ = 450 nm; absorbancia
A = 0,36) permitieron confirmar una transferencia intramolecular de electrones del grupo dimetilamino hacia el cromóforo que comprende rutenio (en forma de Ru³+). Esta transferencia es muy rápida (inferior a 50 ns) tal como se indica mediante la cinética de recuperación del estado Ru²+. Por tanto, el estado reducido del aceptor de electrones externo se forma muy rápidamente y resulta ser estable durante centenas de microsegundos.

Por tanto, puede deducirse que la transferencia de electrones del grupo dimetilamino hacia el cromóforo que comprende rutenio mediante el grupo triazol es muy eficaz.

A modo comparativo, se realizaron ensayos similares con un complejo de la siguiente fórmula:

Se constató que la transferencia intramolecular de electrones entre el grupo dimetilamino y el cromóforo que comprende rutenio a través del grupo triazol es mucho menos eficaz (tiempo de transferencia superior a 20 ms) que para el complejo de la invención (tiempo de transferencia inferior a 50 ns).

EJEMPLO 4

10

25

5

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto según la invención: la 4'-(4",(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol1"-il)-2,2'-bipiridina que responde a la siguiente fórmula:

Este compuesto se prepara en dos etapas: una primera etapa de preparación del N'-óxido de 4'-(4"-(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina y una segunda etapa de preparación de la 4'-(4"-(4"'-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina, pudiendo resumirse estas etapas mediante el siguiente esquema de reacción:

a) Preparación del N'-óxido de 4'-(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

Se pone en suspensión N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina preparado según el ejemplo 1 (32,0 mg, 150 μ mol, 1 eq.) en cloruro de metileno (1,20 ml) bajo una atmósfera de argón. Se añade 1-etinil-4-fluorobenceno (17,5 μ l, 18,4 mg, al 98%, 150 μ mol, 1 eq.) a la suspensión, seguido por agua (1,08 ml), ascorbato de sodio (60 μ l, 49,5 mg por ml de agua, 15 μ mol, 0,1 eq.) y sulfato de cobre pentahidratado (60 μ l, 31,2 mg por ml de agua, 7,5 μ mol, 0,05 eq.) que se añaden de manera secuencial. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 20 horas. Tras este periodo, una cromatografía en capa fina en CH₂Cl₂/metanol (9/1) muestra que la reacción de acoplamiento es cuantitativa. A continuación se diluye la mezcla de reacción con 5 ml de una mezcla de CH₂Cl₂/H₂O (1/1) y se extrae con cloruro de metileno (3*5 ml). Se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran para dar 49,2 mg (es decir, el 98% de rendimiento) de un sólido amarillo correspondiente al N'-óxido de 4'-(4"-(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

b) Preparación del 4'-(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

10

15

25

A una disolución de N'-óxido de 4'-(4"-(4"-(4"-fluorofenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina preparado anteriormente (47,5 mg, 143 μ mol, 1 eq.) en cloruro de metileno (2,9 ml) bajo una atmósfera de argón, se le añade tricloruro de fósforo (37,4 μ l, 58,9 mg, 429 μ mol, 3,0 eq.) a 0°C. Se lleva la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas, después se vierte en 3 ml de hielo y se neutraliza con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 38,5%. Se extrae la fase acuosa varias veces con cloruro de metileno (3*5 ml). A continuación se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, después se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran. Se purifica el residuo mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice (CH₂Cl₂/metanol, 95/5), para dar 37,2 mg (es decir, el 82% de rendimiento) de un polvo ligeramente amarillo correspondiente a la 4'-(4"-(4"'-fluorofenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

Se preparó un complejo de coordinación de la siguiente fórmula:

a partir del compuesto sintetizado anteriormente y de compuestos de bipiridina.

Se procedió a las mediciones de los espectros de absorción y de emisión de este complejo, que presentan un pico de absorción máxima a 458 nm y un pico de emisión máxima a 633 nm (con respecto, respectivamente, a 451 nm y 608 nm para un complejo de rutenio que comprende tres grupos bipiridina no sustituidos). Por tanto, puede deducirse que la presencia de un grupo triazol no perturba las características de absorción y de emisión del cromóforo a base de rutenio.

EJEMPLO 5

10

15

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto según la invención: la 4'-(4"-(4"-(4"-(4"-(metoxicarbonil)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina que responde a la siguiente fórmula:

a) Preparación del N'-óxido de 4'-(4"-(metoxicarbonil)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

Se pone en suspensión N'-óxido de 4'-azido-2,2'-bipiridina preparado según el ejemplo 1 (32,0 mg, 150 μmol, 1 eq.) en cloruro de metileno (2,50 ml) bajo una atmósfera de argón. Se añade 4-etinilbenzoato de metilo (24,0 mg, 150 μmol, 1 eq.) a la suspensión, seguido por agua (2,38 ml), ascorbato de sodio (60 μl, 49,5 mg por ml de agua,

15 μmol, 0,1 eq.) y sulfato de cobre pentahidratado (60 μl, 31,2 mg por ml de agua, 7,5 μmol, 0,05 eq.) que se añaden de manera secuencial. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 40 horas. Tras este periodo, una cromatografía en capa fina en $CH_2Cl_2/metanol$ (9/1) muestra que la reacción de acoplamiento es cuantitativa. A continuación se diluye la mezcla de reacción con 10 ml de una mezcla de CH_2Cl_2/H_2O (1/1) y se extrae con cloruro de metileno (3*10 ml). Se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran para dar 54,8 mg (es decir, el 98% de rendimiento) de un sólido amarillo correspondiente al N'-óxido de 4'-(4"-(4"-(metoxicarbonil)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

b) Preparación de la 4'-(4"-(4"-(metoxicarbonil)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina

10

15

20

25

A una disolución de N'-óxido de 4'-(4"-(4"-(metoxicarbonil)fenil)-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina preparado anteriormente (54,8 mg, 147 μmol, 1 eq.) en cloruro de metileno (6,0 ml) bajo una atmósfera de argón, se le añade tricloruro de fósforo (80,0 μl, 126,0 mg, 916 μmol, 6,2 eq.) a 0°C. Se lleva la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas, después se vierte en 5 ml de hielo y se neutraliza con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 38,5%. Se extrae la fase acuosa varias veces con cloruro de metileno (3*5 ml). A continuación se combinan las fases orgánicas y se lavan con agua, después se secan con sulfato de sodio, se filtran y se concentran. Se purifica el residuo mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice (CH₂Cl₂/metanol, 97/3), para dar 34,0 mg (es decir, el 65% de rendimiento) de un polvo ligeramente amarillo correspondiente a la 4'-(4"-(4"-(metoxicarbonil)fenil-1H-1",2",3"-triazol-1"-il)-2,2'-bipiridina de la siguiente fórmula:

Se preparó un complejo de coordinación de la siguiente fórmula:

a partir del compuesto sintetizado anteriormente y de compuestos de bipiridina.

A continuación se ancló este complejo sobre un sustrato de dióxido de titanio TiO2 mediante el grupo éster -CO2CH3. Se obtuvo el espectro de emisión del complejo así anclado y muestra un pico de emisión máxima hacia 640 nm.

Por tanto, puede deducirse que el grupo triazol permite una transferencia de electrones del cromóforo que comprende rutenio hacia el sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto que responde a la siguiente fórmula (I):

A-T-Z (I)

5

en la que:

*A es un grupo adecuado para complejar al menos un elemento metálico, que es un grupo bipiridina, respondiendo el grupo bipiridina a la siguiente fórmula:

10

indicando el enlace situado en el centro del enlace carbono-carbono que la unión al grupo triazol puede realizarse por uno cualquiera de los átomos de carbono constitutivos del ciclo bipiridina;

15

*T es un grupo triazol directamente unido al grupo A, respondiendo dicho grupo T a la siguiente fórmula:

indicando el enlace que corta el doble enlace carbono-carbono que el grupo triazol está unido al grupo A o el grupo Z mediante uno de los átomos de carbono constitutivos de este doble enlace mientras que el enlace unido al átomo de nitrógeno indica que el triazol está unido al otro grupo (A o Z) por medio de este átomo de nitrógeno;

*Z es un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo de fórmula -NR 1 R 2 , un grupo de fórmula -SR 1 , un grupo de fórmula -S(=O) $_2$ (OR 1), un grupo de fórmula -O-S(=O) $_2$ (R 1), un grupo de fórmula -S(=O)(OR 1), un grupo de fórmula -S(=O)(R 1), un grupo de fórmula -PR 1 R 2 , un grupo de fórmula -P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-P(=O)(OR 1)(OR 2), un grupo de fórmula -O-R 1 0 un grupo de fórmula -CO-R 1 0, representando R 1 1 y R 2 1 independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo, estando dichos grupos alquilo o arilo eventualmente sustituidos.

2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que el grupo Z es un grupo arilo eventualmente sustituido.

3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que el grupo arilo está sustituido con al menos un grupo -NR¹R², al menos un grupo -CO₂R¹, siendo R¹ y R² tal como se definieron en la reivindicación 1 y/o al menos un átomo de halógeno.

4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que responde a la siguiente fórmula (II):

40 (II)

representando X un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo - NR^1R^2 o un grupo - CO_2R^1 , respondiendo R^1 y R^2 a la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1.

- 5. Compuesto según la reivindicación 4, en el que X es un átomo de hidrógeno.
- 6. Compuesto según la reivindicación 4, en el que X es un grupo -N(CH₃)₂.
- 7. Compuesto según la reivindicación 4, en el que X es un compuesto de fórmula -CO₂CH₃.
- 10 8. Compuesto según la reivindicación 4, en el que X es un átomo de flúor.
 - 9. Complejo de coordinación de al menos un elemento metálico con al menos un compuesto tal como se definió según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15 10. Complejo de coordinación según la reivindicación 9, en el que el elemento metálico se elige de los metales de transición, los elementos lantánidos, los elementos actínidos, los elementos AI, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.
 - 11. Complejo de coordinación según la reivindicación 9 ó 10, en el que el elemento metálico es un metal de transición.
 - 12. Complejo de coordinación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el elemento metálico es rutenio.
- 13. Complejo de coordinación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, que comprende además un compuesto ligando elegido de la bipiridina, la piridina.
 - 14. Complejo de coordinación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que responde a la siguiente fórmula (III):

(III)

siendo X tal como se definió en la reivindicación 4 y siendo M un elemento metálico.

5